

- PENN, R. E. & BOGGS, J. E. (1972). *Chem. Commun.* pp. 666–667.
- PERRETTA, A. T. & LAURIE, V. W. (1975). *J. Chem. Phys.* **62**, 2469–2473.
- POCHAN, J. M., BALDWIN, J. E. & FLYGARE, W. H. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1896–1898.
- ROGERS, M. T. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2544–2548.
- SCHLEYER, P. VON R. & BUSS, V. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5880–5882.
- SCHWENDEMANN, R. H., JACOBS, G. D. & KRIGAS, T. M. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 1022–1028.
- SKANCKE, A., FLOOD, E. & BOGGS, J. E. (1977). *J. Mol. Struct.* **40**, 263–270.
- SUGDEN, T. M. (1947). *Nature (London)*, **160**, 367–368.
- VOLTRAUER, H. N. & SCHWENDEMANN, R. H. (1971). *J. Chem. Phys.* **54**, 260–267.
- WALSH, A. D. (1947). *Nature (London)*, **159**, 165, 712–713.
- WALSH, A. D. (1949). *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179–190.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 96–99

Empilement Cristallin et Séparation Spontanée des Enantiomères. Structure Cristalline de la *N*-(Phényl-1 éthyl)-isobutyramide

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, 54000 Nancy, France

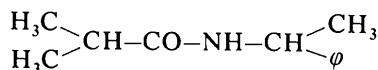
(Reçu le 25 janvier 1979, accepté le 22 août 1979)

Abstract

The structure of racemic *N*-(1-phenylethyl)isobutyramide ($C_{12}H_{17}NO$, $M_r = 191$) has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data. The compound crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$, with $a = 10.966$ (3), $b = 9.653$ (3), $c = 11.277$ (4) Å, $\beta = 98.57$ (4)°, $d_x = 1.06$ Mg m⁻³, $Z = 4$. The structure was solved by *MULTAN* and refined by least-squares methods to $R = 0.051$ with 1461 reflections. Homochiral molecules are hydrogen bonded and heterochiral molecules experience only van der Waals forces.

Introduction

Lors d'une étude précédente (Aubry, Protas, Cung & Marraud, 1980) nous avons décrit la structure cristalline de la *N*-(phényl-1 éthyl)-acétamide qui subit, lors de la cristallisation, une séparation spontanée des énantiomères. Afin de mettre en évidence l'influence du volume des extrémités de chaîne sur ce comportement, nous avons examiné la structure à l'état solide de la *N*-(phényl-1 éthyl)-isobutyramide sur un monocristal obtenu à partir d'une solution du racémique.



La numérotation atomique est portée sur la Fig. 1.

Les cristaux ont été obtenus par lente évaporation d'une solution racémique dans l'acétate d'éthyle. Une fine aiguille de longueur inférieure à 0,3 mm a été utilisée pour enregistrer le réseau réciproque. Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique CAD-4F Nonius, muni d'un monochromateur au graphite, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Sur les 2241 réflexions enregistrées dans le domaine de Bragg compris entre 1 et 70°, 1461 réflexions indépendantes, satisfaisant au critère statistique $I > 3\sigma(I)$ ont été conservées pour résoudre la structure. Le mode de balayage $\omega - 5\theta/3$ a été utilisé. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ($\mu R = 0,14$).

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 et tenant compte des corrections d'extinction secondaire isotrope ($g = 0,0165$), par une méthode de moindres carrés avec matrice complète

des équations normales (Busing, Martin & Levy, 1962) conduit à $R = 0,051$.* Les paramètres de position des atomes d'hydrogène ont été affinés après avoir été déterminés à partir des synthèses de Fourier calculées à partir des différences $F_o - F_c$. Les atomes, autres que d'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 1 donne les coordonnées fractionnaires de chaque atome, leurs écarts types et les facteurs d'agitation thermique équivalents donnés par la relation $B_{eq} = \frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}ab \cos \gamma + 2\beta_{13}ac \cos \beta + 2\beta_{23}bc \cos \alpha)$.

Discussion

Les Tableaux 2 et 3 donnent respectivement les distances interatomiques et les angles valentiels ainsi

* 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 34778: 15 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 1. *Coordonnées atomiques fractionnaires ($\times 10^3$ pour les atomes d'hydrogène et $\times 10^4$ pour les autres atomes), écarts types et coefficients d'agitation thermique équivalents (\AA^2)*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}
C(1)	6433 (3)	1387 (2)	2149 (2)	4,86 (8)
C(2)	5372 (2)	2126 (2)	2572 (2)	4,64 (8)
C(3)	3484 (2)	1890 (2)	3487 (2)	4,71 (8)
C(4)	3164 (3)	965 (3)	4480 (3)	6,80 (12)
C(5)	2408 (2)	2061 (2)	2511 (2)	4,68 (8)
C(6)	1599 (3)	3150 (3)	2529 (3)	6,22 (10)
C(7)	581 (4)	3285 (4)	1667 (5)	8,75 (16)
C(8)	359 (4)	2312 (6)	773 (4)	9,86 (18)
C(9)	1159 (4)	1240 (5)	761 (3)	9,98 (16)
C(10)	2165 (3)	1099 (3)	1597 (3)	6,40 (10)
C(11)	6373 (4)	1535 (4)	822 (4)	9,00 (15)
C(12)	7630 (4)	1905 (3)	2858 (5)	9,06 (16)
O	5264 (2)	3404 (2)	2504 (2)	6,17 (6)
N	4566 (2)	1353 (2)	3043 (2)	4,81 (5)
H(C1)	636 (2)	43 (3)	237 (2)	
H(C3)	372 (2)	271 (3)	382 (2)	
H(C4)	236 (2)	124 (3)	480 (2)	
H'(C4)	383 (2)	89 (3)	509 (2)	
H''(C4)	289 (2)	6 (3)	412 (2)	
H(C6)	178 (2)	375 (3)	316 (2)	
H(C7)	15 (2)	408 (3)	179 (2)	
H(C8)	-19 (3)	243 (3)	25 (2)	
H(C9)	103 (2)	63 (2)	11 (2)	
H(C10)	281 (2)	38 (2)	158 (2)	
H(C11)	554 (2)	109 (3)	46 (2)	
H'(C11)	624 (3)	235 (3)	56 (3)	
H''(C11)	709 (2)	110 (3)	58 (2)	
H(C12)	827 (2)	151 (3)	262 (2)	
H'(C12)	770 (3)	257 (3)	273 (3)	
H''(C12)	760 (2)	179 (3)	380 (2)	
H(N)	465 (3)	59 (3)	304 (2)	

Tableau 2. *Distances interatomiques (\AA) et écarts types*

C(1)—C(11)	1,495 (5)	C(3)—C(5)	1,497 (4)
C(1)—C(12)	1,517 (5)	C(5)—C(6)	1,378 (4)
C(1)—C(2)	1,501 (4)	C(6)—C(7)	1,373 (5)
C(2)—O	1,241 (3)	C(7)—C(8)	1,373 (7)
C(2)—N	1,326 (3)	C(8)—C(9)	1,358 (7)
N—C(3)	1,450 (4)	C(9)—C(10)	1,346 (5)
C(3)—C(4)	1,513 (4)	C(10)—C(5)	1,384 (4)
C(1)—H(C1)	0,96 (2)	C(10)—H(C10)	0,99 (2)
C(3)—H(C3)	0,90 (2)	C(11)—H(C11)	1,04 (2)
C(4)—H(C4)	1,04 (3)	C(11)—H'(C11)	0,84 (3)
C(4)—H'(C4)	0,92 (2)	C(11)—H''(C11)	0,97 (3)
C(4)—H''(C4)	0,99 (2)	C(12)—H(C12)	0,87 (3)
C(6)—H(C6)	0,92 (2)	C(12)—H'(C12)	0,66 (3)
C(7)—H(C7)	0,92 (3)	C(12)—H''(C12)	1,07 (3)
C(8)—H(C8)	0,79 (3)	N—H(N)	0,74 (3)
C(9)—H(C9)	0,94 (2)		

Tableau 3. *Angles valentiels ($^\circ$) et écarts types*

C(12)—C(1)—C(2)	109,1 (3)	C(4)—C(3)—C(5)	111,4 (2)
C(11)—C(1)—C(2)	110,6 (3)	C(3)—C(5)—C(6)	120,8 (2)
C(12)—C(1)—C(11)	113,7 (3)	C(3)—C(5)—C(10)	121,1 (1)
C(1)—C(2)—O	121,6 (2)	C(6)—C(5)—C(10)	118,0 (3)
C(1)—C(2)—N	117,0 (2)	C(5)—C(6)—C(7)	121,3 (3)
O—C(2)—N	121,4 (2)	C(6)—C(7)—C(8)	119,4 (4)
C(2)—N—C(3)	124,5 (2)	C(7)—C(8)—C(9)	119,0 (4)
N—C(3)—C(4)	109,7 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	122,2 (4)
N—C(3)—C(5)	112,4 (2)	C(9)—C(10)—C(5)	120,0 (3)
H(C1)—C(1)—C(11)	111 (1)	H(C9)—C(9)—C(8)	118 (2)
H(C1)—C(1)—C(12)	106 (1)	H(C9)—C(9)—C(10)	120 (2)
H(C1)—C(1)—C(2)	106 (2)	H(C10)—C(10)—C(9)	125 (1)
H(C3)—C(3)—N	105 (2)	H(C10)—C(10)—C(5)	115 (1)
H(C3)—C(3)—C(4)	107 (2)	H(C11)—C(11)—C(1)	105 (2)
H(C3)—C(3)—C(5)	111 (2)	H(C11)—C(11)—H'(C1)	99 (2)
H(C4)—C(4)—C(3)	114 (1)	H(C11)—C(11)—H''(C1)	114 (2)
H(C4)—C(4)—H'(C4)	112 (2)	H'(C11)—C(11)—C(1)	115 (2)
H(C4)—C(4)—H''(C4)	98 (2)	H'(C11)—C(11)—H''(C11)	114 (3)
H'(C4)—C(4)—C(3)	111 (3)	H''(C11)—C(11)—C(1)	100 (1)
H'(C4)—C(4)—H''(C4)	113 (2)	H(C12)—C(12)—C(1)	111 (2)
H''(C4)—C(4)—C(3)	108 (1)	H(C12)—C(12)—H'(C12)	104 (4)
H(C6)—C(6)—C(5)	115 (2)	H(C12)—C(12)—H''(C12)	114 (3)
H(C6)—C(6)—C(7)	123 (2)	H'(C12)—C(12)—C(1)	109 (3)
H(C7)—C(7)—C(6)	111 (2)	H'(C12)—C(12)—H''(C12)	110 (3)
H(C7)—C(7)—C(8)	130 (2)	H''(C12)—C(12)—C(1)	109 (2)
H(C8)—C(8)—C(7)	119 (2)	H(N)—N—C(2)	118 (2)
H(C8)—C(8)—C(9)	122 (2)	H(N)—N—C(3)	118 (2)

que leurs écarts types. L'encombrement stérique important entre les atomes N et C(10) [$N-C(10) = 2,894 (4) \text{\AA}$] est probablement à l'origine de la valeur importante de l'angle valentiel $N-C(3)-C(5)$ trouvé égal à $112,4 (2)^\circ$ au lieu de $109,5^\circ$.

Les paramètres géométriques de la fonction amide coïncident avec les valeurs moyennes déduites d'un grand nombre de structures cristallines (Ramachandran, Kolaskar, Ramakrishnan & Sasisekharan, 1974). Les plans moyens définis par la fonction amide et le cycle aromatique sont indiqués dans le Tableau 4. On constate que les écarts à la planéité des atomes lourds qui constituent ces groupements sont faibles.

Les groupements méthyliques adoptent des dispositions étoilées par rapport aux liaisons adjacentes.

Les angles dièdres qui décrivent la conformation de la molécule se trouvent rassemblés dans le Tableau 5. On remarque que le plan du cycle aromatique et le plan défini par les atomes C(4), C(3) et C(5) sont pratiquement perpendiculaires.

Chaque molécule est reliée à deux molécules de même configuration par deux liaisons hydrogène identiques [$N \cdots O = 2,924$ (2) Å] dont les paramètres géométriques sont portés sur la Fig. 1. Elles définissent des files de molécules de même chiralité parallèles à *b*. Ces files se déduisent les unes des autres au moyen des centres de symétrie. Il y a donc juxtaposition de files énantiomères parallèlement à *b*. La cohésion entre les files est assurée par des interactions de van der Waals. Les distances interatomiques intermoléculaires inférieures à 3,80 Å sont portées dans le Tableau 6. La Fig. 2 est une vue stéréoscopique de l'enchaînement moléculaire (Johnson, 1965).

Tableau 4. Plans moyens de la molécule

$Y \parallel b$, $X \perp b$ dans le plan *ab*, Z tel que le trièdre soit direct.

(I) Equation du plan moyen défini par les atomes C(1), C(2), C(3), O et N

$$0,8356X + 0,2007Y + 1,8677Z = 10,3405$$

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

C(1) -0,001 (2); C(2) -0,005 (2); C(3) -0,005 (2); O 0,003 (2); N 0,008 (2); H(N)* -0,02 (3); O^{II}* -0,711 (2)

(II) Equation du plan moyen défini par les atomes C(5) à C(10)

$$1,0116X + 0,8726Y - 0,9106Z = 1,4309$$

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

C(5) -0,001 (2); C(6) -0,002 (3); C(7) 0,002 (5); C(8) -0,001 (5); C(9) -0,002 (4); C(10) 0,002 (3)

Angle dièdre entre les plans: 78 (1)°.

Code de symétrie: (i) $1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$.

* Atome non inclus dans le calcul du plan moyen.

Tableau 5. Angles conformationnels (°)

	(1)	(2)
$\omega_1 = C(1)-C(2)-N-C(3)$	-179,5 (2)	-175,1
$\omega_2 = O-C(2)-N-C(3)$	1,8 (4)	3,3
$\omega_3 = C(1)-C(2)-N-H(N)$	-4 (2)	-5
$\omega_4 = O-C(2)-N-H(N)$	178 (2)	173
$\chi_C = \omega_1 - \omega_2 + \pi$	-1,3 (2)	1,6
$\chi_N = \omega_4 - \omega_2 + \pi$	-4 (2)	-10
C(2)-N-C(3)-C(4)	-151,0 (2)	-157,4
C(2)-N-C(3)-C(5)	84,5 (3)	80,5
N-C(3)-C(5)-C(6)	-144,2 (3)	-152,1
C(4)-C(3)-C(5)-C(6)	92,3 (3)	86,8
C(4)-C(3)-C(5)-C(10)	-84,8 (3)	-89,3
N-C(3)-C(5)-C(10)	38,8 (4)	31,9
O-C(2)-C(1)-C(11)	-65,5 (3)	
O-C(2)-C(1)-C(12)	60,3 (3)	

(1) Présent travail. (2) *N*-(Phényl-1 éthyl)-acétamide.

Tableau 6. Distances interatomiques intermoléculaires (Å) inférieures à 3,80 Å

C(1)-O ^I	3,482 (3)	(i)	$1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
C(1)-C(6 ^I)	3,784 (4)	(ii)	$1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
C(2)-O ^I	3,658 (3)	(iii)	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
C(6)-C(12 ^{II})	3,763 (5)	(iv)	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
C(6)-C(9 ^{III})	3,793 (5)	(v)	$x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$
C(9)-C(9 ^{IV})	3,721 (9)		
C(11)-O ^V	3,758 (4)		
O-N ^{II}	2,924 (2)		

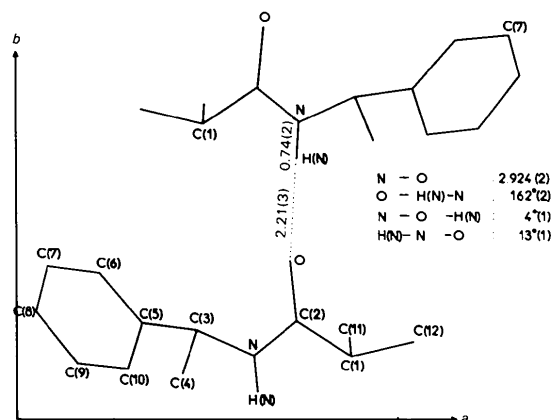


Fig. 1. Caractéristiques géométriques de la liaison hydrogène (distances en Å).

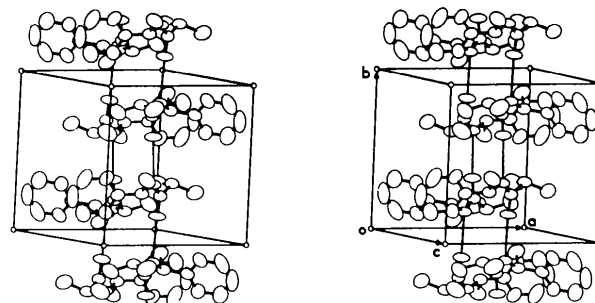


Fig. 2. Vue stéréoscopique de l'enchaînement moléculaire.

Comparaison avec la structure de la *N*-(phényl-1 éthyl)-acétamide

Le Tableau 5 montre que les conformations des molécules de *N*-(phényl-1 éthyl)-acétamide et de *N*-(phényl-1 éthyl)-isobutyramide restent très proches à l'état solide. Les interactions des molécules de même chiralité sont assurées dans les deux cas par deux liaisons hydrogène dont les paramètres sont très voisins (Figs. 1 et 3) à l'exception toutefois de l'angle $C=O \cdots N$ qui vaut 148,0 (3)° dans le premier cas contre 166,8 (3)° dans le second cas. Ces différences sont probablement dues au mode d'empilement des files de molécules de même chiralité. Dans le dérivé acétylé,

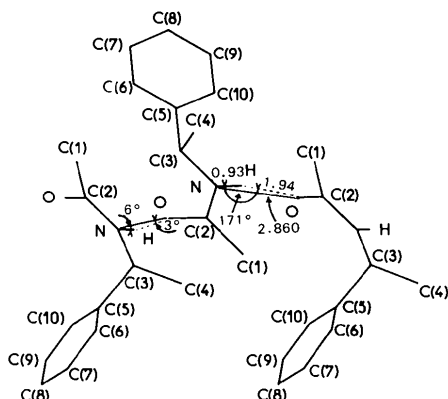


Fig. 3. Liaison hydrogène (distances en Å) dans la *N*-(phényl-1 éthyl)-acétamide.

toutes les molécules ont des configurations identiques et on passe d'une file à l'autre à l'aide d'axes hélicoïdaux. Dans le composé étudié ici, deux files contiguës se déduisent par un centre de symétrie.

La structure cristalline de la *N*-(phényl-1 éthyl)-isobutyramide racémique montre que les molécules homochirales sont associées par liaisons hydrogène en files parallèles à l'axe *b*. La disposition des cycles aromatiques ne laisse prévoir l'existence d'aucune interaction du type 'stacking'. Deux molécules énantiomères n'échangent entre elles que des interactions du type van der Waals.

Acta Cryst. (1980). B36, 99–102

Stereochemistry of Anticholinergic Agents.

XIII.* Structure of (Dicyclohexylacetoxyethyl)triethylammonium Iodide

BY THOMAS A. HAMOR

Department of Chemistry, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, England

(Received 27 July 1979; accepted 1 September 1979)

Abstract

$C_{22}H_{42}NO_2^+ \cdot I^-$ is orthorhombic, space group *Pbca*, with $a = 10.00$ (1), $b = 46.28$ (3), $c = 10.31$ (1) Å, $Z = 8$. The final $R = 7.84\%$ for 812 observed counter amplitudes. C, N and O atoms were assigned isotropic, the I^- ion anisotropic, temperature factors. The acetylcholine-like moiety of the cation has an unusual

Il semble donc que la cristallisation du racémique est principalement conditionnée par des raisons d'empilement stérique des molécules au sein de la maille cristalline. On peut d'ailleurs signaler que la recherche d'éventuelles interactions stéréosélectives entre molécules homo- ou hétérochirales en solution par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire protonique n'a donné aucun résultat positif (résultats non publiés). Il est alors probable que les agrégats homochiraux par liaison hydrogène présents dans le cristal se forment lors du processus même de cristallisation.

Ce travail a été supporté financièrement par l'Action thématique programmée N° 3322 'Structures chirales 1977' du CNRS.

Références

- AUBRY, A., PROTAS, J., CUNG, M. T. & MARRAUD, M. (1980). *Actas Cryst.* A paraître.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 RAMACHANDRAN, G. N., KOLASKAR, A. S., RAMAKRISHNAN, C. & SASISEKHARAN, V. (1974). *Biochim. Biophys. Acta*, 359, 298–302.

geometry, with the C(=O)–O–C–C grouping synclinal, and O–C–C–N⁺ antiplanar.

Introduction

Many derivatives of acetylcholine incorporating ring substituents in the acyl group and larger groups on the N atom act as competitive antagonists of acetylcholine at the parasympathetic postganglionic receptor (Bar-

* Part XII: Chananont & Hamor (1978).