

Table 2. Bond lengths (Å) and angles (°)

O(1)—C(1)	1.413 (3)	O(1)—C(4)	1.427 (3)
C(1)—C(2)	1.523 (5)	C(2)—C(3)	1.531 (5)
C(3)—C(4)	1.543 (5)	C(3)—C(8)	1.514 (5)
C(4)—C(17)	1.504 (5)	C(6)—C(7)	1.485 (5)
C(9)—C(10)	1.479 (4)	C(10)—C(11)	1.369 (4)
C(11)—C(12)	1.378 (5)	C(12)—C(13)	1.370 (5)
C(13)—C(14)	1.350 (5)	C(14)—C(15)	1.382 (5)
C(15)—C(10)	1.382 (4)	C(1)—O(2)	1.401 (3)
C(2)—O(3)	1.441 (3)	C(3)—O(5)	1.406 (3)
C(4)—O(8)	1.407 (3)	C(5)—O(2)	1.438 (4)
C(6)—O(3)	1.356 (3)	C(6)—O(4)	1.190 (4)
C(8)—O(6)	1.449 (3)	C(9)—O(6)	1.332 (3)
C(9)—O(7)	1.208 (4)	C(16)—O(8)	1.428 (4)
O(1)—C(1)—C(2)	106.7 (3)	O(1)—C(1)—O(2)	111.5 (3)
C(2)—C(1)—O(2)	109.2 (3)	C(1)—C(2)—C(3)	104.2 (2)
C(1)—C(2)—O(3)	108.0 (3)	C(3)—C(2)—O(3)	112.0 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	100.3 (2)	C(2)—C(3)—O(5)	110.6 (3)
C(4)—C(3)—O(5)	106.1 (2)	C(2)—C(3)—C(8)	115.8 (3)
C(4)—C(3)—C(8)	111.7 (3)	O(5)—C(3)—C(8)	111.5 (3)
O(1)—C(4)—C(3)	104.5 (2)	O(1)—C(4)—O(8)	110.1 (3)
C(3)—C(4)—O(8)	105.6 (2)	O(1)—C(4)—C(17)	107.6 (3)
C(3)—C(4)—C(17)	114.7 (3)	O(8)—C(4)—C(17)	113.9 (3)
O(3)—C(6)—C(7)	110.5 (3)	O(3)—C(6)—O(4)	123.0 (3)
C(7)—C(6)—O(4)	126.5 (3)	C(3)—C(8)—O(6)	107.2 (3)
O(6)—C(9)—O(7)	123.3 (3)	O(6)—C(9)—C(10)	113.4 (3)
O(7)—C(9)—C(10)	123.3 (3)	C(9)—C(10)—C(11)	122.6 (3)
C(9)—C(10)—C(15)	118.5 (3)	C(11)—C(10)—C(15)	118.9 (3)
C(10)—C(11)—C(12)	119.9 (3)	C(11)—C(12)—C(13)	120.6 (4)
C(12)—C(13)—C(14)	120.0 (3)	C(13)—C(14)—C(15)	119.9 (3)
C(10)—C(15)—C(14)	120.6 (3)	C(1)—O(2)—C(5)	112.2 (3)
C(2)—O(3)—C(6)	119.4 (3)	C(8)—O(6)—C(9)	115.8 (3)
C(4)—O(8)—C(16)	115.3 (3)	C(1)—O(1)—C(4)	110.6 (2)

Tables 1 and 2.* Fig. 1 shows the molecule with the atom-numbering scheme.

Discussion. The five-membered ring adopts the envelope conformation with C(3) 0.566 (4) Å out of the plane through O(1), C(1), C(2), and C(4). The bulky benzoyloxymethyl group is *exo* to the ring, and the two methoxy groups are *cis* to one another. The angle at O(1) is close to that in other saturated C₄O rings, but the ring valence angles at the C atoms vary from 100.3 (2) to 106.7 (2)°. There is an intermolecular hydrogen bond [H(5)···O(7')] 2.02 Å, O(5)···O(7') 2.835 (3) Å, where O(7') is generated from O(7) by the operation 1 + x, y, z].

We thank Dr F. Marsden for providing the sample of (I) and the Universidad de Los Andes for a Fellowship to AVR. All calculations were performed with programs written by GMS.

* A list of structure factors, H-atom coordinates, and anisotropic thermal parameters has been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 35866 (14 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- MARSDEN, F. (1978). Personal communication.
 UMINO, K., TAKEDA, N., ITO, Y. & OKUDA, T. (1974).
Chem. Pharm. Bull. **22**, 1233–1238.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1119–1122

Structure de l'Acétamido-1 Fluoro-2 Phényl-1 Cyclohexane *cis*, obtenu par Fluoroacétamidation Electrochimique du Phényl-1 Cyclohexène

PAR ABDELKADER BENSADAT, ELIANE LAURENT ET ROBERT TARDIVEL

Laboratoire de Chimie Organique III, ERA CNRS 611, Université Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France

ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique 2, Université Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France

(Reçu le 1 juin 1980, accepté le 17 décembre 1980)

Abstract. C₁₄H₁₈FNO, *M_r* = 235.3, orthorhombic, *Pna*2₁, *a* = 9.799 (1), *b* = 16.287 (2), *c* = 7.958 (1) Å, *V* = 1270.0 (4) Å³, *Z* = 4, *d_x* = 1.23 Mg m⁻³, μ(*λ*Cu *Kα*) = 0.72 mm⁻¹, *F*(000) = 504. Cu *Kα* intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer and the structure was determined by the direct method and Fourier syntheses. Anisotropic full-matrix least-squares refinement yielded a final *R* value of 0.030 for the 1117 actually measured

reflections. The F atom and the acetamido group are respectively linked in equatorial and axial positions. The structure proves that this electrochemical acetamidation is a *cis* addition. ¹H NMR spectra of the *cis* and *trans* isomers are briefly discussed.

Introduction. L'oxydation électrochimique de carbures éthyléniques en solution dans le milieu acétonitrile-sel (C₂H₅)₄NF, 3HF (0,3 *M*) permet d'obtenir des

fluoro-2 amides (Rozhkov, Aliev & Knunyants, 1976; Bensadat, Bodennec, Laurent & Tardivel, 1977). Cette réaction appliquée au phényl-1 cyclohexène conduit à deux acétamido-1 fluoro-2 phényl-1 cyclohexane stéréoisomères dans les proportions 95 et 5%. L'analyse des spectres RMN ^1H , ^{19}F et ^{13}C du produit majoritaire ne permet pas de lui attribuer une configuration sans ambiguïté. Nous avons donc déterminé la structure cristalline de ce produit majoritaire afin de préciser la stéréochimie de l'addition sur la double liaison du phénylcyclohexène et tenter de justifier les différences observées entre les spectres de RMN ^1H des deux fluoroacétamides obtenus.

La fluoroacétamidation du phényl-1 cyclohexène a été réalisée selon le mode expérimental décrit pour d'autres carbures éthyléniques (Bensadat, 1978). Les monocristaux ont été obtenus à partir d'une solution benzénique; la cristallisation a été provoquée par addition d'éther de pétrole.

L'examen sur chambres de Weissenberg et de précession a révélé la symétrie orthorhombique avec extinctions systématiques des ordres $Ok\ell$ pour $k + l = 2n + 1$ et $h0l$ pour $h = 2n + 1$. Celles-ci correspondent soit au groupe spatial $Pnam$ ($n^\circ 62$), soit au groupe $Pna2_1$ ($n^\circ 33$) qui s'est imposé au cours de la détermination de la structure, du fait que la molécule elle-même constitue le motif asymétrique ($Z = 4$).

Les intensités de 1424 réflexions indépendantes d'un octant de la sphère-limite ont été examinées en rayonnement $\text{Cu } K\alpha$ avec balayage ω - θ pour $2^\circ \leq \theta \leq 76^\circ$ sur un diffractomètre CAD-4 Nonius. Le cristal avait été taillé en parallélépipède de dimensions: $0,20 \times 0,25 \times 0,25$ mm. Seules 1117 réflexions émergeant de plus de 30% du fond continu ont été réellement mesurées et prises en compte pour l'affinement de la structure. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées; l'absorption a été négligée ($\mu = 0,72 \text{ mm}^{-1}$).

La mise à l'échelle absolue des 1424 intensités I_o/L_p a été effectuée par une variante de la méthode de Wilson. Nous avons introduit dans le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970) les 130 facteurs de structure normalisés tels que $|E| \geq 1,60$. En considérant le groupe $Pna2_1$, nous avons demandé au programme de choisir des réflexions définissant l'origine et quatre réflexions supplémentaires pour définir la base génératrice. On peut noter que la relation \sum_1 établit pour la réflexion 0,16,0 une probabilité $p_+ = 0,994$ à partir de neuf réflexions. La série de Fourier correspondant à la série de phases engendrées ayant les plus hautes figures de mérite a donné une image complète de la structure hormis les atomes d'hydrogène. La molécule de composé constitue le motif asymétrique et le choix du groupe a été ainsi confirmé.

L'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres B d'agitation thermique isotrope a conduit,

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et B_{eq} (\AA^2) avec écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}
C(1)	3177 (2)	3795 (1)	2500 (0)	3,0 (1)
C(2)	4533 (2)	4168 (1)	1912 (4)	3,4 (1)
C(3)	5323 (3)	3640 (2)	691 (5)	4,2 (1)
C(4)	4466 (3)	3438 (2)	-847 (5)	4,9 (2)
C(5)	3112 (3)	3047 (2)	-331 (5)	4,4 (1)
C(6)	2343 (2)	3599 (2)	892 (4)	3,6 (1)
C(7)	2439 (2)	4407 (1)	3650 (4)	3,0 (1)
C(8)	2491 (3)	4334 (2)	5393 (4)	3,9 (1)
C(9)	1849 (3)	4897 (2)	6417 (5)	4,5 (2)
C(10)	1145 (2)	5550 (2)	5756 (5)	4,3 (1)
C(11)	1096 (3)	5640 (2)	4047 (5)	4,4 (1)
C(12)	1743 (3)	5079 (1)	3003 (5)	3,9 (1)
C(13)	2530 (2)	2529 (1)	4047 (4)	3,5 (1)
C(14)	3058 (3)	1793 (2)	4976 (6)	4,9 (2)
N	3486 (2)	3030 (1)	3401 (4)	3,1 (1)
O	1297 (1)	2664 (1)	3904 (4)	4,3 (1)
F	5347 (1)	4318 (1)	3330 (4)	4,4 (1)

en six itérations, à un indice R égal à 0,089. L'affinement avec paramètres β_{ij} d'agitation thermique anisotrope a donné $R = 0,064$ en six itérations. Les 18 atomes d'hydrogène de la molécule ont été localisés par la série-différence consécutive. Chacun d'eux a été affecté du facteur d'agitation thermique isotrope équivalent de son atome porteur, facteur maintenu fixe ensuite. Les coordonnées de tous les atomes ont été alors affinées en cinq itérations. Les atomes d'hydrogène du groupement méthyle étant mal localisés, une série-différence a montré que cela provenait de la position erronée de l'un d'entre eux. L'affinement final a comporté deux itérations sur les paramètres des atomes du groupement méthyle et deux itérations sur tous les paramètres des atomes donnant l'indice final $R = 0,030$ et l'indice pondéré $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0,038$. La pondération utilisée était du type $w = (a + b|F_o|)^{-2}$. Le Tableau 1 rassemble les coordonnées atomiques affinées.*

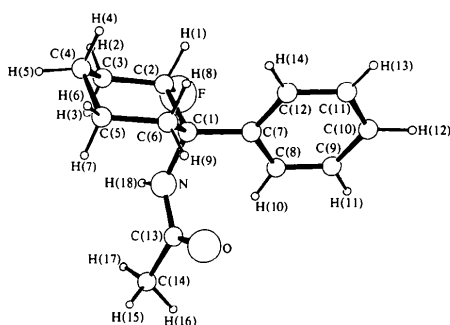
Discussion. La Fig. 1 représente la molécule dessinée par le programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Les longueurs et angles de liaison intramoléculaires sont dans le Tableau 2.

Le cyclohexane possède la conformation chaise avec des distances au plan moyen du cycle très homogènes

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène et les longueurs et angles de liaison impliquant les atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35881: 12 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. Longueurs (Å) et angles (°) de liaison intramoléculaires

C(1)—C(2)	1,534 (3)	C(10)—C(11)	1,369 (5)
C(4)—C(5)	1,528 (4)	C(2)—F	1,403 (3)
C(1)—C(7)	1,534 (3)	C(13)—C(14)	1,500 (4)
C(9)—C(10)	1,372 (4)	C(3)—C(4)	1,520 (4)
C(12)—C(7)	1,389 (3)	C(6)—C(1)	1,551 (3)
N—C(13)	1,344 (3)	C(8)—C(9)	1,378 (4)
C(2)—C(3)	1,511 (4)	C(11)—C(12)	1,388 (4)
C(5)—C(6)	1,525 (4)	C(1)—N	1,469 (3)
C(7)—C(8)	1,392 (4)	C(13)—O	1,233 (3)
C(2)—C(1)—C(7)	109,5 (2)	C(6)—C(1)—C(7)	112,1 (2)
C(7)—C(1)—N	110,9 (2)	C(2)—C(1)—C(6)	106,6 (2)
C(2)—C(1)—N	107,9 (2)	C(6)—C(1)—N	109,7 (2)
C(1)—C(2)—F	108,4 (2)	C(1)—C(2)—C(3)	114,5 (2)
F—C(2)—C(3)	109,0 (2)	C(2)—C(3)—C(4)	111,0 (2)
C(3)—C(4)—C(5)	110,7 (2)	C(4)—C(5)—C(6)	110,8 (2)
C(5)—C(6)—C(1)	112,8 (2)	C(1)—C(7)—C(8)	121,5 (2)
C(1)—C(7)—C(12)	121,5 (2)	C(8)—C(7)—C(12)	117,0 (2)
C(7)—C(8)—C(9)	121,0 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	121,2 (3)
C(9)—C(10)—C(11)	118,8 (3)	C(10)—C(11)—C(12)	120,5 (3)
C(11)—C(12)—C(7)	121,4 (3)	C(14)—C(13)—N	115,7 (2)
C(14)—C(13)—O	121,7 (2)	N—C(13)—O	122,6 (2)
C(1)—N—C(13)	123,9 (2)		

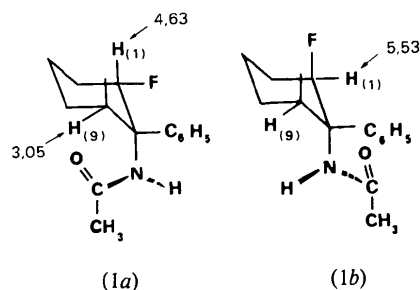
Fig. 1. Molécule d'isomère *cis* (1a).

pour les atomes de carbone constitutifs (Tableau 3). Les distances respectives au plan moyen pour les atomes de fluor, d'azote et du carbone C(7) montrent que les liaisons sont équatoriales pour le fluor et le phényle et que la fonction acétamido est fixée en position axiale: il s'agit donc de l'isomère *cis*. Le Tableau 3 concerne aussi les plans moyens du groupement phényle et du groupement acétamido. Les angles entre les plans moyens sont 71,9 (2)° pour les plans du cyclohexane et du phényle, 85,9 (2)° pour ceux du cyclohexane et du groupement acétamido, et 72,5 (3)° pour le phényle et le groupement acétamido.

On peut noter qu'il existe deux liaisons hydrogène intramoléculaires: l'une concernant l'atome de carbone en position 6 du cyclohexane et l'atome d'oxygène avec C(6)—H(9) = 1,04 (4), H(9)···O = 2,39 (4), C(6)···O = 3,020 (3) Å et C(6)—H(9)···O = 118 (3)°; l'autre concernant l'atome d'azote et l'atome de fluor avec N—H(18) = 0,92 (3), H(18)···F = 2,51 (3), N···F =

Tableau 3. Distances (Å) aux plans moyens

Cyclohexane [plan défini par les atomes C(1) à C(6)]			
$-2,017x + 14,084y - 3,646z - 4,026 = 0$			
C(1)	-0,234 (2)	C(4)	0,223 (3)
C(2)	0,232 (2)	C(5)	-0,242 (3)
C(3)	-0,225 (3)	C(6)	0,246 (3)
C(7)	0,357 (2)	N	-1,702 (2)
C(8)	-0,238 (2)	F	-0,238 (2)
Groupement phényle [plan défini par les atomes C(7) à C(12)]			
$-8,192x - 8,929y - 0,207z + 6,017 = 0$			
C(7)	0,009 (2)	C(10)	0,005 (2)
C(8)	-0,004 (3)	C(11)	0,000 (2)
C(9)	-0,003 (3)	C(12)	-0,007 (3)
Groupement acétamido (plan défini par les atomes mentionnés)			
$-0,091x - 8,426y - 6,810z + 4,916 = 0$			
C(1)	-0,013 (1)	N	0,016 (3)
C(13)	0,007 (3)	O	0,001 (3)
C(14)	-0,011 (4)		

Fig. 2. Isomères *cis* (1a) et *trans* (1b) et déplacements chimiques en p.p.m. (solvant CDCl₃).

2,781 (2) Å et N—H(18)···F = 97,5 (2,0)°. L'atome d'hydrogène H(18) est aussi impliqué dans une liaison intermoléculaire avec l'atome d'oxygène de la molécule occupant la position (i) = $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$, avec H(18)···Oⁱ = 2,11 (3), N···Oⁱ = 3,005 (2) Å et N—H(18)···Oⁱ = 164 (3)°.

La réaction de fluoroacétamidation par oxydation électrochimique du phényl-1 cyclohexène se produit donc avec 95% de *cis* addition donnant l'isomère (1a) (Fig. 2). L'étude des spectres de RMN de ¹⁹F et ¹H de l'isomère minoritaire (1b) montre que l'atome de fluor est axial et l'atome d'hydrogène H(1) équatorial. La comparaison des spectres RMN ¹H des isomères (1a) et (1b) fait apparaître un déblindage de 0,9 p.p.m. du proton H(1) dans (1b), ce qui s'accorde bien avec le fait qu'un hydrogène équatorial est en général déblindé par rapport à un hydrogène axial. De plus, dans (1b), le phényle est en position équatoriale; de ce fait, H(1) se trouve dans le cône de déblindage du phényle.

Le spectre RMN ^1H de (1a) présente un hydrogène fortement déblindé (massif à 3,05 p.p.m.). Nous pensons qu'il s'agit de l'hydrogène équatorial H(9). Cette interprétation s'accorde bien avec la liaison hydrogène entre le NH et le fluor mise en évidence par diffraction aux rayons X puisqu'elle amène le carbonyle du groupement acétamido à proximité de cet hydrogène. De plus, par double irradiation homonucléaire, on met en évidence que l'hydrogène, donnant son signal à 3,05 p.p.m., est couplé avec le fluor avec une constante de l'ordre de 8 Hz, ce qui est tout à fait compatible avec une constante $^4J_{\text{F}(\text{eq})\text{H}(\text{eq})}$ (Jonas, Gutowsky & Allerhand, 1965).

Références

- BENSADAT, A. (1978). Thèse de Doctorat de 3ème Cycle, Univ. Lyon I, n° 736.
 BENSADAT, A., BODENNEC, G., LAURENT, E. & TARDIVEL, R. (1977). *Tetrahedron Lett.* pp. 3799–3802.
 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.
 JONAS, J., GUTOWSKY, H. S. & ALLERHAND, A. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3396–3399.
 ROZHKOV, I. N., ALIEV, I. YA. & KNUNYANTS, I. L. (1976). *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 6, 1418–1421.

Acta Cryst. (1981). B37, 1122–1124

***N*-Acetyl-L-tyrosine**

BY STANLEY N. KOSZELAK

Laboratory of Protein Studies, Oklahoma Medical Research Foundation and the Department of Biochemistry and Molecular Biology, University of Oklahoma at Oklahoma City Health Sciences Center, Oklahoma City, Oklahoma 73102, USA

AND DICK VAN DER HELM

Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma 73104, USA

(Received 4 August 1980; accepted 18 November 1980)

Abstract. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$, monoclinic, $P2_1$, $a = 5.934$ (2), $b = 7.391$ (3), $c = 12.488$ (6) Å, $\beta = 101.19$ (3)°, $V = 537.3$ Å³ (all at $138 \pm 2\text{K}$), $a = 5.994$ (6), $b = 7.495$ (2), $c = 12.510$ (5) Å, $\beta = 101.77$ (6)° [all at 296 (2)K]; $Z = 2$, $M_r = 223.23$, D_x [296 (2)K] = 1.347, $D_m = 1.344$ Mg m⁻³. All intensity data were collected at $138 \pm 2\text{K}$. The final R value is 0.030 for all 1196 reflections. The crystal is stabilized by extensive intermolecular hydrogen bonding involving all N and O atoms. This compound differs from other structures of aromatic amino acids in that ψ^1 [N–C(1)–C(2)–O(1)] = 154° (*trans*) as opposed to the more common values near 0° (*cis*).

Introduction. The structure determination of *N*-acetyl-L-tyrosine was undertaken in order to compare its conformation with other aromatic amino acids and their derivatives.

The compound was purchased from Cyclo Chemical Corporation and was used without further purification. Large, clear, rod-shaped crystals were obtained by slow cooling of an aqueous solution. A crystal $0.43 \times 0.17 \times 0.13$ mm was used for data collection and unit-cell

determination at $138 \pm 2\text{K}$ using a Nonius CAD-4 automatic diffractometer controlled by a PDP8/e computer. The unit-cell dimensions were determined by a least-squares refinement of 48 reflections chosen from all octants of reciprocal space using Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.5405$ Å). The intensities of all 1196 independent reflections with $2\theta \leq 150^\circ$ were measured using θ - 2θ scans with variable scan rates and Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418$ Å). The scan range and receiving-aperture width were $(0.85 + 0.14 \tan \theta)^\circ$ and $(3.00 + 0.86 \tan \theta)$ mm respectively. The maximum scan time per reflection was 75s. For each reflection two thirds of the time was used in scanning the peak (P) and a sixth of the time in scanning each of the left and right backgrounds (LB and RB). The unscaled intensity was calculated by $I = P - 2(\text{LB} + \text{RB})$. The intensities of three monitor reflections were checked after every 5000 s of X-ray exposure and their net counts did not alter significantly over the course of data collection. Three orientation-control reflections were checked after every 200 measurements and no angular change larger than 0.1° was detected and, therefore, no reorientation was performed. Reflections with $I < 2\sigma(I)$ were assigned intensities equal to $1.4\sigma(I)$.