

Table 5. Hydrogen bonds (distances in Å, angles in degrees)

N(3A)···O(1B)	3.066 (16)	N(3A)—H(N3A)···O(1B)	155.5 (3)
N(4A)···O(1B <sup>a</sup> )	2.920 (11)	N(4A)—H(N4A)···O(1B <sup>a</sup> )	143.6 (3)
N(3B)···O(1A <sup>b</sup> )	2.850 (17)	N(3B)—H(N3B)···O(1A <sup>b</sup> )	145.0 (3)
H(N3A)···O(1B)	2.155 (12)		
H(N4A)···O(1B <sup>a</sup> )	2.014 (6)		
H(N3B)···O(1A <sup>b</sup> )	1.944 (15)		
Symmetry code			
None	x,	y,	z
(i)	1 - x,	1 - y,	1 - z
(ii)	1 + x,	y,	z

phenyl group of the azo chain is rather coplanar. This alternating position of the phenyl rings *versus* the N—CO—N groups gives the convenient packing within the cell.

From this structure determination it is deduced that in the solid state DPCO exists only in the keto form, that the molecule is nonplanar and that no intramolecular but only intermolecular N—H···O bonds are present.

The authors thank Dr H. Schenk, University of Amsterdam, for the collection of the diffraction data and Mr J. P. Van Cuyck for technical assistance.

#### References

- BLATON, N., PEETERS, O., WILLEMS, G. & DE RANTER, C. (1977). *Cryst. Struct. Commun.* **6**, 603–609.
- BURKE-LAING, M. & LAING, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3216–3224.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **24**, 321–324.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, edited by J. S. ROLLETT, pp. 112–116. Oxford: Pergamon Press.
- DE RANTER, C. J., BLATON, N. M. & PEETERS, O. M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1295–1297.
- DOMIANO, P., PELLINGHELLI, M. A. & TIRIPICCHIO, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2495–2498.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III, pp. 275–277. Birmingham: Kynoch Press.
- KEMULA, W. & JANOWSKI, A. (1966). *Rocz. Chem.* **40**, 9–20.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain-la-Neuve, Belgium.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., pp. 232–240. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WILLEMS, G. J., BLATON, N. M., PEETERS, O. M. & DE RANTER, C. J. (1977). *Anal. Chim. Acta*, **88**, 345–352.
- WILLEMS, G. J. & DE RANTER, C. J. (1974). *Anal. Chim. Acta*, **68**, 111–118.
- WILLEMS, G. J. & ZEEGERS-HUYSKENS, TH. (1976). *Rocz. Chem.* **50**, 1973–1985.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 2634–2638

## Empilement Cristallin et Séparation Spontanée des Enantiomères. Structure Cristalline de la N-Acétyle-DL-méthionine-diéthylamide

PAR A. AUBRY ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS N° 162  
Université de Nancy I, Case Officielle N° 140, 54037 Nancy CEDEX, France

ET M. T. CUNG ET M. MARRAUD

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Equipe de Recherche associée au CNRS N° 23, ENSIC,  
1 rue Grandville, 5400 Nancy, France

(Reçu le 5 avril 1979, accepté le 6 juillet 1979)

#### Abstract

N-Acetyl-DL-methionine-diethylamide (AMDE) and N-acetyl-DL-methionine-methylethylamide (AMME) display very similar crystal parameters and both crystallize

in space group  $P2_1/c$ . The crystal structure of AMDE was solved by *MULTAN* and refined by least-squares methods to  $R = 0.046$  [ $C_{11}H_{22}N_2O_2S$ ;  $M_r = 246$ ;  $a = 9.357$  (2),  $b = 19.763$  (2),  $c = 8.256$  (2) Å,  $\beta = 115.15$  (3)°;  $d_{\text{calc}} = 1.18$  Mg m<sup>-3</sup>;  $Z = 4$ ]. Hetero-

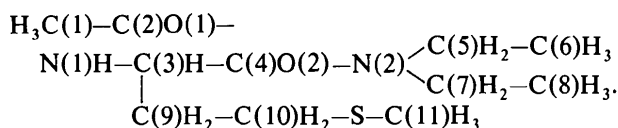
0567-7408/79/112634-05\$01.00

© 1979 International Union of Crystallography

chiral molecules are dimerized by two hydrogen bonds and the molecular packing is quite different from that previously found in *N*-acetyl-DL-methionine-dimethylamide (AMDM) in which L and D enantiomers are spontaneously resolved upon crystallization.

### Introduction

La résolution de la structure cristalline de la *N*-acétylméthionine-diméthylamide (AMDM) a mis en évidence un phénomène de dédoublement spontané des antipodes optiques lors de la cristallisation (Aubry, Marraud, Protas & Neel, 1971; Aubry, 1976). Afin de rechercher si la nature des chaînes aliphatiques terminales exerce une influence sur ce phénomène, nous avons entrepris l'étude à l'état solide de la *N*-acétyl-DL-méthionine-méthyléthylamide (AMME) et de la *N*-acétyl-DL-méthionine-diéthylamide (AMDE). Ces deux dérivés cristallisent dans le même système cristallin, groupe spatial  $P2_1/c$  et présentent des constantes réticulaires très voisines (Tableau 1). Il est probable qu'ils possèdent des structures cristallines quasiment identiques. L'absence de dédoublement spontané laisse supposer l'existence d'un autre mode d'agrégation moléculaire et d'empilement cristallin et il nous a semblé nécessaire de les comparer à ceux de AMDM. Nous avons choisi d'étudier seulement la structure cristalline du dérivé le mieux cristallisé (AMDE) de formule:



### Détermination de la structure

Les cristaux ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans l'acétate d'éthyle. Un monocristal parallélépipédique de dimensions inférieures à 0,3 mm a

Tableau 1. Paramètres cristallins

Système cristallin	AMDE <sup>a</sup> Monoclinique	AMME <sup>a</sup> Monoclinique	AMDM <sup>b</sup> Orthorhombique
Paramètres			
<i>a</i> (Å)	9,357 (2)	9,191 (3)	24,73 (3)
<i>b</i> (Å)	19,763 (2)	19,464 (5)	9,81 (2)
<i>c</i> (Å)	8,256 (2)	8,313 (4)	4,88 (1)
$\beta$ (°)	115,15 (3)	116,23 (3)	—
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_12_1$
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1,18	1,16	1,22
Nombre de molécules par maille	4	4	4

(a) Présent travail.

(b) Aubry, Protas, Marraud & Neel (1971).

été utilisé pour enregistrer le réseau réciproque. Les intensités diffractées ont été collectées sur un diffractomètre automatique CAD4F-Nonius, muni d'un monochromateur au graphite, en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. Sur les 2634 réflexions enregistrées dans le domaine de Bragg compris entre 1 et 70°, 2015 réflexions indépendantes, satisfaisant au critère statistique  $I > 3\sigma(I)$ , ont été conservées pour résoudre la structure. Le mode de balayage  $\omega-2\theta$  a été utilisé. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ( $\mu R = 0,51$ ).

La structure a été déterminée à l'aide de la chaîne de programmes *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). L'affinement des paramètres atomiques sans schéma de pondération, par une méthode de moindres carrés avec matrice complète des équations normales (Busing, Martin & Levy, 1962), conduit à  $R = 0,046$ .\* Les paramètres de position des atomes d'hydrogène ont été affinés après avoir été déterminés à partir de synthèses de Fourier 'différence'. Les atomes, autres que l'hydrogène, ont été affectés d'un tenseur d'agitation thermique anisotrope et les atomes d'hydrogène d'un coefficient d'agitation thermique isotrope égal à celui de l'atome auquel ils sont liés. Le Tableau 2 donne les coordonnées fractionnaires de chaque atome, leurs écarts-type et les facteurs d'agitation thermique équivalents donnés par la relation:

$$B_{eq} = 4/3(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}ab \cos \gamma + 2\beta_{13}ac \cos \beta + 2\beta_{23}bc \cos \alpha).$$

### Description de la structure

Les Tableaux 3 et 4 donnent respectivement les distances interatomiques et les angles valentiels ainsi que leurs écarts-type. Ces valeurs n'appellent pas de remarque particulière à l'exception toutefois des angles valentiels autour de l'atome N(2). Ainsi, l'angle C(4)—N(2)—C(5) qui définit la disposition *cis* par rapport à la liaison C(4)=O(2) est notablement inférieur [118,6 (3)°] à l'angle C(4)—N(2)—C(7) qui définit la disposition *trans* [125,2 (2)°].

Les deux squelettes peptidiques sont plans (Tableau 5) et les écarts des atomes aux plans moyens, déterminés par une méthode de moindres carrés, montrent que les deux groupements méthyle C(6)H<sub>3</sub> et C(8)H<sub>3</sub> s'écartent symétriquement de la liaison peptidique C-terminale. Les angles utilisés conventionnellement

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34663: 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.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques fractionnaires* ( $\times 10^3$  pour les atomes d'hydrogène et  $\times 10^4$  pour les autres atomes), *écarts-type* et *facteurs d'agitation thermique équivalents* ( $\text{Å}^2$ )

	x	y	z	$B_{eq}$
S	8281 (1)	7863 (0,4)	7629 (1)	5,26
C(1)	7171 (5)	11537 (2)	5550 (6)	5,41
C(2)	7683 (3)	10903 (1)	4904 (4)	3,66
C(3)	7462 (3)	9663 (1)	4713 (3)	3,23
C(4)	6109 (3)	9459 (1)	2931 (3)	3,12
C(5)	5110 (4)	9017 (2)	-79 (4)	4,00
C(6)	4664 (5)	8283 (2)	-114 (6)	6,29
C(7)	8030 (3)	9111 (1)	1718 (6)	3,60
C(8)	8614 (4)	9729 (2)	1085 (5)	4,45
C(9)	7601 (4)	9155 (1)	6190 (4)	3,54
C(10)	7988 (4)	8441 (1)	5806 (4)	4,26
C(11)	10171 (5)	8122 (2)	9230 (6)	6,95
O(1)	8564 (3)	10927 (1)	4163 (3)	4,93
O(2)	4740 (2)	9518 (1)	2761 (3)	4,02
N(1)	7104 (3)	10326 (1)	5238 (3)	3,53
N(2)	6433 (2)	9210 (1)	1618 (3)	3,23
H(C1)	663 (4)	1145 (2)	640 (5)	
H'(C1)	622 (4)	1172 (2)	441 (5)	
H''(C1)	795 (4)	1184 (2)	595 (5)	
H(C3)	863 (4)	971 (2)	473 (5)	
H(C5)	412 (4)	930 (2)	-28 (5)	
H'(C5)	551 (4)	912 (2)	-102 (5)	
H(C6)	367 (4)	819 (2)	-127 (5)	
H'(C6)	560 (4)	800 (2)	7 (5)	
H''(C6)	446 (4)	815 (2)	91 (5)	
H(C7)	879 (4)	897 (2)	290 (5)	
H'(C7)	790 (4)	871 (2)	80 (5)	
H(C8)	969 (4)	961 (2)	114 (5)	
H'(C8)	876 (4)	1011 (2)	193 (5)	
H''(C8)	785 (4)	986 (2)	-12 (5)	
H(C9)	647 (4)	915 (2)	622 (5)	
H'(C9)	844 (4)	932 (2)	728 (5)	
H(C10)	911 (4)	843 (2)	560 (5)	
H'(C10)	710 (4)	824 (2)	474 (5)	
H(C11)	1051 (4)	783 (2)	1021 (5)	
H'(C11)	1020 (4)	857 (2)	968 (5)	
H''(C11)	1096 (4)	807 (2)	880 (5)	
H(N1)	621 (4)	1035 (2)	555 (5)	

Tableau 3. *Distances interatomiques* ( $\text{Å}$ ) et *écarts-type*

S-C(11)	1,775 (4)	C(3)-C(4)	1,531 (3)
S-C(10)	1,815 (3)	C(4)-O(2)	1,233 (4)
C(10)-C(9)	1,523 (4)	C(4)-N(2)	1,338 (4)
C(9)-C(3)	1,542 (4)	N(2)-C(5)	1,472 (3)
C(3)-N(1)	1,463 (4)	C(5)-C(6)	1,507 (5)
N(1)-C(2)	1,340 (4)	N(2)-C(7)	1,474 (4)
C(2)-O(1)	1,219 (5)	C(7)-C(8)	1,518 (5)
C(2)-C(1)	1,517 (5)		
C(1)-H(C1)	1,04 (5)	C(7)-H'(C7)	1,07 (4)
C(1)-H'(C1)	1,05 (3)	C(8)-H(C8)	1,01 (4)
C(1)-H''(C1)	0,90 (4)	C(8)-H'(C8)	0,99 (4)
N(1)-H(N1)	0,98 (4)	C(8)-H''(C8)	0,98 (3)
C(3)-H(C3)	1,09 (4)	C(9)-H(C9)	1,07 (4)
C(5)-H(C5)	1,03 (4)	C(9)-H'(C9)	0,96 (3)
C(5)-H'(C5)	1,01 (5)	C(10)-H(C10)	1,13 (4)
C(6)-H(C6)	1,03 (3)	C(10)-H'(C10)	1,00 (3)
C(6)-H'(C6)	0,99 (4)	C(11)-H(C11)	0,93 (4)
C(6)-H''(C6)	0,98 (5)	C(11)-H'(C11)	0,95 (4)
C(7)-H(C7)	0,97 (3)	C(11)-H''(C11)	0,95 (5)

(IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, 1970) pour décrire la conformation de la molécule sont mentionnés dans le Tableau 6.

L'examen des distances interatomiques intermoléculaires (Tableau 7) montre que les molécules s'associent sous forme de dimères au moyen de deux liaisons hydrogène symétriques N(1)-H(N1)...O(2). Les caractéristiques de cette liaison hydrogène sont portées sur la Fig. 1. La Fig. 2 est une vue stéréoscopique de l'empilement cristallin (Johnson, 1965).

Tableau 4. *Angles valentiels* ( $^\circ$ ) et *écarts-type*

C(1)-C(2)-O(1)	121,8 (3)	O(2)-C(4)-N(2)	121,6 (2)
C(1)-C(2)-N(1)	114,5 (3)	C(4)-N(2)-C(5)	118,6 (3)
O(1)-C(2)-N(1)	123,7 (3)	C(4)-N(2)-C(7)	125,2 (2)
C(2)-N(1)-C(3)	122,5 (3)	C(5)-N(2)-C(7)	116,2 (3)
N(1)-C(3)-C(9)	107,6 (3)	N(2)-C(5)-C(6)	112,4 (3)
N(1)-C(3)-C(4)	108,7 (2)	N(2)-C(7)-C(8)	112,3 (2)
C(9)-C(3)-C(4)	110,2 (2)	C(3)-C(9)-C(10)	112,8 (3)
C(3)-C(4)-O(2)	118,6 (3)	C(9)-C(10)-S	112,1 (3)
C(3)-C(4)-N(2)	119,7 (3)	C(10)-S-C(11)	100,9 (2)
C(2)-C(1)-H(C1)	115 (2)	C(8)-C(7)-H'(C7)	108 (2)
C(2)-C(1)-H'(C1)	104 (2)	H(C7)-C(7)-H'(C7)	109 (3)
C(2)-C(1)-H''(C1)	111 (3)	C(7)-C(8)-H(C8)	107 (2)
H(C1)-C(1)-H'(C1)	101 (3)	C(7)-C(8)-H'(C8)	109 (3)
H(C1)-C(1)-H''(C1)	114 (3)	C(7)-C(8)-H''(C8)	110 (2)
H'(C1)-C(1)-H''(C1)	110 (3)	H(C8)-C(8)-H'(C8)	108 (3)
C(2)-N(1)-H(N1)	118 (2)	H(C8)-C(8)-H''(C8)	113 (3)
H(N1)-N(1)-C(3)	117 (2)	H'(C8)-C(8)-H''(C8)	110 (3)
H(C3)-C(3)-N(1)	106 (2)	C(3)-C(9)-H(C9)	106 (2)
H(C3)-C(3)-C(4)	117 (2)	C(3)-C(9)-H'(C9)	106 (2)
H(C3)-C(3)-C(9)	107 (2)	C(10)-C(9)-H(C9)	109 (2)
N(2)-C(5)-H(C5)	110 (2)	C(10)-C(9)-H'(C9)	110 (2)
N(2)-C(5)-H'(C5)	104 (2)	H(C9)-C(9)-H'(C9)	113 (3)
C(6)-C(5)-H(C5)	107 (2)	C(9)-C(10)-H(C10)	112 (2)
C(6)-C(5)-H'(C5)	112 (2)	C(9)-C(10)-H'(C10)	111 (2)
H(C5)-C(5)-H''(C5)	111 (3)	S-C(10)-H(C10)	104 (2)
C(5)-C(6)-H(C6)	109 (2)	S-C(10)-H'(C10)	107 (2)
C(5)-C(6)-H'(C6)	108 (2)	H(C10)-C(10)-H'(C10)	110 (3)
C(5)-C(6)-H''(C6)	113 (2)	S-C(11)-H(C11)	109 (2)
H(C6)-C(6)-H'(C6)	116 (3)	S-C(11)-H'(C11)	114 (2)
H(C6)-C(6)-H''(C6)	109 (3)	S-C(11)-H''(C11)	112 (2)
H'(C6)-C(6)-H''(C6)	101 (3)	H(C11)-C(11)-H'(C11)	107 (3)
N(2)-C(7)-H(C7)	113 (3)	H(C11)-C(11)-H''(C11)	103 (4)
N(2)-C(7)-H'(C7)	105 (2)	H'(C11)-C(11)-H''(C11)	110 (4)
C(8)-C(7)-H(C7)	111 (2)		

Tableau 5. *Plans moyens de la molécule*

$Y \parallel \mathbf{b}$ ,  $X \perp \mathbf{b}$  dans le plan (a, b), Z tel que le trièdre soit direct.

(I) Plan moyen défini par les atomes C(1), C(2), C(3), N(1) et O(1)  
 $0,9938X - 0,1709Y + 1,9092Z = 8,756$

Écarts des atomes au plan moyen ( $\text{Å}$ )

C(1) -0,001; C(2) -0,004; C(3) -0,001; O(1) 0,002; N(1) 0,003; H(N1)\* -0,299; O(2)\*<sup>i</sup> 0,184.

(II) Plan moyen défini par les atomes C(3), C(4), O(2) et N(2)  
 $0,2211X + 1,5356Y - 0,5830Z = 28,4539$

Écarts des atomes au plan moyen ( $\text{Å}$ )

C(3) -0,002; C(4) 0,007; O(2) -0,003; N(3) -0,002; C(5)\* 0,006; C(6)\* -1,383; C(7)\* -0,014; C(8)\* 1,387.

Angle dièdre entre les plans =  $71^\circ$ .

\* Atome n'entrant pas dans le calcul du plan moyen; (i) -x, -y, -z.

Tableau 6. Angles conformationnels ( $^{\circ}$ )

	AMDE	AMDM		AMDE	AMDM
$\varphi =$	-96,9 (3)	-126	$\chi_1 =$	-179,6 (2)	-70
$\psi =$	133,9 (3)	162	$\chi_2 =$	176,0 (2)	173
			$\chi_3 =$	-74,5 (3)	-177
$\omega_1 =$	C(1)-C(2)-N(1)-C(3)	179,9 (2)	$\omega_5 =$	C(3)-C(4)-N(2)-C(5)	179,9 (2)
$\omega_2 =$	O(1)-C(2)-N(1)-C(3)	-0,9 (4)	$\omega_6 =$	O(2)-C(4)-N(2)-C(5)	1,4 (4)
$\omega_3 =$	C(1)-C(2)-N(1)-H(N1)	16 (2)	$\omega_7 =$	C(3)-C(4)-N(2)-C(7)	-0,4 (4)
$\omega_4 =$	O(1)-C(2)-N(1)-H(N1)	-165 (2)	$\omega_8 =$	O(2)-C(4)-N(2)-C(7)	-178,9 (4)
	C(4)-N(2)-C(5)-C(6)	-92,3 (4)		C(4)-N(2)-C(7)-C(8)	-90,2 (3)
	C(6)-C(5)-N(2)-C(7)	88,0 (4)		C(5)-N(2)-C(7)-C(8)	89,5 (3)

Tableau 7. Distances interatomiques intermoléculaires ( $\text{\AA}$ ) inférieures à 3,80  $\text{\AA}$ 

S-C(10 <sup>i</sup> )	3,769 (4)	C(5)-N(2 <sup>iii</sup> )	3,797 (4)
C(1)-O(2 <sup>ii</sup> )	3,408 (6)	C(6)-O(1 <sup>iii</sup> )	3,678 (3)
C(2)-O(2 <sup>ii</sup> )	3,642 (4)	C(7)-O(1 <sup>iv</sup> )	3,537 (3)
C(2)-C(5 <sup>iii</sup> )	3,725 (4)	C(8)-O(2 <sup>iii</sup> )	3,698 (4)
C(2)-C(7 <sup>iv</sup> )	3,790 (4)	C(9)-O(1 <sup>iv</sup> )	3,725 (5)
C(3)-O(1 <sup>iv</sup> )	3,621 (4)	C(9)-O(2 <sup>ii</sup> )	3,747 (4)
C(4)-C(5 <sup>iii</sup> )	3,691 (4)	C(10)-O(1 <sup>iv</sup> )	3,450 (5)
C(5)-O(1 <sup>iii</sup> )	3,654 (3)	O(2)-N(1 <sup>i</sup> )	2,868 (4)
C(5)-O(2 <sup>iii</sup> )	3,682 (4)		

(i)  $x, \frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + z$

(ii)  $1 - x, 2 - y, 1 - z$

(iii)  $1 - x, 2 - y, -z$

(iv)  $2 - x, 2 - y, 1 - z$

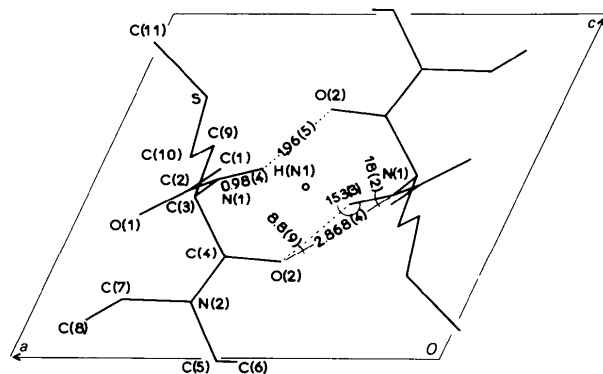


Fig. 1. Liaisons hydrogène dans AMDE.

### Comparaison avec la structure de la *N*-acétyl-L-méthionine-diméthylamide

Les deux composés AMDM et AMDE ne diffèrent que par la nature des groupements portés par la liaison amide tertiaire. La simple substitution des groupes éthyle aux groupes méthyle inhibe le phénomène de dédoublement spontané des antipodes optiques. Elle se traduit en outre par:

—Un changement complet du système des liaisons hydrogène: dans le dérivé diméthylé les molécules sont associées en chaîne au moyen de l'interaction  $N(1)-H(N1)\cdots O(1)$  (Fig. 3) tandis que dans le dérivé diéthylé, elles sont associées en dimères par l'intermédiaire de l'interaction  $N(1)-H(N1)\cdots O(2)$  (Fig. 1).

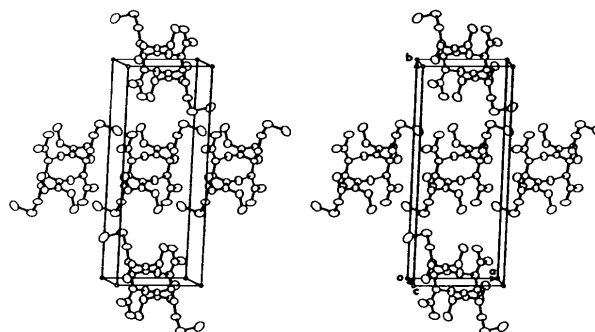


Fig. 2. Vue stéréoscopique de l'enchaînement moléculaire de l'AMDE.

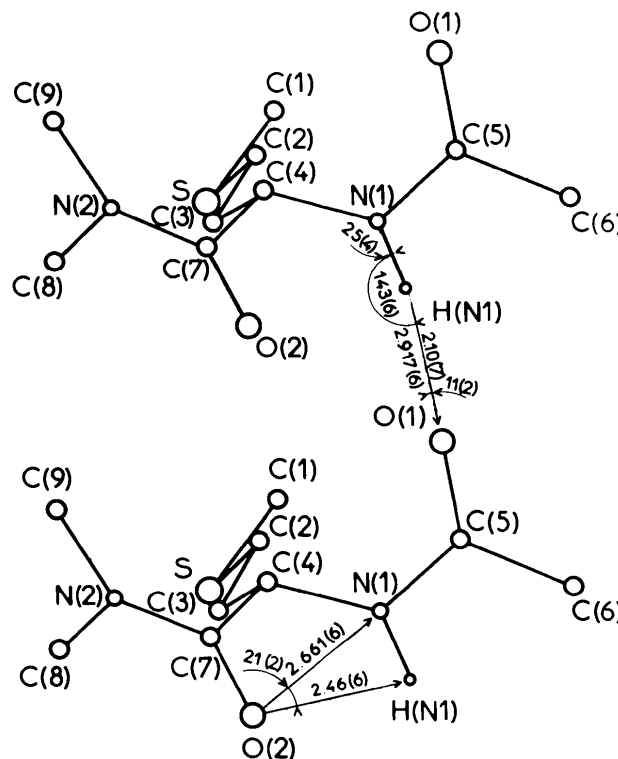


Fig. 3. Liaisons hydrogène dans AMDM.

—Un changement conformationnel du squelette peptidique qui se traduit par une variation de l'ordre de  $30^{\circ}$  sur les angles  $\varphi$  et  $\psi$ .

—Une disposition différente de la chaîne latérale (Tableau 5) qui met en évidence sa grande flexibilité. Seul l'angle  $\chi_2$  correspondant dans les deux cas à la disposition *anti* des atomes C(3)—C(9)—C(10)—S est conservé.

### Discussion

Le phénomène de dédoublement spontané des énantiomères des *N*-acétyl-DL-méthionine-dialcoylamides semble dépendre étroitement de la présence des deux groupements méthyle portés par la liaison amide tertiaire. La substitution d'un seul ou de ces deux groupements par un radical éthyle entraîne en effet la cristallisation du racémique. Celle-ci s'accompagne d'une variation de la conformation moléculaire et d'un changement du mode d'empilement cristallin.

Puisque les possibilités conformationnelles des molécules de cette série, considérées à l'état isolé, sont très probablement identiques, on peut logiquement penser que les forces d'empilement cristallin sont le principal facteur responsable de la résolution spontanée des énantiomères du dérivé diméthylé.

Les composés peptidiques sont connus pour leur tendance à donner des agrégations en solution (Cung, Marraud, Neel & Aubry, 1978) dont la formation précède la cristallisation proprement dite. On doit s'attendre dans l'hypothèse précédente à ce que la constante de formation des agrégats moléculaires en solution ne dépende pas de la chiralité des molécules en

interaction. Des mesures sont en cours pour comparer le comportement en solution concentrée de l'énantiomère pur et du mélange racémique du composé AMDM.

Il est d'autre part possible que l'atome de soufre du substituant latéral de la méthionine joue un rôle dans le processus de dédoublement des énantiomères. Des études sur l'influence de la position de cet hétéroatome ou de son remplacement par un groupe méthylène sont actuellement en cours.

Ce travail a été supporté financièrement par l'action thématique programmée n° 3322 'Structures chirales 1977' du Centre National de la Recherche Scientifique.

### Références

- AUBRY, A. (1976). Thèse Doctorat-ès-Sciences, Université de Nancy I, CNRS N° A0-12610.  
 AUBRY, A., MARRAUD, M., PROTAS, J. & NEEL, J. (1971). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **273**, 959–961.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CUNG, M. T., MARRAUD, M., NEEL, J. & AUBRY, A. (1978). *Biopolymers*, **17**, 1693–1711.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.  
 IUPAC—IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *Biochemistry*, **9**, 3471–3479.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 2638–2642

## Complexe Moléculaire (3 : 2) entre le Fluoro-9 $\alpha$ Dihydroxy-11 $\beta$ ,21 Isopropylidènedioxy-16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ Pregnadiène-1,4 Dione-3,20 et le Méthanol\*

PAR EVELYNE SURCOUF

Laboratoire de Minéralogie—Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 22 février 1979, accepté le 10 juillet 1979)

### Abstract

Crystals of  $C_{24}H_{31}FO_6$  (triamcinolone acetonide) are rhombohedral,  $R\bar{3}$ . The rhombohedral lattice constants are  $a_r = 11.98$  (5) Å,  $\alpha_r = 96.68$  (5)° with  $Z_r = 3$ . Corresponding hexagonal ones are:  $a_h = 17.900$ ,  $c_h = 18.180$  Å with  $Z_h = 9$ . The structure was solved by

\* Conformations Cristallines d'Hormones Stéroïdes de Synthèse. XIV. Partie XIII: Surcouf (1979).

direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations using 2528 observed reflexions. H atoms were included in the calculation. The final  $R$  and  $R_w$  values are 0.040 and 0.042 respectively. The interatomic distances and bond angles are in good agreement with previously published values. The steroid molecules are arranged around the ternary axes and form infinite canals in which the guest methanol molecules fit. Cohesion of the crystal is due to a network of hydrogen bonds and van der Waals contacts.