

Newton & Allinger, 1974) and 1,2-diphenylcyclopentene (a *cis*-stilbene model) (Bernstein, 1975).

There are no unusual intermolecular distances.

This work was supported in part through the facilities of the Computer Science Department, University of Maryland.

#### References

- BERNSTEIN, J. (1975). *Acta Cryst.* B31, 418–422.  
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.  
 FINDER, C. J., NEWTON, M. G. & ALLINGER, N. L. (1974). *Acta Cryst.* B30, 411–415.  
 HAYASI, Y., NAKAMURA, H. & NOZAKI, H. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46, 667–669.

- JARVIS, B. B., STAHLY, G. P. & AMMON, H. L. (1978). *Tetrahedron Lett.* pp. 3781–3784.  
 JARVIS, B. B., TONG, W. P. & AMMON, H. L. (1975). *J. Org. Chem.* 40, 3189–3195.  
 JOHNSON, C. K. (1971). ORTEP II. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 MATSUKUBO, H., KOJIMA, M. & KATO, H. (1975). *Chem. Lett.* pp. 1153–1154.  
 POTTS, K. T., ELLIOT, A. J. & SORM, M. (1972). *J. Org. Chem.* 37, 3838–3845.  
 ROSEN, M. H. & BONET, G. (1974). *J. Org. Chem.* 39, 3805–3813.  
 STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY 76 system. Tech. Rep. TR-446. 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.

*Acta Cryst.* (1980). B36, 2162–2164

### Méthoxy-3 Oestratriène-1,3,5(10) Yle-17β Méthanol

PAR GILLES PRÉCIGOUX, YVETTE BARRANS, SERGE GEOFFRE ET BERNARD BUSETTA

Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

(Reçu le 2 février 1980, accepté le 11 avril 1980)

**Abstract.** C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, orthorhombic, *P*<sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub>, *a* = 22.873 (6), *b* = 12.155 (4), *c* = 6.051 (3) Å, *Z* = 4, *d*<sub>c</sub> = 1.19 Mg m<sup>-3</sup>. The structure was solved by direct methods and refined to an *R* of 0.059 for 1317 observed reflections measured with an automatic diffractometer. The methanol group [C(97)–O(98)] statistically occupies two positions (50%). The overall conformation of the molecule is slightly disturbed by the presence of the methoxy group on the *A* ring of the steroid.

**Introduction.** Comme annoncé dans un article précédent (Précigoux, Marsau, Leroy & Busetta, 1980), l'étude de quelques dérivés substitués de l'oestradiol a été entreprise pour vérifier une hypothèse concernant les relations structure-affinité pour le récepteur utérin de l'oestradiol. Les cristaux du composé ont été obtenus par une lente évaporation d'une solution acétonique. Les intensités de 1740 réflexions (1317 observées) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Siemens en utilisant la radiation Cu *K*<sub>α</sub>. La structure a été résolue par méthodes directes avec le programme *SIR* (Giacovazzo, 1977; Busetta, 1978). L'affinement par moindres carrés des paramètres atomiques a permis de mettre en évidence un désordre statistique pour le groupement méthanol

situé en position 17β. Le facteur d'occupation des sites C(97) et O(98), évalué à 0,5, reste le même après plusieurs cycles d'affinement. Les facteurs de diffusion atomique ont été extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les atomes autres que les atomes d'hydrogène et sont ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène. Les derniers cycles d'affinement tenant compte des paramètres d'agitation thermique anisotrope ont conduit à un facteur résiduel *R* de 0,059. Le schéma de pondération utilisé a été le suivant:  $\omega^{1/2} = 1$  si  $F_o < p$  et  $\omega^{1/2} = p/F_o$  si  $F_o > p$  avec  $p = [F_o^2(\max.)/10]^{1/2}$ .

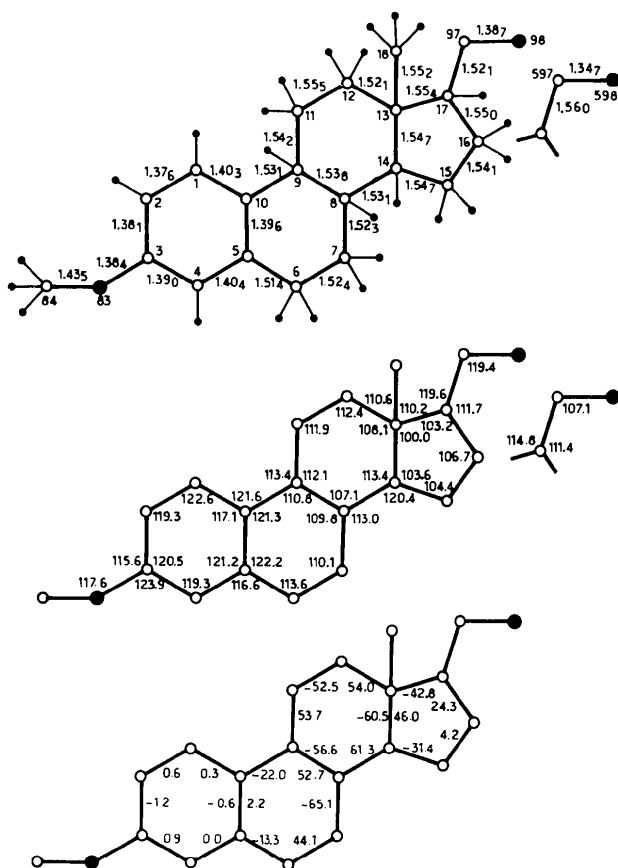
Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques et la Fig. 1 représente les distances et angles de valence et les angles de torsion.\*

**Discussion.** La conformation de la molécule est proche de celle déjà trouvée pour la molécule d'hydroxyméthyle-17β oestratriène-1,3,5(10) ol-3 (Précigoux,

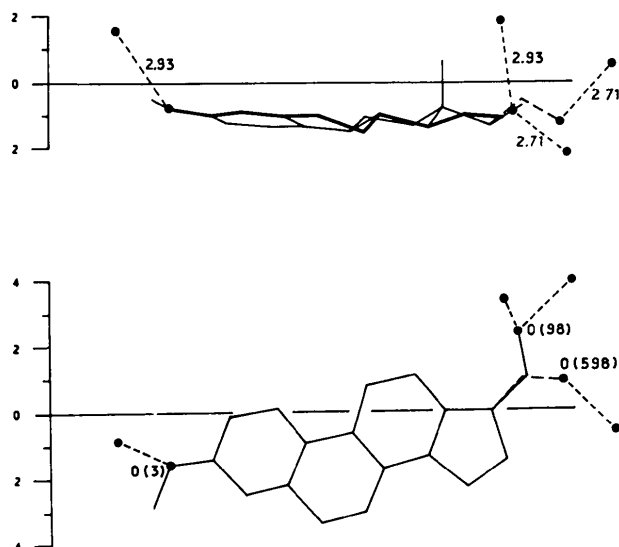
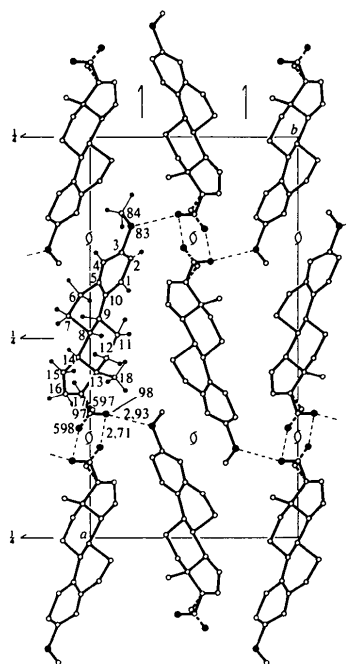
\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique et des coordonnées des atomes hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35199: 15 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique équivalents

	x	y	z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
C(1)	0,3617 (2)	0,1640 (4)	-0,1083 (10)	4,2
C(2)	0,3063 (2)	0,1992 (4)	-0,0542 (11)	4,8
C(3)	0,2794 (2)	0,1572 (4)	0,1320 (11)	6,1
C(4)	0,3074 (2)	0,0788 (4)	0,2616 (11)	4,8
C(5)	0,3638 (2)	0,0436 (4)	0,2032 (9)	4,7
C(6)	0,3915 (3)	-0,0426 (5)	0,3502 (11)	6,2
C(7)	0,4454 (3)	-0,0965 (4)	0,2491 (11)	4,5
C(8)	0,4844 (2)	-0,0096 (4)	0,1438 (9)	3,7
C(9)	0,4525 (2)	0,0440 (4)	-0,0523 (9)	4,8
C(10)	0,3922 (2)	0,0859 (4)	0,0176 (9)	4,0
C(11)	0,4902 (2)	0,1324 (4)	-0,1666 (9)	4,5
C(12)	0,5511 (3)	0,0868 (4)	-0,2353 (10)	4,6
C(13)	0,5829 (2)	0,0319 (4)	-0,0440 (9)	4,7
C(14)	0,5419 (2)	-0,0566 (4)	0,0548 (9)	4,2
C(15)	0,5826 (3)	-0,1242 (5)	0,2071 (10)	6,0
C(16)	0,6429 (3)	-0,1185 (5)	0,0936 (10)	5,9
C(17)	0,6359 (2)	-0,0412 (4)	-0,1084 (9)	5,4
C(18)	0,6014 (3)	0,1184 (4)	0,1311 (11)	4,8
O(83)	0,2240 (2)	0,1975 (3)	0,1754 (9)	5,3
C(84)	0,1938 (3)	0,1543 (6)	0,3643 (15)	9,2
C(97)	0,6936 (6)	0,0127 (11)	-0,1710 (25)	7,2
O(98)	0,6955 (4)	0,0843 (8)	-0,3493 (19)	8,1
C(597)	0,6935 (7)	0,0233 (13)	-0,1562 (29)	8,7
O(598)	0,7348 (4)	-0,0517 (8)	-0,2059 (18)	8,1

Fig. 1. Distances interatomiques (Å) ( $\bar{\sigma} = 0,008$  Å), angles de valence ( $^{\circ}$ ) ( $\bar{\sigma} = 0,3^{\circ}$ ) et angles de torsion ( $^{\circ}$ ) ( $\bar{\sigma} = 0,8^{\circ}$ ).

Marsau, Leroy & Busetta, 1980). La présence du groupement hydroxy en position 3 du stéroïde ne perturbe pas la planéité du cycle *A* aromatique. Le cycle *B* est dans la forme demi chaise et le cycle *C* dans la forme chaise. Le cycle pentagonal *D* a une conformation intermédiaire entre la forme  $\beta$ -enveloppe et la forme demi chaise comme le montre les paramètres  $\Delta = 25^{\circ}$  et  $\varphi_m = 47^{\circ}$  (Altona, Geise & Romers, 1968).

Fig. 2. Projection de la molécule et des liaisons hydrogène (Å) ( $\bar{\sigma} = 0,01$  Å) sur le plan C(13)-C(17)-C(18) et perpendiculairement à ce plan.Fig. 3. Projection de la structure suivant l'axe *c* et des liaisons hydrogène (Å) ( $\bar{\sigma} = 0,01$  Å).

La principale différence entre les deux molécules intervient au niveau de la jonction *B/C*. L'aplatissement général de la molécule (Fig. 2) se traduit par une légère variation des angles de torsions, notamment des angles C(11)–C(8)–C(9)–C(14) et C(10)–C(8)–C(9)–C(7). L'atome d'oxygène O(3) occupe le site traditionnel déterminé pour les stéroïdes oestrogènes (Précigoux, 1978).

Le groupe hydroxyméthyle situé sur la position 17 $\beta$  occupe deux positions statistiques. L'une des positions de l'atome d'oxygène, O(598) sur la Fig. 2, est la même que celle trouvée pour la molécule d'hydroxyméthyle-17 $\beta$  oestratriène-1,3,5(10) ol-3 déjà citée, mais l'autre, O(98), est différente. Un calcul théorique utilisant le programme *GEMO* (Delettré, 1978) a mis en évidence la possibilité de trois positions pour ce groupement dont deux d'entre elles correspondent aux deux positions trouvées dans le cristal.

Les distances intramoléculaires existant entre l'atome O(3) et les atomes O(98) et O(598) sont respectivement égales à 11,3 et 12,3 Å. La cohésion cristalline est assurée par des liaisons de van der Waals

et un réseau de liaisons hydrogène statistiques suivant l'occupation des sites O(98) et O(598). La Fig. 3 rend compte des trois possibilités statistiques.

Les auteurs remercient les Drs Bucourt et Raynaud du Centre de Recherche Roussel Uclaf pour la fourniture de l'échantillon et l'intérêt porté à ce problème.

#### Références

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.  
 Busetta, B. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, S44.  
 Delettré, J. (1978). Thèse d'Etat. Univ. de Paris VI.  
 Giacovazzo, C. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 933–944.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 Précigoux, G. (1978). Thèse d'Etat. Univ. de Bordeaux I.  
 Précigoux, G., Marsau, P., Leroy, F. & Busetta, B. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 749–751.  
 Stewart, R. F., Davidson, E. R. & Simpson, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 2164–2167

## Structure of *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-L-prolyl-L-valylglycine Hemihydrate

BY ISAO TANAKA AND TAMAICHI ASHIDA

*Department of Applied Chemistry, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan*

(Received 15 January 1980; accepted 27 March 1980)

**Abstract.** C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>·½H<sub>2</sub>O, *M<sub>r</sub>* = 380.44, *P*2<sub>1</sub>, *a* = 15.783 (2), *b* = 13.428 (2), *c* = 9.815 (2) Å,  $\beta$  = 90.94 (1)°, *D<sub>o</sub>* = 1.19, *D<sub>c</sub>* (*Z* = 4) = 1.21 Mg m<sup>-3</sup>, m.p. 444–445 K; there are two independent molecules in an asymmetric unit. The structure was solved by the vector-space search method, and the final *R* index was 0.084. The crystal packing, in which two molecules are dimerized *via*  $\beta$ -sheet-type hydrogen bonds, is similar to that of the previously reported Boc-Pro-Ile-Gly-OH.

**Introduction.** Structures of some sequentially related oligopeptides have been studied in our laboratory to elucidate relationships between an amino acid sequence and its conformation, which is one of the central themes of the structural chemistry of peptides and proteins. In these studies the Boc-Pro-*X*-Gly-OH group is of considerable interest because of its conformational variety, *i.e.* the  $\beta$ -turn structure of Boc-Pro-Leu-Gly-OH (Ashida, Tanaka, Shimonishi & Kakudo, 1977), the polyproline II type and the  $\beta$ -turn structure of Boc-Pro-Pro-Gly-NH<sub>2</sub> (Tanaka, Ashida, Shimonishi

& Kakudo, 1979), and the dimer structure formed *via*  $\beta$ -sheet-type hydrogen bonds in Boc-Pro-Ile-Gly-OH (Yamada, Tanaka & Ashida, 1980). Following the study of these peptides, the structure of Boc-Pro-Val-Gly-OH is described in this paper.

The peptide was synthesized step-wise using dicyclohexylcarbodiimide as a condensation reagent with the protecting groups of *tert*-butoxycarbonyl and benzyl ester. The C-terminal benzyl group was finally removed and the product was crystallized from an ethyl acetate solution.

A crystal of dimensions 0.15 × 0.15 × 0.3 mm was used for the X-ray experiment. Intensity measurements were made on a Rigaku four-circle diffractometer with Ni-filtered Cu *K* $\alpha$  radiation up to  $2\theta$  = 120°. 3233 independent reflections were collected, of which 375 were considered to be non-observed. *L<sub>p</sub>* corrections were made but no absorption correction was applied.

The crystal has two crystallographically independent peptide molecules and one water molecule in an