

- GUND, P. & SHEN, T. Y. (1977). *J. Med. Chem.* **20**(9), 1146–1152.  
 KISTENMACHER, T. J. & MARSH, R. E. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1340–1345.  
 MAGOUS, R., BALL, J. P., GIRARD, R. P., RECHENCQ, E. & ROSSI, J. C. (1985). *Mol. Pharmacol.* **29**, 39–44.  
 MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO*. Programme pour le dessin des structures moléculaires et cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.  
 SHEN, T. Y. (1980). *Burger's Medicinal Chemistry*, Livraison III, édité par M. E. WOLFF, pp. 1218, 1230.  
 STEWART, J. M., MACHIN, P. A., AMMON, H. L., DICKINSON, C., HECK, H. & FLACK, H. (1976). Le système *XRAY76*. Tech. Rap. TR-446. Computer Science Center, Univ. de Maryland, College Park, Maryland, EU.

*Acta Cryst.* (1990). **C46**, 1038–1040

## Harnstoffkomplexe mit Dicarbonsäuren. 1. Mitteilung: Die Struktur von Bernsteinsäure–Harnstoff

VON HELMUT WIEDENFELD

*Pharmazeutisches Institut der Universität, An der Immenburg 4, D-5300 Bonn–Endenich, Bundesrepublik Deutschland*

UND FALK KNOCH

*Anorganische Chemie II der Universität Erlangen–Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 7. Juni 1989; angenommen am 30. August 1989)

**Abstract.** Succinic acid–urea (1/2),  $C_4H_6O_4 \cdot 2CH_4N_2O$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $M_r = 238.2$ ,  $a = 5.637$  (2),  $b = 8.243$  (4),  $c = 12.262$  (6) Å,  $\beta = 96.75$  (4)°,  $V = 565$  (1) Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.41$ ,  $D_m = 1.40$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 2$  (4/2),  $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.08$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 252$ , room temperature. 695 observed reflexions were used to solve the structure and refine it to an  $R$  of 0.0649. The structure is held together by hydrogen bonds, N–H...O 2.06 to 2.59 Å and O–H...O 1.57 Å.

**Einleitung.** Schwerlösliche Verbindungen geeigneter Struktur können durch Komplexbildung mit hydrophilen Komplexbildnern wie Harnstoff in eine für pharmazeutische Zwecke befriedigende Wasserlöslichkeit überführt werden, wie am Beispiel des Theophyllin–Harnstoff Komplexes gezeigt werden konnte (Wiedenfeld & Knoch, 1986). Im Zuge zu Untersuchungen dieser lösungsverbessernden Eigenschaften wurde die Reaktion von Harnstoff mit solchen Verbindungen betrachtet, die ein oder mehrere Carboxylfunktionen aufweisen. Modellverbindungen hierfür sind Harnstoff–Komplexe mit Dicarbonsäuren.

Die Existenz dieser Addukte wurde bereits mehrfach erwähnt (Radell, Brodman & Domanski, 1967; Molodkin, Ellert, Ivanova & Skotnikova, 1967; Simons, 1970). Die Kristallstrukturen von Oxalsäure–Harnstoff 1/2 und 1/1 wurden bereits beschrieben (Harkema, Bats, Weyenberg & Feil, 1972; Harkema & Ter Brake, 1979).

Im vorliegenden Fall wird der Komplex Bernsteinsäure–Harnstoff 1/2 (1) vorgestellt. Die spektroskopischen Untersuchungen machen zwar einen H–Brückenkomplex wahrscheinlich, der genaue Aufbau (insbesondere der Sekundärstruktur) läßt sich jedoch nur durch Röntgenstrukturanalyse klären. Dieser Molekülkomplex kommt durch verschieden lange N–H...O- und eine O–H...O-Brücke zustande. Hierdurch resultiert – wie beim bereits erwähnten Theophyllin–Harnstoff Komplex – eine schraubenartige Sekundärstruktur, wobei die Schrauben mehrfach quervernetzt sind.

**Experimentelles.** (1) läßt sich darstellen, indem bei 303 K 500 mg Bernsteinsäure zu einer ethanolischen Harnstofflösung (10 g/20 ml) unter Rühren gegeben werden. Beim allmählichem schrittweisem Abkühlen lassen sich nach vier Tagen geeignete Kristalle (farblose Plättchen) erhalten. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode in  $CCl_4$ /Petrolether bestimmt. Unter  $Mo K\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) wurden die Intensitäten an einem Einkristall ( $0.5 \times 0.2 \times 0.05$  mm) auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet *R3m/V*; Meßprogramm *P3*) gemessen. Die Gitterkonstanten wurden mit 16 verfeinerten Reflexen im Bereich  $6 < \theta < 12^\circ$  ermittelt. Im Bereich  $3 < 2\theta < 52^\circ$  wurden im  $\omega$ -Scan Verfahren 1934 Reflexe erhalten, aus denen ein asymmetrischer Datensatz von 1104 unabhängigen Reflexen resultierte, von denen 695 [ $|F| \geq 6\sigma(F)$ ] ‘beobachtet’ waren (erforderlich machte diesen

Tabelle 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-5}$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U/U<sub>äq</sub></i>
C1	2691 (11)	1365 (7)	4792 (4)	36 (2)*
C2	943 (11)	426 (8)	5390 (4)	36 (2)*
C5	7609 (12)	802 (7)	8668 (4)	41 (2)*
O1	4331 (8)	2106 (5)	5447 (3)	49 (2)*
O2	2621 (7)	1419 (5)	3788 (3)	46 (1)*
O5	7534 (7)	1310 (5)	9640 (3)	48 (2)*
N1	5894 (12)	1249 (8)	7879 (4)	72 (3)*
N2	9346 (10)	-155 (6)	8440 (3)	43 (2)*
H2A	429	1254	5859	87 (9)
H2B	1643	-454	5829	87 (9)
HO1	5500	2614	5050	87 (9)
HN1A	5184	2309	7832	87 (9)
HN1B	6142	887	7157	87 (9)
HN2A	9108	-593	7710	87 (9)
HN2B	10523	691	8473	87 (9)

\* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

hohen  $|F|$ -Wert eine nicht optimale Kristallqualität, was großen Reflexuntergrund zur Folge hatte). Es wurde ein variabler Scan mit einer Rate von  $3\text{--}15^\circ \text{min}^{-1}$  benutzt; keine Absorptionskorrektur;  $hkl_{\text{max}} = 6/10/14$ . Die Standardreflexe waren:  $hkl \text{ } 102; \bar{2}12; \bar{1}2\bar{1}$  mit einer Intensitätsvariation von  $0.9268 \text{ min. und } 1.0275 \text{ max.}$  (Korrektur vom Programm).  $R_{\text{int}} = 0.0221$ . Die Struktur wurde durch Direkte Methoden mit dem *SHELXTL-PLUS*-Programm (Sheldrick, 1987) gelöst. Verfeinerung auf *F*. Die Wasserstoffatomlagen wurden durch Differenzfouriersynthese gefunden, für ideale Geometrie berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentralatom gedreht, wobei mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert wurde. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Der  $(\Delta\sigma)_{\text{max}}$ -Wert im letzten Verfeinerungszyklus betrug  $0.032$ . Es wurden Streufaktoren für ungeladene Atome verwendet (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1983). Der letztlich beobachtete *R*-Wert konvergierte gegen  $0.065$  ( $wR$ :  $0.054$ ;  $w = 1/\sigma^2$ ; 86 verfeinerte Parameter;  $S = 4.8722$ ).

**Diskussion.** Die Atomparameter sind in Tabelle 1 wiedergegeben.\* Fig. 1 gibt den Inhalt der Elementarzelle und Fig. 2 ein Komplexmolekül als *ORTEP*-Plot (Johnson, 1976) wieder [Das Komplexmolekül liegt auf einem kristallographischen Symmetriezentrum (*i*) zwischen C2 und C3; die Atomlagen für C3, C4 und C6, O3, O4 und O6, N3 und N4 einschließlich die der dazugehörigen Wasserstoffatome wurden aus den entsprechenden symmetrie-

äquivalenten Lagen von C1, C2 und C5, O1, O2 und O5 sowie N1 und N2 deren Wasserstoffatome erhalten].

Die Komplexstruktur kommt durch verschiedenen lange Wasserstoffbrücken zustande [Tabelle 2: Translation des Ausgangsatoms:  $0/0/0$ ; Symmetrieeoperationen: (1)  $x/y/z$ , (2)  $-x/-y/-z$ , (3)  $-x/0.5 + y/0.5 - z$ , (4)  $x/0.5 - y/0.5 + z$ ]. Hieraus resultiert als Sekundärstruktur für das Addukt eine schraubige

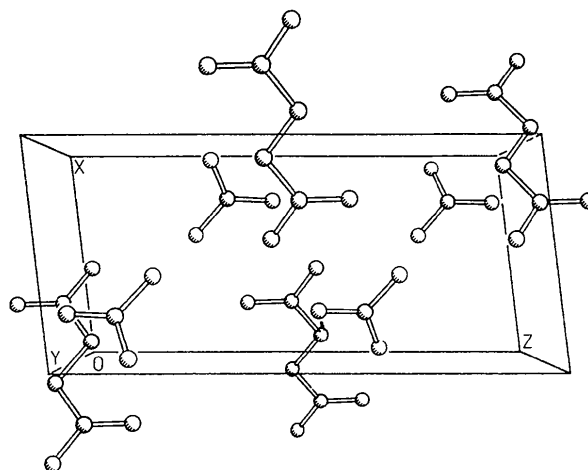


Fig. 1. Der Inhalt der Elementarzelle.

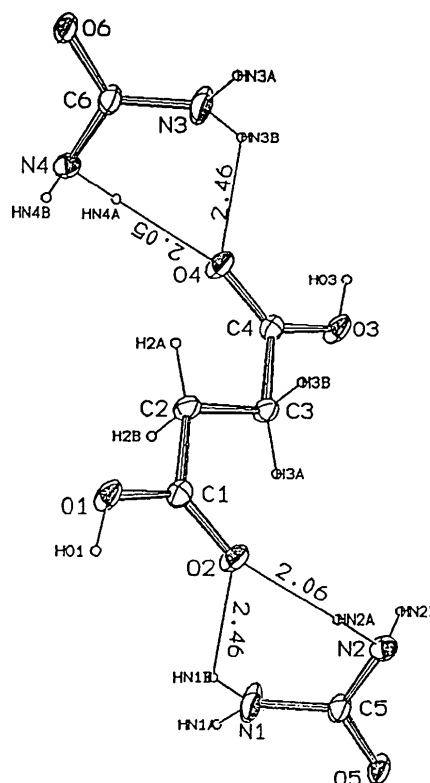


Fig. 2. Das Komplexmolekül als *ORTEP* (Johnson, 1976).

\* Die Liste der Strukturkoordinaten, der anisotropen Temperaturfaktoren, die Bindungslängen und die Bindungswinkel sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52600: 6 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 2. Wasserstoffbrücken

	Zu	Transl.	Symm.	Länge (Å)	Winkel (°)
O1	HN3B	1/0/0	1	2.53	117.3
O2	HN2A	0/0/0	1	2.06	178.6
O2	HN1A	1/0/0	3	2.17	141.9
O2	HN1B	0/0/0	1	2.46	132.9
O5	HO1	1/-1/0	3	1.57	178.2
O5	HN4B	0/0/1	2	2.48	64.5
O5	HN3A	0/0/1	2	2.59	60.0

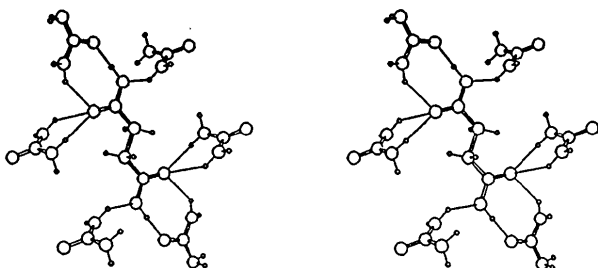


Fig. 3. Ausschnitt der Struktur als stereoskopische Abbildung (Hundt, 1987).

Anordnung, die sich durch mehrfache Quervernetzung auszeichnet. Einen Ausschnitt dieser Struktur ist in Fig. 3 als stereoskopische Abbildung (Hundt, 1987) wiedergegeben. Die Bernsteinsäure selber liegt in der erwarteten planaren Anordnung vor (Torsionswinkel alle *ca* 180°). Die Sekundärstruktur des Komplexes unterscheidet sich von den erwähnten Oxalsäure-Harnstoff Komplexen dadurch, daß in den letztgenannten Fällen kein schraubiger sondern schichtartiger Aufbau resultiert. Der Typ der H-

Brücken ist jedoch in allen Fällen gleich, wobei solche von den NH-Atomen zu den Sauerstoffatomen der Säure sowie eine, die vom Carboxylproton zur C=O-Funktion des Harnstoffes reicht, anzutreffen sind. Im vorliegenden Fall liegen die Brückenlängen für die N—H...O-Brücken im Normalbereich (2.06–2.59 Å), während sich die O—H...O-Brücke durch einen extrem kurzen Abstand (1.57 Å), was eine sehr hohe Bindungsstabilität zur Folge hat, auszeichnet. Diese Stabilität dieser H-Brücke wird ebenfalls durch die stereochemische Anordnung unterstützt, da diese Brücke die energetisch günstige (stabilste) planare Anordnung (O—H...O-Winkel 178.2°) einnimmt.

## Literatur

- HARKEMA, S., BATS, J. W., WEYENBERG, A. M. & FEIL, D. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1646–1648.  
 HARKEMA, S. & TER BRAKE, J. H. M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1011–1013.  
 HUNDT, R. (1987). *KPLOT*. Univ. Bonn, Bundesrepublik Deutschland.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1983). Bd. A. Dordrecht: Reidel.  
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.  
 MOLODKIN, A. K., ELLERT, G. V., IVANOVA, O. M. & SKOTNIKOVA, G. A. (1967). *Russ. J. Inorg. Chem.* 12, 499.  
 RADELL, J., BRODMAN, B. W. & DOMANSKI, J. J. JR (1967). *J. Phys. Chem.* 71, 1596.  
 SHELDRIK, G. M. (1987). *SHELXTL-PLUS Users Manual*. Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin, VStA.  
 SIEMONS, J.-L. (1970). *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 271, 565.  
 WIEDENFELD, H. & KNOCH, F. (1986). *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, 319, 654.

*Acta Cryst.* (1990). C46, 1040–1043

Structure of (*E,E*)-Bis(benzylidene)-*N*-phenylsuccinimide

BY P. ADRIAAN DAVIDSE AND JAN L. M. DILLEN\*

*Department of Chemistry, University of Pretoria, Pretoria 0002, South Africa*

(Received 19 June 1989; accepted 23 August 1989)

**Abstract.** C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>, *M*<sub>r</sub> = 351.4, monoclinic, *C*2/*c*, *a* = 16.047 (1), *b* = 14.470 (2), *c* = 9.046 (3) Å, β = 121.48 (1)°, *V* = 1791.4 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D*<sub>x</sub> = 1.3 g cm<sup>-3</sup>, λ(Mo Kα) = 0.71093 Å, μ = 0.5 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 736, *T* = 298 K, *R* = 0.053 for 2098 observed reflections. The dihedral angle between the *N*-phenyl ring and the plane of the succinimide ring is 44.5°. To relieve some of the steric strain imposed on the *E,E* configuration due to the eclipsing of the aryl rings, the exocyclic angles C(3')—C(3)—C(5) and C(3)—

C(5)—C(6) are increased to 136.1 and 129.7°, respectively. The aryl rings C(6) to C(11) and C(6') to C(11') have their plane normals inclined at an angle of 35°.

**Introduction.** The title compound 1(*a*) was synthesized as described by Crescente, Heller & Oliver (1979) and is of interest to us in our study of photochromic organic compounds. 1(*a*) undergoes photochemical *cis*–*trans* isomerization, thermal disrotatory and photochemical conrotatory ring-closure reactions to yield coloured 1,8a-dihydronaphthalene

\* To whom correspondence should be addressed.