

weaker than the Hg...O interactions as the methyl group bonded to Hg is bent away from the nitrate O atoms towards the second pyridyl ring, whereas if appreciable Hg...pyridyl interaction were present the opposite would be expected.

We thank the Commonwealth Development Bank for a postdoctoral fellowship (AM), the Australian Development Assistance Plan (NC) and the Australian Research Grants Committee for financial support.

References

- BARR, R. M., GOLDSTEIN, M., HAIRS, T. N. D., MCPARTLIN, M. & MARKWELL, A. J. (1974). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 221–223.
- BERTINO, R. J., DEACON, G. B. & MILLER, J. M. (1978). *Aust. J. Chem.* **31**. In the press.
- BLOW, D. M. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 168.
- BROWNLEE, R. T. C., CANTY, A. J. & MACKAY, M. F. (1977). Unpublished results.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CANTY, A. J., FYFE, M. & GATEHOUSE, B. M. (1978). *Inorg. Chem.* **17**. In the press.
- CANTY, A. J. & GATEHOUSE, B. M. (1976). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2018–2020.
- CANTY, A. J. & MARKER, A. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 425–430.
- CANTY, A. J., MARKER, A., BARRON, P. & HEALY, P. C. (1978). *J. Organomet. Chem.* **144**, 371–379.
- CANTY, A. J., MARKER, A. & GATEHOUSE, B. M. (1975). *J. Organomet. Chem.* **88**, C31–C34.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- GATEHOUSE, B. M. & MISKIN, B. K. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1311–1317.
- GRDENIĆ, D. (1965). *Q. Rev. Chem. Soc.* **19**, 303–328.
- HORNSTRA, J. & STUBBE, B. (1972). *PW 1100 Data Processing Program*. Philips Research Laboratories, Eindhoven, The Netherlands.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KIEFER, E. F., WATERS, W. L. & CARLSON, D. A. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5127–5131.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SENS, M. A., WILSON, N. K., ELLIS, P. D. & ODOM, J. D. (1975). *J. Magn. Reson.* **19**, 323–336.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SIELX 76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- WONG, Y. S., CARTY, A. J. & CHIEH, P. C. (1977a). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1157–1160.
- WONG, Y. S., CARTY, A. J. & CHIEH, C. (1977b). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1801–1808.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3233–3237

Structure Cristalline de l'Acide Ethanediyliidènetétrathiotétraacétique

PAR JOËL CANONNE, JEAN-CLAUDE BOIVIN, GUY NOWOGROCKI ET DANIEL THOMAS

Laboratoires de Physico-Chimie des Solutions et de Cristallographie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 40, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

(Reçu le 28 mars 1978, accepté le 30 mai 1978)

Ethanediyliidènetétrathiotétraacétique acid, $C_{10}H_{14}O_8S_4$, crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with one molecule in the unit cell of dimensions $a = 7.785$ (3), $b = 10.688$ (4), $c = 5.195$ (2) Å, $\alpha = 92.43$ (4), $\beta = 102.71$ (4), $\gamma = 114.52$ (4)°. The structure was solved by direct methods and refined by a full-matrix least-squares procedure to a final R value of 0.047 for 1815 observed reflexions. Each molecule is hydrogen-bonded to four neighbouring molecules, whose centres lie in $(\bar{1}11)$ planes, by single OH...O bonds to form three types of rings. One of these connects four carboxyl groups together to form a cyclic hydrogen-bonded planar system.

Introduction

Dans le cadre d'une étude générale des structures d'acides polythiopolycarboxyliques, nous avons établi celles des acides méthylènedithiodipropionique et

méthylènedithiodiacétique (Canonne, Boivin, Nowogrocki & Thomas, 1977, 1978). L'acide éthanediyliidènetétrathiotétraacétique (ETTA) est un tétraacide dont les constantes d'acidité sont très proches (Nowogrocki, Canonne & Wozniak, 1976). Il possède

deux groupements thioacétal et peut être considéré comme un octadentate potentiel pour la complexation de cations métalliques.

Partie expérimentale

L'acide ETTA, $(\text{CH}_2)(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H})_4$, est préparé par addition de deux moles d'acide mercaptoacétique sur le glyoxal en présence d'acide chlorhydrique concentré (Ritter & Lover, 1952). Le composé est cristallisé par évaporation lente, à 25°C, d'une solution aqueuse à 1 g dm^{-3} . Les cristaux se présentent généralement sous forme de très fines plaquettes. Un échantillon utilisable pour l'étude radiocristallographique a cependant pu être sélectionné.

L'analyse pondérale confirme la composition attendue: trouvée: C 30,7; H 3,6; O 32,7; S 33,1; calculée: C 30,8; H 3,6; O 32,8; S 32,8%. Les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle montrent que la fusion congruente se situe à 201°C, la décomposition intervenant dans l'état liquide à partir de 210°C.

Une étude photographique préliminaire a établi l'absence d'axes de symétrie, permettant de retenir une maille triclinique, les groupes spatiaux possible étant $P1$ ou $\bar{P}1$.

Les paramètres et les intensités ont été mesurés sur un diffractomètre Philips PW 1100 utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène, $\lambda = 0,71070 \text{ \AA}$ (monochromateur graphite).

Les données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1. Sur 3602 réflexions mesurées ($\theta < 40^\circ$), 1836 sont retenues, satisfaisant au test $I > 3\sigma(I)$. Les réflexions ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation. Nous n'avons pas jugé utile d'effectuer de corrections d'absorption, par suite des faibles dimensions du cristal retenu.

Détermination de la structure et affinement

L'utilisation du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) a permis de mener à bien la structure. Le résultat des tests statistiques de centrosymétrie indiquant une distribution acentrique, la

Tableau 1. *Données cristallographiques*

$a = 7,785 (3) \text{ \AA}$	Symétrie triclinique
$b = 10,688 (4)$	Groupe spatial $P1$
$c = 5,195 (2)$	$d_{\text{obs}} = 1,73 \text{ g cm}^{-3}$
$\alpha = 92,43 (4)^\circ$	$d_{\text{calc}} = 1,71$
$\beta = 102,71 (4)$	$Z = 1$
$\gamma = 114,52 (4)$	
$V = 379 \text{ \AA}^3$	

recherche initiale de la structure s'est effectuée dans l'hypothèse $P1$. A partir de 200 réflexions, de facteur de structure normalisé $|E| > 1,45$, et par génération de 1000 relations de phases, la solution retenue révèle dix pics électroniques qui sont attribués à S(1), S(2), S(1ⁱ), C(3), C(3ⁱ), S(2ⁱ), C(2), C(1), O(1), O(2), compte tenu des distances et angles calculés.

L'introduction des paramètres de ces atomes dans un affinement par matrice entière suivie d'une synthèse de Fourier différence, permet de localiser les autres atomes, hormis les hydrogènes.

L'examen des valeurs des paramètres atomiques des atomes d'une molécule semble indiquer la présence d'un centre de symétrie situé au milieu de la liaison C(3)–C(3ⁱ). Les paramètres de onze atomes d'une demi-molécule, recalculés dans l'hypothèse du groupe $\bar{P}1$, sont affinés en tenant compte d'une agitation thermique anisotrope des atomes. L'affinement converge à une valeur de $R_1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum F_o$ égale à 0,061 et de $R_2 = \{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}\} = 0,067$. Une synthèse de Fourier différence révèle alors les sept atomes d'hydrogène d'une demi-molécule. L'affinement de toutes les positions atomiques en considérant un facteur d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'hydrogène, conduit aux valeurs $R_1 = 0,047$ et $R_2 = 0,047$ après rejet de 21 réflexions.* Compte tenu des résultats de l'affinement le groupe $\bar{P}1$ est retenu. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont issus de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Des corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de soufre ($f' = 0,13$; $f'' = 0,16$) (Cromer, 1965). Les paramètres de position des atomes repérés sur la Fig. 1 sont répertoriés dans le Tableau 2.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique isotrope (pour les atomes d'hydrogène) et anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33713: 21 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

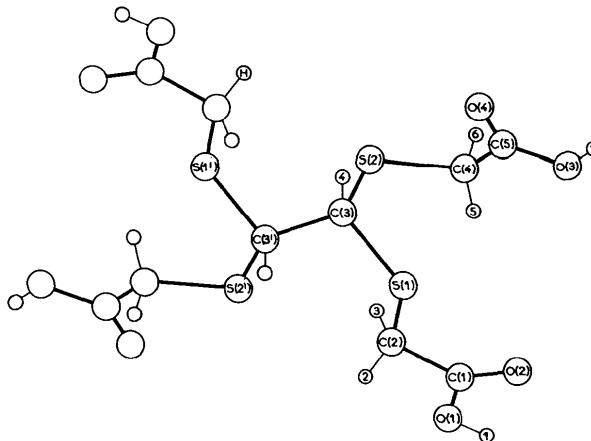


Fig. 1. Numérotation atomique.

Description de la structure

Une vue générale de la molécule est représentée sur la Fig. 2. Elle a été tracée à l'aide d'un programme dérivé de *ORTEP* (Johnson, 1965) adapté pour un ordinateur Hewlett-Packard 9825 A (Nowogrocki, 1976). Le Tableau 3 rassemble les valeurs des distances interatomiques et des angles de liaisons, non corrigées de l'agitation thermique.

Les deux groupements acétique présentent des caractéristiques remarquablement identiques, tant au niveau des distances interatomiques que des angles de liaisons (Tableau 3). Les liaisons C(1)–C(2) et C(4)–C(5) sont courtes, 1,50 Å de moyenne. La contraction de ces liaisons est provoquée par l'influence simultanée des groupes carboxylique et C–S adjacents. Ces influences ont déjà été constatées dans des

composés analogues (Canonne, Boivin, Nowogrocki & Thomas, 1977, 1978).

L'angle dièdre entre les plans moyens I et II (Tableau 4) des deux groupements acétique est de 8,8°.

Les distances S–S du groupement central s'établissent à 3,082 Å lorsque les deux atomes sont liés au même carbone et à 3,181 Å quand il s'agit des deux carbones adjacents. L'angle S(1)–C(3)–S(2) vaut 115,7°. Ces valeurs sont très comparables à celles calculées pour les acides méthylènedithiodipropionique (3,069 Å et 116,9°) et méthylènedithiodiacétique (3,062 Å et 117,5°) (Canonne, Boivin, Nowogrocki & Thomas, 1977, 1978).

Liaisons hydrogène

L'enchaînement moléculaire représenté sur la Fig. 3 met en évidence l'existence de deux types de liaisons hydrogène. Les premières relient les atomes du type O(1) et O(4ⁱⁱ) distants de 2,633 Å, les secondes les atomes du type O(2) et O(3ⁱⁱ) distants de 2,729 Å (Tableau 5).

L'arrangement moléculaire présente des caractéristiques très particulières. En effet, les liaisons hydrogène associant un groupement carboxylique à deux groupements voisins forment trois types de cycles intermoléculaires entre les molécules dont le centre appartient aux plans (111) (Fig. 3).

Tableau 2. Paramètres atomiques ($\times 10^5$, $\times 10^4$ pour H)

	x	y	z
O(1)	68185 (33)	20091 (22)	64073 (52)
O(2)	68977 (34)	33963 (23)	33154 (53)
O(3)	34008 (34)	53073 (23)	10613 (50)
O(4)	4762 (34)	37936 (24)	-13811 (51)
S(1)	29266 (11)	15290 (8)	-2835 (17)
S(2)	-890 (13)	16522 (8)	25715 (17)
C(1)	60738 (42)	23328 (29)	41356 (67)
C(2)	40777 (48)	11875 (32)	28418 (81)
C(3)	4172 (40)	7873 (27)	-1036 (58)
C(4)	17244 (52)	34359 (32)	30605 (68)
C(5)	17618 (44)	41612 (28)	6553 (63)
H(1)	7760 (66)	2619 (45)	7057 (130)
H(2)	4288 (61)	518 (43)	2422 (91)
H(3)	3171 (58)	1094 (41)	4058 (87)
H(4)	-276 (48)	989 (34)	-1807 (71)
H(5)	3022 (50)	3478 (35)	3854 (74)
H(6)	1335 (50)	3899 (34)	4131 (74)
H(7)	3401 (56)	5646 (39)	-129 (85)

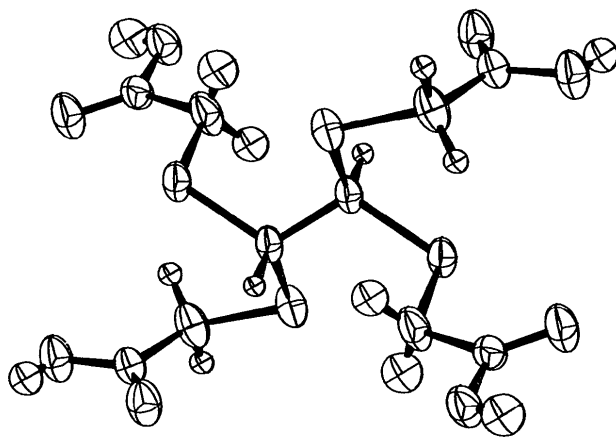


Fig. 2. Configuration spatiale d'une molécule. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés à un niveau de probabilité de 50%.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

C(1)–O(1)	1,322 (4)	O(1)–H(1)	0,74 (4)
C(1)–O(2)	1,200 (4)	C(2)–H(2)	0,83 (5)
C(1)–C(2)	1,502 (4)	C(2)–H(3)	1,02 (5)
C(2)–S(1)	1,804 (4)	C(3)–H(4)	1,01 (4)
S(1)–C(3)	1,804 (3)	C(4)–H(5)	0,98 (4)
C(3)–S(2)	1,837 (4)	C(4)–H(6)	0,91 (4)
S(2)–C(4)	1,805 (3)	O(3)–H(7)	0,73 (4)
C(4)–C(5)	1,498 (5)	C(3)–C(3 ⁱ)	1,550 (5)
C(5)–O(3)	1,317 (3)	S(1)–S(2)	3,082 (1)
C(5)–O(4)	1,203 (4)	S(1)–S(2 ⁱ)	3,181 (1)
O(1)–C(1)–O(2)	123,7 (6)	C(1)–C(2)–H(2)	104 (4)
O(1)–C(1)–C(2)	109,4 (4)	C(1)–C(2)–H(3)	109 (4)
O(2)–C(1)–C(2)	126,9 (6)	S(1)–C(2)–H(2)	105 (5)
C(1)–C(2)–S(1)	112,9 (3)	S(1)–C(2)–H(3)	106 (4)
C(2)–S(1)–C(3)	100,2 (3)	H(2)–C(2)–H(3)	119 (12)
S(1)–C(3)–C(3 ⁱ)	113,3 (4)	S(1)–C(3)–H(4)	103 (3)
S(1)–C(3)–S(2)	115,7 (3)	S(2)–C(3)–H(4)	105 (3)
S(2)–C(3)–C(3 ⁱ)	107,8 (4)	H(4)–C(3)–C(3 ⁱ)	113 (4)
C(3)–S(2)–C(4)	103,9 (3)	S(2)–C(4)–H(5)	109 (3)
S(2)–C(4)–C(5)	116,4 (4)	S(2)–C(4)–H(6)	104 (3)
C(4)–C(5)–O(4)	126,1 (7)	C(5)–C(4)–H(5)	110 (4)
C(4)–C(5)–O(3)	110,9 (5)	C(5)–C(4)–H(6)	104 (4)
O(3)–C(5)–O(4)	122,9 (5)	H(5)–C(4)–H(6)	114 (9)
C(1)–O(1)–H(1)	107 (6)	C(5)–O(3)–H(7)	110 (5)

Code de symétrie: (i) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$.

Tableau 4. Equations des plans moyens et distances (Å) des atomes au plan

X, Y, Z rapportés à des coordonnées orthogonales obtenues par la transformation:

$$\begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b \cos \gamma & c \cos \beta \\ 0 & b \sin \gamma & -c \sin \beta \cos \alpha^* \\ 0 & 0 & c \sin \beta \sin \alpha^* \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

Le code de symétrie est donné dans le Tableau 5. Les astérisques indiquent les atomes définissant le plan.

$$\text{Plan I: } -0,7866X + 0,3780Y + 0,4882Z + 0,7792 = 0$$

O(1)*	0,001	O(2)*	0,002
C(1)*	-0,005	C(2)*	0,001
H(1)	0,061	O(4 ⁱⁱ)	-0,284
O(3 ⁱⁱⁱ)	-0,224	H(7 ⁱⁱⁱ)	-0,103

$$\text{Plan II: } 0,7988X - 0,4730Y - 0,3694Z + 2,459 = 0$$

O(3)*	-0,003	O(4)*	-0,003
C(4)*	-0,002	C(5)*	0,008
H(7)	-0,008	O(2 ⁱⁱⁱ)	-0,193
O(1 ^{iv})	-0,295	H(1 ^{iv})	-0,362

$$\text{Plan III: } -0,7567X + 0,4329Y + 0,4898Z + 0,6217 = 0$$

O(1)*	0,039	O(1 ^v)*	-0,024
O(2)*	0,119	O(2 ^v)*	-0,103
C(1)*	0,044	C(1 ^v)*	-0,029
O(3 ⁱⁱⁱ)*	0,048	O(3 ⁱⁱⁱ)*	-0,032
O(4 ⁱⁱ)*	-0,104	O(4 ⁱⁱⁱ)*	0,119
C(5 ⁱⁱ)*	-0,025	C(5 ⁱⁱⁱ)*	-0,009
H(1)	0,141	H(1 ^v)	-0,125
H(7 ⁱⁱ)	-0,051	H(7 ⁱⁱⁱ)	0,067
C(2)	-0,033	C(2 ^v)	0,049
C(4 ⁱⁱ)	0,215	C(4 ⁱⁱⁱ)	-0,207

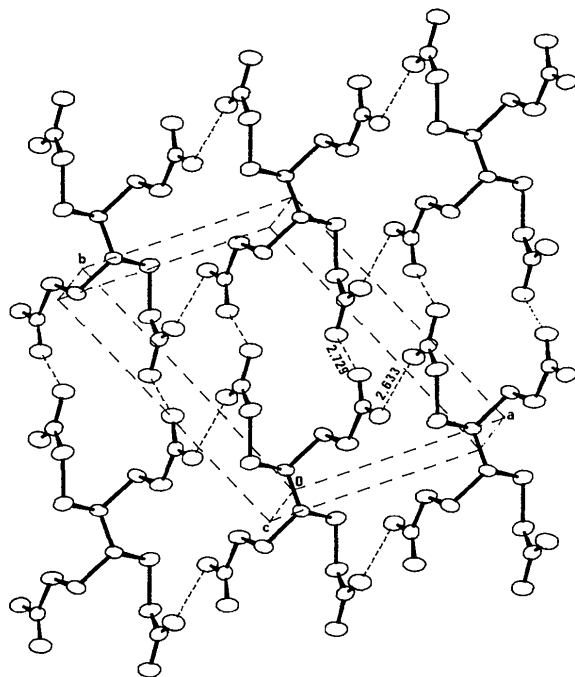


Fig. 3. Enchaînement moléculaire par liaisons hydrogène.

Tableau 5. Distances intermoléculaires (Å) et angles (°)

O(1)—O(4 ⁱⁱ)	2,633 (3)	O(1)—O(3 ⁱⁱⁱ)	4,936 (4)
O(2)—O(3 ⁱⁱⁱ)	2,729 (4)	O(2)—O(3 ^{iv})	3,276 (4)
O(2)—H(7 ⁱⁱⁱ)	2,00 (4)	O(1)—O(3 ^{vi})	3,189 (4)
O(4 ⁱⁱ)—H(1)	1,91 (4)	O(1)—H(1)—O(4 ⁱⁱ)	163 (1.9)
O(2)—O(4 ⁱⁱ)	3,328 (3)	O(3)—H(7)—O(2 ⁱⁱⁱ)	172 (5.2)
O(2)—O(4 ⁱⁱⁱ)	3,205 (3)	C(1)—O(1)—O(4 ⁱⁱ)	112,5 (3)
C(1)—C(5 ⁱⁱ)	4,534 (4)	C(5)—O(3)—O(2 ⁱⁱⁱ)	107,2 (3)
C(1)—C(5 ⁱⁱⁱ)	4,524 (4)	C(1)—O(2)—O(3 ⁱⁱⁱ)	141,7 (7)
O(1)—O(3 ⁱⁱⁱ)	4,833 (3)	C(5)—O(4)—O(1 ^{iv})	143,2 (6)

Code de symétrie

(i)	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(iv)	$x - 1, y, z - 1$
(ii)	$x + 1, y, z + 1$	(v)	$\bar{x} + 2, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$
(iii)	$\bar{x} + 1, \bar{y} + 1, \bar{z}$	(vi)	$\bar{x} + 1, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$

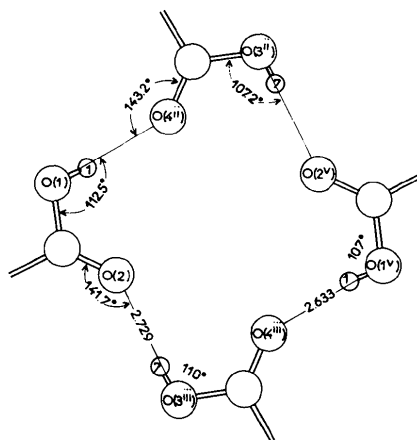


Fig. 4. Caractéristiques du cycle formé par liaisons hydrogène reliant quatre groupes carboxylique.

Le cycle le plus intéressant est celui formé par l'association de quatre groupements carboxyliques appartenant à quatre molécules différentes. Les distances et les angles des liaisons intermoléculaires sont répertoriés dans le Tableau 5.

L'équation du plan moyen (III) de ces groupements et les distances des atomes à ce plan figurent dans le Tableau 4. Les atomes les plus éloignés du plan étant O(2) et O(4ⁱⁱⁱ) (0,12 Å), cet ensemble peut donc être considéré comme plan. Ce cycle est représenté sur la Fig. 4. Les groupements carboxylique se déduisent l'un de l'autre par une pseudo-symétrie d'ordre 4. En effet, les distances C(1)—C(5ⁱⁱ) et C(1)—C(5ⁱⁱⁱ) ne diffèrent que de 0,01 Å. Il en est de même des distances O(2)—O(4ⁱⁱ) et O(2)—O(4ⁱⁱⁱ), (0,12 Å), et des distances O(1)—O(3ⁱⁱⁱ) et O(1)—O(3ⁱⁱⁱ), (0,1 Å). Les hydrogènes acides sont dans le plan moyen, la liaison O—H...O étant quasiment linéaire.

Ce type d'association de groupements carboxylique par liaisons hydrogène ne semble pas avoir été rencontré antérieurement. Leiserowitz (1976) ne signale, outre le système dimère classique, que le motif

'catemer' mais ne relève pas de cycles à plus de deux fonctions carboxylique.

Il n'existe pas d'autres distances courtes, les liaisons entre les feuillettes de molécules reliées par liaison hydrogène étant assurées par des forces de van der Waals.

En conclusion, l'étude de la structure de l'acide ETTA a permis de mettre en évidence un nouveau type d'association de groupements carboxylique par liaison hydrogène et également de confirmer la stéréochimie du

groupement thioacétal $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{array}$ dont les caractéristiques moyennes établies en comparaison avec les structures déterminées antérieurement par les auteurs s'établissent aux valeurs suivantes: angle S—C—S: 116,7°; angle C—S—C: 101,9°; distance C—S: 1,805 Å; distance S—S: 3,071 Å.

Acta Cryst. (1978). B34, 3237–3241

Conformation of the Cyclic Tetrapeptide *cyclo*(-L-Leucyl-L-tyrosyl- δ -aminovaleryl- δ -aminovaleryl-) Crystallized from Acetone/H₂O and Comparison with the Crystal from Acetone/DMSO

BY ISABELLA L. KARLE AND JUDITH L. FLIPPEN-ANDERSON

Naval Research Laboratory, Washington, DC 20375, USA

(Received 1 March 1978; accepted 25 May 1978)

cyclo(-L-Leu-L-Tyr- δ -Avaler- δ -Avaler-) (*A*) is a synthetic tetrapeptide which is an effective inhibitor of chymotrypsin. An X-ray diffraction study has already been done on the same molecule crystallized from acetone/DMSO (*B*). The present molecule (C₂₅H₃₉N₄O₅ · 3 · 6H₂O), crystallized from an acetone/H₂O mixture, is in the orthorhombic space group *P*2₁2₁2₁, with *a* = 17.201 (3), *b* = 18.806 (3), *c* = 9.327 (3) Å and *Z* = 4. Although the two crystals are in different space groups, the molecules are quite similar in conformation and packing. Both structures have large cavities, formed by intermolecular hydrogen bonding among four peptide molecules, which accommodate either H₂O molecules or DMSO solvent molecules.

Introduction

cyclo(-L-Leu-L-Tyr- δ -Avaler- δ -Avaler-) (*A*) is a synthetic tetrapeptide which contains an 18-membered ring since it includes two δ amino acids (Avaler = aminovaleryl). It is an effective inhibitor of chymotrypsin (Tsetlin, Shepel, Ivanov & Ovchinnikov, 1975). The conformation of the same molecule crystallized from acetone/DMSO (*B*) has been determined by X-ray diffraction (Karle, 1976). The present crystal was grown from an acetone/H₂O mixture and crystallized in space group *P*2₁2₁2₁ as opposed to space group *P*2₁ for crystal *B*. The objective of this work was to study any conformational changes in the molecule due to the nature of the solvent.

Références

- CANONNE, J., BOIVIN, J.-C., NOWOGROCKI, G. & THOMAS, D. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2550–2553.
 CANONNE, J., BOIVIN, J.-C., NOWOGROCKI, G. & THOMAS, D. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1283–1286.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 17–23.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LEISEROWITZ, L. (1976). *Acta Cryst.* B32, 775–802.
 NOWOGROCKI, G. (1976). Programme non publié.
 NOWOGROCKI, G., CANONNE, J. & WOZNIAK, M. (1976). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1–2, 5–14.
 RITTER, J. & LOVER, J. (1952). *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5576–5577.

Experimental

The peptide was synthesized according to the procedure outlined by Tsetlin *et al.* (1975). Information on data collection and physical quantities are presented in Table 1. The solution was accomplished by obtaining a partial structure with the symbolic addition procedure for non-centrosymmetric crystals (Karle & Karle, 1966) which was then developed into the full structure by recycling with the tangent formula (Karle, 1968). The structure was refined by full-matrix least-squares methods using program *ORFOLS-3* (Busing *et al.*, 1971). The atomic scattering factors used were those listed in *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). The function minimized by the least-