

Table 7. Comparison of the structures of CULT, CUTY, CUGLT and CUGT

	CULT		CUTY		CUGLT		CUGT
			A	B	A	B	
Cu-C distances less than 3.4 Å	-	-	3.04 Å	3.11	3.34 Å	3.27	3.10 Å 3.20
Average deviation of four atoms from l.s. plane through the basal plane	0.017 Å		0.098 Å		0.155	0.125	0.086
X ₁ angle	50.7°	295.2°	52.5°		54°	59°	
X ₂ angle	80/261	99/278	99/274		90/281	84/274	

References

- AHMED, F. R. (1966). *SFLS* program, NCR-10, National Research Council, Ottawa.
- BLOUNT, J. R., FRASER, K. A., FREEMAN, H. C., SZYMANSKI, J. T. & WANG, C.-H. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 396-405.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.
- FRANKS, W. A. & VAN DER HELM, D. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1299-1310.
- FREEMAN, H. C. (1967). *Advanc. Protein Chem.* **22**, 257-424.
- FREEMAN, H. C. & SZYMANSKI, J. T. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 406-417.
- HURSTHOUSE, M. B., JAYAWEERA, S. A. A., MILBURN, G. H. W. & QUICK, A. (1971). *J. Chem. Soc. (D)*, pp. 207-208.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202, 214. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- MILBURN, G. H. W. (1971). Personal communication.
- PATTERSON, A. L. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1255-1256.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- STRANDBERG, B., LINDQVIST, I., & ROSENSTEIN, R. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 266-289.
- VAN DER HELM, D. & TATSCH, C. E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2307-2312.

Acta Cryst. (1975). B31, 1018

Structure Cristalline et Moléculaire de l'Acide 3R-(1'S-Aminocarboxyméthyl) Pyrrolidone-2 5S-Carboxylique C₇H₁₀N₂O₅

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie - Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET A. WELTER

Laboratoire de Chimie Organique - Institut Walter Spring, quai Roosevelt 1b, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 9 septembre 1974, accepté le 9 octobre 1974)

The crystal and molecular structure of 3R-(1'S-aminocarboxyméthyl)-2-pyrrolidone-5S-carboxylic acid, C₇H₁₀N₂O₅, has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The crystals are orthorhombic *P*2₁2₁2₁, with unit-cell dimensions *a* = 15.301, *b* = 5.326 and *c* = 10.045 Å; *Z* = 4. The structure was solved by direct methods. The positions of all atoms, including hydrogen, have been refined with anisotropic temperature factors for carbon, oxygen and nitrogen. The final *R* value is 0.044 for 816 observed reflexions. All bond distances and angles are in good agreement with expected values. Cohesion of the crystal is the result of many short (ionic and van der Waals) interactions.

Introduction

Lors de l'étude des acides aminés libres d'une légumineuse: *Pentaclethra macrophylla*, un nouvel acide aminé a été isolé et identifié par méthodes chimiques et physiques comme étant l'acide 3R-(1'S-aminocarboxyméthyl) pyrrolidone-2 5S-carboxylique (Fig. 1) (Welter, Jadot, Dardenne, Marlier & Casimir, 1975). Sa conformation en solution et sa configuration ab-

solue la plus probable ont été établies par spectrographie r.m.n. et courbes d.r.o. et d.c. Les deux substituants occupent les positions *cis* pseudoéquatoriales sur le cycle lactame prenant une conformation enveloppe analogue à la forme C₅ du cyclopentane. En vue de comparer les conformations de cet acide aminé en solution (Welter & Marlier, 1974) et à l'état cristallin, l'étude par diffraction des rayons X de ce composé a été entreprise.

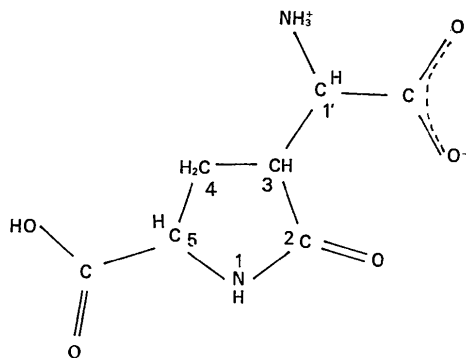


Fig. 1. L'acide aminé $C_7H_{10}N_2O_5$, avec la numérotation de la nomenclature chimique.

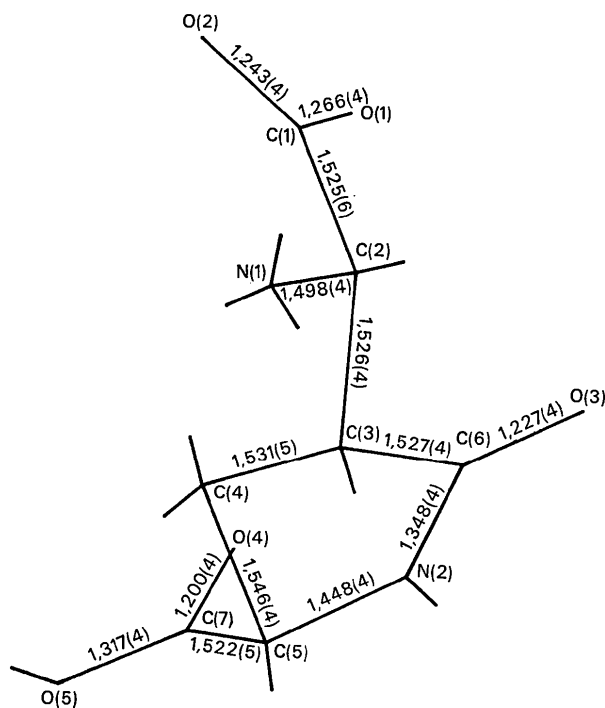


Fig. 2. Longueurs des liaisons intramoléculaires.

Données expérimentales

L'échantillon cristallin utilisé pour les mesures a été obtenu au laboratoire de chimie organique du Professeur Jadot (Université de Liège), par évaporation lente d'une solution du composé dans l'eau.

Les données cristallographiques sont dans le Tableau 1. Les intensités de 867 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre Hilger-Watts à quatre cercles, parmi celles-ci, 43 étaient considérées comme inobservées ($I < 2\sigma$). Les valeurs des intensités ont été corrigées des facteurs de polarisation et de Lorentz; il n'y a pas eu de correction d'absorption. Les dimensions de l'échantillon utilisé pour les mesures étaient les suivantes: $0,25 \times 0,25 \times 0,2$ mm.

Tableau 1. Données cristallographiques

$C_7H_{10}N_2O_5$	$V = 818,598 \text{ \AA}^3$
Orthorhombique	$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$
$P2_12_12_1$	$D_m = 1,562 \text{ g cm}^{-3}$
$a = 15,301 (3) \text{ \AA}$	$D_x = 1,630 \text{ g cm}^{-3}$
$b = 5,326 (2)$	$F(000) = 424$
$c = 10,045 (3)$	$\mu = 12,24$
$Z = 4$	Masse moléculaire 808,68

Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue par méthode directe au moyen du programme *MULTAN* (Declercq, Germain, Main & Woolfson, 1973; Koch, 1974). La bonne solution, parmi les 32 affinées par la formule de la tangente, correspondait à la valeur maxima du critère de confiance COMBINED FOM [défini par exemple dans: Dideberg, Dupont & Campsteyn (1974)]. La synthèse de Fourier calculée pour les 317 facteurs de structure normalisés $E_H > 1,0$ a fait apparaître les 14 atomes non hydrogène. Le facteur R correspondant était égal à 24,9%. Les positions de ces atomes ainsi que leurs facteurs de température isotrope ont été affinés jusqu'à une valeur de R égale à 10,5%. Les paramètres des atomes H obtenus par synthèse ($F_o - F_c$) ainsi que les facteurs de température anisotrope des atomes non hydrogène ont alors été introduits dans le processus d'affinement.

Tableau 2. Coordonnées et paramètres d'agitation thermique des atomes non-hydrogène ($\times 10^4$)

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
C(1)	2221 (2)	-2250 (6)	4576 (3)	10 (1)	159 (11)	34 (3)	1 (10)	-11 (3)	21 (6)
C(2)	1889 (2)	-1114 (6)	5874 (3)	12 (1)	105 (9)	26 (3)	7 (10)	-4 (3)	-17 (6)
C(3)	896 (2)	-908 (6)	5952 (3)	11 (1)	122 (9)	28 (3)	-16 (11)	-1 (3)	-7 (6)
C(4)	404 (2)	48 (6)	4724 (4)	14 (1)	119 (10)	40 (3)	29 (11)	-7 (3)	-1 (6)
C(5)	-507 (2)	-1146 (6)	4922 (3)	11 (1)	122 (10)	39 (3)	-14 (10)	2 (3)	11 (6)
C(6)	468 (2)	-3440 (6)	6242 (3)	15 (1)	133 (10)	29 (3)	11 (10)	12 (3)	0 (6)
C(7)	-982 (2)	-1624 (6)	3615 (3)	11 (1)	153 (10)	38 (3)	1 (10)	8 (3)	14 (6)
N(1)	2281 (2)	1429 (5)	6100 (3)	14 (1)	116 (9)	41 (3)	-18 (9)	-4 (3)	-16 (6)
N(2)	-306 (2)	-3476 (5)	5599 (3)	15 (1)	144 (8)	35 (3)	42 (9)	-2 (3)	-23 (5)
O(1)	1911 (2)	-4394 (5)	4307 (3)	27 (1)	151 (8)	42 (2)	-44 (8)	-8 (3)	3 (5)
O(2)	2753 (2)	-1044 (5)	3894 (2)	19 (1)	238 (9)	36 (2)	6 (9)	12 (2)	-14 (5)
O(3)	756 (2)	-5094 (5)	6970 (3)	21 (1)	188 (8)	46 (3)	76 (8)	-2 (2)	-1 (6)
O(4)	-1178 (2)	-3672 (5)	3215 (3)	26 (1)	198 (9)	42 (3)	-9 (8)	-8 (3)	-45 (6)
O(5)	-1175 (2)	505 (5)	3016 (3)	44 (1)	170 (9)	63 (3)	-17 (9)	-56 (3)	42 (6)

Après quelques cycles, la valeur finale du facteur R calculée pour 816 réflexions observées était égale à 0,044.* Les facteurs de structure ont été pondérés dans les derniers cycles au moyen du schéma de Cruickshank (1960). L'affinement a été réalisé avec l'approximation des blocs diagonaux (9×9 et 4×4 pour les atomes H) au moyen du programme d'Ahmed (1966). Les facteurs de diffusion sont ceux calculés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

Description de la structure

Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique des atomes non-hydrogène sont donnés dans les Tableaux 2 et 3. Les distances et les angles des liaisons intramoléculaires sont reprises sur les Figs. 2 et 3. Par commodité, on a donné aux atomes une numérotation différente de celle correspondant à la nomenclature chimique. La Fig. 4 montre la configuration de la molécule (programme ORTEP: Johnson, 1965). Le groupement $\text{CNH}_3^+\text{COO}^-$ a une conformation quasi-plane (Tableaux 4, 5 et 6): l'angle de torsion $\text{N}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(1)\text{-O}(2)$ est égal à $+0,7^\circ$; elle est fort semblable à celle observée dans tous les acides aminés, comme par exemple le L-(-)-serine (Benedetti, Pedone & Sirigu, 1972) où on a C-NH_3 : 1,490 (5), C-O : 1,258 (5) et 1,235 (5) Å respectivement.

Tableau 3. Coordonnées des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$)

	x	y	z
H(2)	210 (2)	-222 (6)	657 (4)
H(3)	73 (3)	13 (10)	696 (4)
H(41)	68 (2)	-57 (7)	383 (4)
H(42)	34 (2)	192 (8)	475 (4)
H(5)	-87 (2)	-23 (7)	557 (4)
H(11)	203 (2)	251 (7)	562 (4)
H(12)	288 (2)	121 (8)	614 (4)
H(13)	216 (3)	196 (10)	711 (6)
H(21)	-72 (3)	-439 (8)	596 (4)
H(50)	-146 (3)	31 (10)	217 (6)

Les valeurs des distances et des angles dans le groupement $\text{C}(5)(sp^3)\text{-C}(7)\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ est conforme aux valeurs

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30718: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

attendues. On trouve par exemple, pour l'ion acide tartrique $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)^-$ (van Bommel & Bijvoet, 1958), les distances et les angles suivants: $\text{C}=\text{O}$ 1,220 (3); C-OH 1,311 (3), C-COOH 1,524 (3) Å; $\text{O}=\text{C-OH}$ 124,3; C-C-OH 112,3 et C-C=O 123,3°. Dans notre cas cependant, il faut remarquer que la liaison double $\text{C}=\text{O}$ est plus courte que les valeurs rencontrées généralement dans les fonctions acide (*Molecular Structures and Dimensions*, 1972), laissant apparaître un certain caractère de conjugaison.

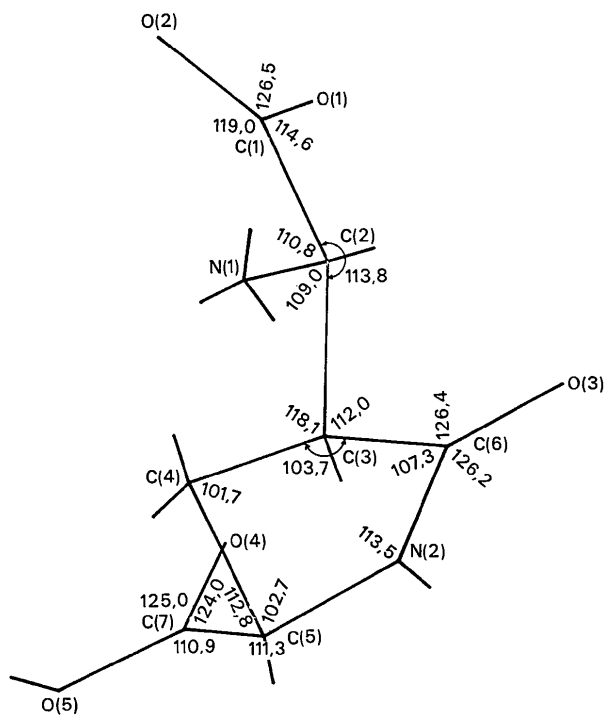


Fig. 3. Angles des liaisons intramoléculaires. Les déviations standard calculées sont égales à $0,3^\circ$.

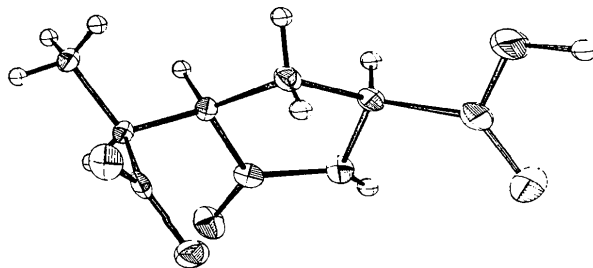


Fig. 4. Vue en perspective de la molécule.

Tableau 4. Equations de plans moyens

$lx + my + nz - p = 0$; x, y , et z sont exprimés en Å dans le système d'axes orthogonaux a, b et c .

Plan		l	m	n	p
1	C(3)C(6)N(2)C(5)O(3)	0,4347	-0,3942	-0,8097	-4,0648
2	C(3)C(4)C(5)	0,2945	-0,8065	-0,5127	-2,2714
3	C(3)C(6)N(2)C(5)	0,4282	-0,3679	-0,8254	-4,1791
4	N(1)C(2)C(1)O(1)O(2)	-0,7558	0,4267	-0,4967	-5,3616
5	C(5)C(7)O(4)O(5)	0,8727	-0,0450	-0,4862	-3,0502

Tableau 5. Angles de torsion

N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	+ 80,6°
N(1)-C(2)-C(3)-C(6)	- 159,0
N(1)-C(2)-C(1)-O(1)	- 179,2
N(1)-C(2)-C(1)-O(2)	+ 0,7
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	+ 154,6
C(2)-C(3)-C(6)-N(2)	- 146,4
C(2)-C(3)-C(6)-O(3)	- 36,4
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	+ 36,4
C(1)-C(2)-C(3)-C(6)	+ 76,7
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	- 55,9
O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	+ 124,0
C(3)-C(4)-C(5)-C(7)	- 151,7
C(3)-C(4)-C(5)-N(2)	- 31,7
C(6)-C(3)-C(4)-C(5)	+ 30,1
O(3)-C(6)-C(3)-C(4)	+ 164,8
O(3)-C(6)-N(2)-C(5)	+ 174,0
C(6)-N(2)-C(5)-C(4)	+ 22,8
C(6)-N(2)-C(5)-C(7)	+ 143,8
C(4)-C(5)-C(7)-O(4)	+ 116,4
C(4)-C(5)-C(7)-O(5)	- 66,1
C(5)-N(2)-C(6)-C(3)	- 3,3
N(2)-C(6)-C(3)-C(4)	- 17,9
N(2)-C(5)-C(7)-O(4)	+ 1,4
N(2)-C(5)-C(7)-O(5)	+ 179,0

Tableau 6. Ecart des atomes aux plans moyens
($\sigma \sim 0,003 \text{ \AA}$)

Les atomes marqués d'une astérisque font partie du plan calculé.

	1	3	4	5
C(1)			-0,001*	
C(2)	+0,777	+0,764	-0,006*	
C(3)	+0,010*	+0,009*		
C(4)	+0,481	+0,518		
C(5)	-0,035*	-0,010*		-0,003*
C(6)	+0,021*	-0,016*		
C(7)	+0,812	+0,857		+0,012*
N(1)			+0,005*	
N(2)	+0,037*	+0,017*		
O(1)			+0,004*	
O(2)			-0,002*	
O(3)	-0,032*	-0,107		
O(4)				-0,005*
O(5)				-0,004*

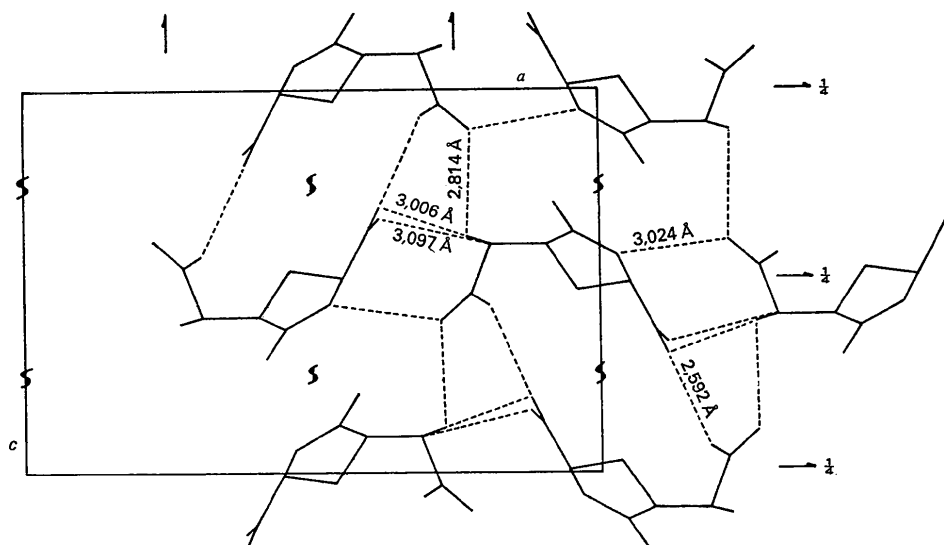


Fig. 5. Projection (010) de la structure.

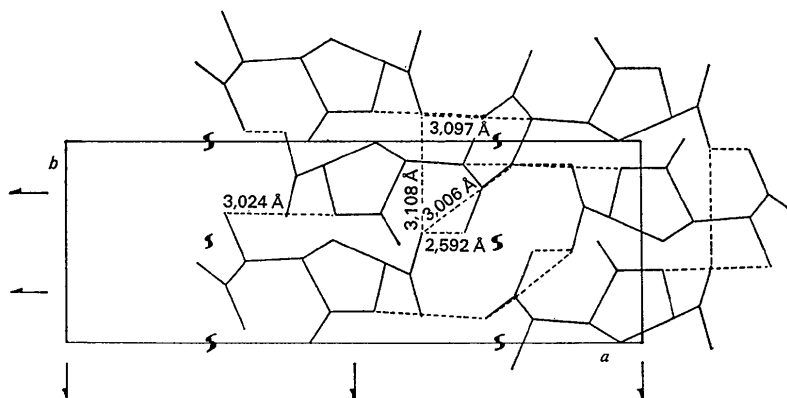


Fig. 6. Projection (001) de la structure.

Le cycle lactame n'est pas plan, comme le montre par exemple le Tableau 5. L'angle de torsion C(3)-C(6)-N(2)-C(5) est égal à $-3,3^\circ$; ces quatre atomes sont donc pratiquement dans un même plan. L'angle entre ce plan et le plan C(3)-C(4)-C(5) est égal à $32,3^\circ$. Les distances au plan moyen C(3)-C(6)-N(2)-C(5) sont respectivement pour C(4) $+0,518$, pour C(2) $+0,764$ et pour C(7) $+0,857$ Å.

La configuration (quasi-plane) du groupe amide C(5)-N(2)-C(6) est comparable à celle observée pour le groupe lactone (Mathieson, 1963); la liaison x , C(6)-N(2) $1,348$ Å y est également plus courte de $0,1$ Å que la liaison y , C(5)-N(2) $1,448$ Å (McConnell, Mathieson & Schoenborn, 1962).

Arrangement cristallin

Les Figs. 5 et 6 montrent l'arrangement des molécules dans la maille (projection 010 et 001, respectivement). Dans le Tableau 7, sont reprises les plus courtes distances intermoléculaires ($<3,5$ Å). On remarque que les contacts les plus courts font intervenir des atomes à caractère ionique: N(1) $^+$ -H(13) \cdots O(2) $^-$ $2,814$ Å ($146,2^\circ$); N(1) $^+$ -H(12) \cdots O(5) $3,006$ Å ($120,8^\circ$); N(2)-H(21) \cdots O(2) $^-$ $3,024$ Å ($133,5^\circ$) et O(1) $^-$ \cdots H(50)-O(5): $2,592$ Å ($167,9^\circ$). On observe également deux contacts de van der Waals très courts: O(4)-O(5) $3,108$ Å et C(2)-O(4) $3,097$ Å.

Tableau 7. Liaisons intermoléculaires ($<3,5$ Å)

Notations: exemple C(1)-C(7) $3/\bar{1}21$. C(1): position équivalente 1. C(7): position équivalente 3 transladée de:

	une maille	suivant $-x$,	
	deux mailles	suivant y ,	
	une maille	suivant z .	
1:	x, y, z	3:	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$
2:	$\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$	4:	$-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
C(1)-C(7)	$3/\bar{1}21$	$3,349$	(4) Å
C(1)-O(4)	$3/\bar{1}21$	$3,341$	(4)
C(1)-O(5)	$4/201$	$3,282$	(4)
C(2)-O(2)	$2/1\bar{2}\bar{1}$	$3,289$	(4)
C(2)-O(4)	$3/\bar{1}21$	$3,097$	(4)
C(4)-O(4)	$4/2\bar{1}\bar{1}$	$3,253$	(4)
C(5)-O(2)	$3/021$	$3,277$	(4)
C(7)-O(2)	$3/021$	$3,399$	(4)
N(1)-O(2)	$2/1\bar{2}\bar{1}$	$2,814$	(4)
N(1)-O(5)	$3/\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$3,006$	(4)
N(2)-O(2)	$3/021$	$3,024$	(3)
O(1)-O(5)	$4/201$	$2,592$	(3)
O(2)-O(4)	$3/\bar{1}21$	$3,336$	(3)
O(4)-O(5)	$1/010$	$3,108$	(4)

La structure de ce composé est donc fort compacte, ce qui est en accord avec sa densité élevée.

Conclusions

A l'état cristallin, l'acide aminé $C_7H_{10}N_2O_5$ prend une conformation du type 'enveloppe' quelque peu distordue, les substituants du cycle occupant les positions *cis* pseudoéquatoriales, tout comme en solution (Welter *et al.*, 1974; Welter & Marlier, 1974). La configuration décrite ici est celle de la forme $3R,1'S,5S$ reconnue comme la plus probable par les courbes d.r.o. et d.c. (Welter *et al.*, 1974).

Les auteurs tiennent à remercier MM les Professeurs H. Brasseur, J. Toussaint et J. Jadot pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, M. Vermeire pour l'étude préliminaire et la sélection de l'échantillon, ainsi que le Dr G.A. Dardenne, que a suggéré le travail d'isolement de cette nouvelle substance naturelle.

References

- AHMED, F. R. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System, National Research Council, Ottawa, Canada.
- BENEDETTI, E., PEDONE, C. & SIRIGU, A. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 35-37.
- BOMMEL, A. J. VAN & BIJVOET, J. M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 61-70.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1960). Dans *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Edité par R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- DECLERQ, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 231-234.
- DIDEBERG, O., DUPONT, L. & CAMPSTEYN, H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 702-710.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040-1044.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KOCH, M. H. J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 67-70.
- MATHIESON, A. McL. (1963). *Tetrahedron Lett.* pp. 81-84.
- McCONNELL, J. F., MATHIESON, A. McL. & SCHOENBORN, B. P. (1962). *Tetrahedron Lett.* pp. 445-448.
- Molecular Structures and Dimensions* (1972). A1. S1-S3, Edité par O. KENNARD, D. G. WATSON, F. H. ALLEN, N. W. ISAACS, W. D. S. MOTHERWELL, R. C. PETERSON, & W. G. TOWN. Utrecht; Oosthoek.
- WELTER, A., JADOT, J., DARDENNE, G., MARLIER, M. & CASIMIR, J. (1975). *Phytochemistry*, **14**, sous presse.
- WELTER, A. & MARLIER, M. (1974). *Bull. Soc. Chim. Belge*, en préparation.