

Table 3. *Weighted least-squares planes*

Distances from the plane are given in Å.

Plane A: $3.005x + 7.733y - 4.657z = -2.515$

N	-0.005 (4)	O(2)	0.003 (5)
C(13)	0.005 (6)	O(3)	0.003 (5)

Plane B: $4.110x + 5.669y + 3.732z = 2.260$

C(5)	-0.005 (4)	C(10)	-0.015 (7)
C(8)	0.014 (4)	H1C(9)	-0.07 (3)
C(9)	-0.001 (5)	H2C(9)	-0.05 (4)

Plane C: $-2.940x - 6.499y + 5.817z = 1.002$

O(1)	0.010 (2)	C(4)	0.032 (6)
C(1)	0.000 (4)	C(6)	-0.039 (4)
C(2)	-0.016 (4)	C(7)	-0.074 (9)
C(3)	-0.015 (5)	HC(3)	-0.04 (5)

some twisting is apparent [see the displacements of C(4), C(6) and C(7)] in the α,β -unsaturated ketone moiety.

Bond distances and bond angles are all in good agreement with those determined for similar diastereoisomers of cyclohexanone by Calligaris, Giordano & Randaccio (1966) and Calligaris, Manzini, Pitacco & Valentin (1975).

The absolute configuration at C(11) has been determined to be *R* based upon the known absolute

configuration of (-)-carvone. Furthermore, the stereochemistry of the title compound is that required for the production of the major bicycloannulation product (Cory *et al.*, 1981).

We thank the Natural Science and Engineering Research Council of Canada for financial support of this work.

References

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 563–568.
 CALLIGARIS, M., GIORDANO, F. & RANDACCIO, L. (1966). *Ric. Sci.* **36**, 1333–1338.
 CALLIGARIS, M., MANZINI, G., PITACCO, G. & VALENTIN, E. (1975). *Tetrahedron*, **31**, 1501–1506.
 CORY, R. M., ANDERSON, P. C., MCLAREN, F. R. & YAMAMOTO, B. R. (1981). *Chem. Commun.* pp. 73–74.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 KLEIN, E. & OHLOFF, G. (1963). *Tetrahedron*, **19**, 1091–1099.
 LENHART, P. G. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 568–569.
 PAYNE, N. C. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1151–1156.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 TOLLIN, P. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 613–614.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1474–1477

Pivaloyl-glycyl-*N'*-méthyl-L-prolinamide Monohydratée

PAR A. AUBRY

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

ET G. BOUSSARD ET M. MARRAUD

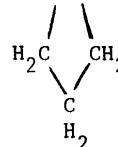
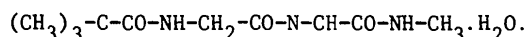
Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 23, ENSIC,
 1 rue Grandville, 54000 Nancy CEDEX, France

(Reçu le 8 octobre 1980, accepté le 24 février 1981)

Abstract. C₁₃H₂₃N₃O₃·H₂O, tetragonal, space group *P4*₃, *a* = 9.806 (1), *c* = 16.253 (3) Å, *V* = 1563 Å³, *d*_x = 1.22 Mg m⁻³, *Z* = 4 (*T* = 293 K). The final *R*_F is 0.048 for 917 observed reflections. Molecular conformations show opened forms stabilized by a three-dimensional network of hydrogen bonds.

Introduction. Dans le cadre de l'étude systématique des séquences dipeptidiques contenant le résidu proline et protégées aux deux extrémités par des fonctions amides (Aubry, Protas, Boussard & Marraud, 1977, 1979,

1980*a,b*; Boussard, Marraud & Néel, 1974; Boussard, Marraud & Aubry, 1979), nous présentons ici la structure cristalline de la pivaloyl-glycyl-*N'*-méthyl-L-prolinamide monohydratée (*t*BuCO-Gly-L-Pro-NHMe) de formule:



La numérotation utilisée est rappelée sur la Fig. 1. Les intensités diffractées ont été mesurées sur un monocristal en aiguille de longueur inférieure à 0,3 mm et de rayon voisin de 0,05 mm. Un diffractomètre automatique CAD-4 Nonius, muni d'un monochromateur au graphite réglé sur la radiation $K\alpha$ du cuivre, a été utilisé pour enregistrer 1518 réflexions indépendantes dans le domaine de Bragg compris entre 1 et 70°. 917 réflexions 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 ($\mu R \approx 0,2$).

La structure a été déterminée à l'aide du programme MULTAN 74 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). La position approchée des atomes d'hydrogène a été obtenue sur des synthèses de Fourier 'différence'. Toutes les positions atomiques ont été affinées par une méthode de moindres carrés avec matrice complète des équations normales (Sheldrick,

1976). L'indice résiduel final obtenu est $R_F = 0,048$.* 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 de 4 \AA^2 . Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques fractionnaires ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents B_{eq} .

Discussion. Les distances et angles de liaison sont indiqués sur la Fig. 1 qui est une représentation de la conformation moléculaire. Les écarts types sont en moyenne de 0,01 Å sur les distances et de 0,5° sur les angles. La faible précision est due à la médiocre qualité des cristaux disponibles. On note cependant la valeur relativement faible des paramètres d'agitation thermique des atomes C(8), C(9) et C(10) du cycle pyrrolidine qui est de conformation C^{γ} -endo (Balasubramanian, Lakshminarayanan, Sabesan, Tegoni, Venkatesan & Ramachandran, 1971).

Les trois liaisons peptidiques de conformation *trans* ne sont pas rigoureusement planes (Tableau 2) car les atomes de carbone liés aux azotes s'écartent sensiblement des plans peptidiques moyens (Tableau 3). Les valeurs des angles de torsion autour des liaisons du cycle et des angles utilisés conventionnellement

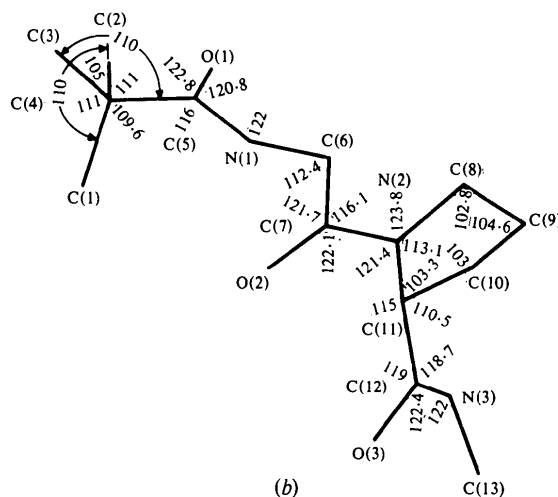
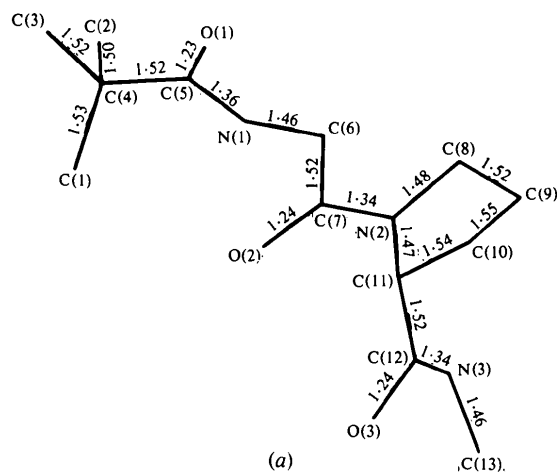


Fig. 1. (a) Distances (Å) et (b) angles (°) interatomiques.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres d'agitation thermique et les coordonnées fractionnaires des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36028: 9 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 ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique équivalents avec écarts types entre parenthèses

$$B_{eq} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}ab \cos \gamma + 2\beta_{13}ac \cos \beta + 2\beta_{23}bc \cos \alpha).$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
C(1)	1781 (11)	6028 (11)	9632 (10)	5,7 (4)
C(2)	2256 (27)	8179 (36)	10389 (15)	9,5 (7)
C(3)	1392 (15)	8353 (17)	9012 (12)	7,5 (5)
C(4)	2312 (9)	7496 (9)	9561 (8)	3,3 (2)
C(5)	3758 (9)	7485 (9)	9218 (8)	3,4 (3)
C(6)	6046 (9)	6491 (10)	9329 (8)	3,2 (2)
C(7)	6043 (8)	5313 (8)	8720 (7)	2,6 (2)
C(8)	8420 (9)	5990 (9)	8368 (8)	3,6 (3)
C(9)	9433 (9)	5298 (11)	7796 (9)	4,0 (3)
C(10)	8536 (10)	4541 (11)	7160 (8)	4,1 (3)
C(11)	7325 (8)	4039 (9)	7678 (8)	2,9 (2)
C(12)	7566 (8)	2584 (10)	7969 (8)	3,4 (3)
C(13)	8555 (12)	1039 (10)	8993 (9)	4,4 (3)
O(1)	4078 (6)	8082 (6)	8578 (6)	4,1 (2)
O(2)	5016 (6)	4601 (5)	8607 (6)	3,2 (2)
O(3)	7324 (7)	1633 (6)	7490 (6)	4,2 (2)
N(1)	4697 (8)	6773 (8)	9655 (7)	3,3 (2)
N(2)	7225 (6)	5065 (6)	8336 (7)	2,8 (2)
N(3)	8104 (8)	2385 (8)	8717 (7)	3,6 (2)
W	6259 (9)	-1043 (3)	7632 (0)	5,6 (2)

Tableau 2. Angles conformationnels (°) (IUPAC–IUB Commission on Biochemical Nomenclature, 1970)

	<i>t</i> BuCO-Gly-L- Pro-NHMe.H ₂ O ^a	<i>t</i> BuCO-L-Ala-L-Pro-NH <i>i</i> Pr.H ₂ O ^b	<i>i</i> PrCO-L-Ala-L- Pro-NH <i>i</i> Pr ^c	<i>t</i> BuCO-D-Ala-L- Pro-NH <i>i</i> Pr ^d		
φ_1	C(5)–N(1)–C(6)–C(7)	–79 (1)	–74,0 (5)	–64,0 (5)	–129,0 (6)	60,3 (4)
ψ_1	N(1)–C(6)–C(7)–N(2)	174 (1)	149,6 (4)	151,5 (4)	75,6 (7)	–140,1 (3)
φ_2	C(7)–N(2)–C(11)–C(12)	–85 (1)	–57,3 (5)	–82,6 (5)	–67,2 (8)	–89,1 (4)
ψ_2	N(2)–C(11)–C(12)–N(3)	–22 (1)	141,9 (4)	156,3 (4)	–22,2 (9)	9,3 (5)
χ_1	N(2)–C(11)–C(10)–C(9)	29 (1)	–10,9 (6)	29,5 (5)	19,0 (7)	36,4 (4)
χ_2	C(11)–C(10)–C(9)–C(8)	–37 (1)	13,2 (8)	–35,5 (6)	–30,0 (9)	–35,8 (4)
χ_3	C(10)–C(9)–C(8)–N(2)	29 (1)	–9,7 (8)	27,0 (5)	28,2 (8)	20,4 (4)
χ_4	C(9)–C(8)–N(2)–C(11)	–11 (1)	2,3 (6)	–9,1 (5)	–16,7 (8)	2,9 (4)
θ_4	C(8)–N(2)–C(11)–C(10)	–11 (1)	5,2 (5)	–12,6 (5)	–1,4 (7)	–24,6 (4)
ω_1	C(4)–C(5)–N(1)–C(6)	170 (1)	–174,7 (4)	173,1 (4)	–172,5 (5)	–176,3 (3)
ω_2	C(6)–C(7)–N(2)–C(11)	–174 (1)	–173,9 (4)	179,6 (4)	–178,8 (5)	176,4 (3)
ω_3	C(11)–C(12)–N(3)–C(13)	–171 (1)	–178,7 (4)	169,2 (4)	172,6 (6)	–177,6 (3)

Références: (a) Présent travail; (b) Aubry *et al.* (1980a); (c) Aubry *et al.* (1980b); (d) Aubry *et al.* (1979).

Tableau 3. Plans moyens de la molécule

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

(I) Plan moyen défini par les atomes C(4), C(5), O(1) et N(1)

$$0,340X + 1,297Y + 0,837Z = 23,309$$

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

C(4) 0,00 (1); C(5) 0,00 (1); O(1) –0,002 (7); N(1) 0,002 (9);
C(6) –0,22 (1)

(II) Plan moyen défini par les atomes C(6), C(7), O(2) et N(2)

$$0,445X - 0,994Y + 1,174Z = 14,111$$

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

C(6) 0,00 (1); C(7) –0,010 (9); O(2) 0,008 (7); N(2) 0,004 (7);
C(11) –0,13 (1); C(10) –0,72 (1); C(9) –0,18 (1); C(8) –0,19 (1)

(III) Plan moyen défini par les atomes C(11), C(12), O(3) et N(3)

$$1,529X + 0,074Y - 0,613Z = 3,617$$

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

C(11) 0,00 (1); C(12) –0,02 (1); O(3) 0,008 (7); N(3) 0,009 (9);
C(13) 0,19 (1)

Angle dièdre (°) entre (I) et (II) 92 (1)

(I) et (III) 83 (1)

(II) et (III) 93 (1)

(IUPAC–IUB Commission on Biochemical Nomenclature, 1970) pour décrire la conformation de la molécule sont rassemblées dans le Tableau 2 où figurent pour comparaison les valeurs relatives aux trois peptides homologues *t*BuCO-L-Ala-L-Pro-NH*i*Pr.H₂O (Aubry *et al.*, 1980a), *i*PrCO-L-Ala-L-Pro-NH*i*Pr (Aubry *et al.*, 1980b) et *t*BuCO-D-Ala-L-Pro-NH*i*Pr (Aubry *et al.*, 1979).

L'examen des distances interatomiques intermoléculaires montre que chaque molécule est liée à trois voisines au moyen de liaisons hydrogène. Tout d'abord chaque atome O(3) est lié aux atomes O(1) et H(N3) de deux molécules voisines par l'intermédiaire de la molécule d'eau [O(3)···W = 2,83 (1), W···O(1) = 2,77 (1), W···N(3) = 2,78 (1) Å; O(3)–W–O(1) = 128,1 (3), O(3)–W–N(3) = 92,1 (3), O(1)–W–N(3)

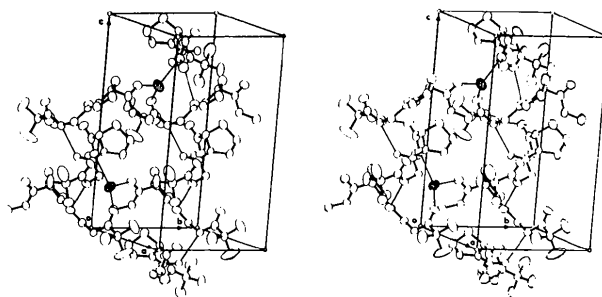


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la maille.

= 137,2 (4)°]. Ces quatre atomes N(3), O(1), O(3) et W sont en outre pratiquement coplanaires. De plus une liaison hydrogène N(1)···O(2) [N(1)···O(2) = 2,94 (1) Å] relativement faible assure le lien avec une troisième molécule. La Fig. 2 est une vue stéréoscopique (Johnson, 1965) de cet enchaînement moléculaire.

La conformation du résidu glycine est voisine de celle du résidu alanine dans *t*BuCO-L-Ala-L-Pro-NH*i*Pr.H₂O alors que celle du résidu proline se rapproche de celle du même résidu dans *i*PrCO-L-Ala-L-Pro-NH*i*Pr.

On note enfin que dans les séquences X-L-Pro étudiées on obtient un repliement β quand le résidu X est de configuration D (Aubry *et al.*, 1979) et des formes ouvertes quand X est de configuration L (Aubry *et al.*, 1980a,b). Le composé étudié ici conduisant à une forme ouverte, on peut remarquer que, bien qu'achiral, le résidu glycine se comporte plutôt comme un résidu de configuration L.

Références

- AUBRY, A., PROTAS, J., BOUSSARD, G. & MARRAUD, M. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2399–2406.
AUBRY, A., PROTAS, J., BOUSSARD, G. & MARRAUD, M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 694–699.

- AUBRY, A., PROTAS, J., BOUSSARD, G. & MARRAUD, M. (1980a). *Acta Cryst.* **B36**, 321–326.
- AUBRY, A., PROTAS, J., BOUSSARD, G. & MARRAUD, M. (1980b). *Acta Cryst.* **B36**, 2825–2827.
- BALASUBRAMANIAN, D., LAKSHMINARAYANAN, A. V., SABESAN, M. N., TEGONI, G., VENKATESAN, K. & RAMACHANDRAN, G. N. (1971). *Int. J. Protein Res.* **3**, 25–33.
- BOUSSARD, G., MARRAUD, M. & AUBRY, A. (1979). *Biopolymers*, **18**, 1297–1331.
- BOUSSARD, G., MARRAUD, M. & NÉEL, J. (1974). *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **71**, 1081–1091.
- IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *Biochemistry*, **9**, 3471–3479.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., WOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1974). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- SHELDRIK, G. M. (1976). Programmes pour la détermination de la structure cristalline. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1477–1480

Dichloro-6,6 Désoxy-6 Di-*O*-isopropylidène-1,2:3,4 (C-5-*S*)-C-Méthylène-5,6 α -D-Galactopyrannose

PAR A. AUBRY ET J. PROTAS

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

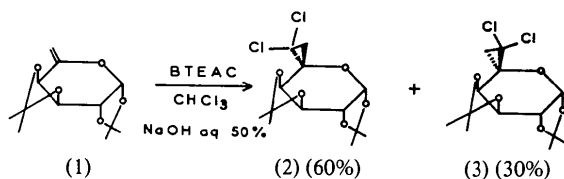
ET P. DUCHAUSSOY, P. DI CESARE ET B. GROSS

Laboratoire de Chimie Organique III, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 558, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy CEDEX, France

(Reçu le 5 juin 1980, accepté le 24 février 1981)

Abstract. $C_{13}H_{18}Cl_2O_5$, $M_r = 324$, orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 11.234$ (1), $b = 16.129$ (1), $c = 16.966$ (1) Å, $Z = 8$, $D_c = 1.40$ Mg m $^{-3}$. The final reliability index is 0.043 for 1718 independent reflections. The configuration agrees with $\alpha_D = -13^\circ$ ($c = 1$, $CHCl_3$).

Introduction. Le traitement du désoxy-6 di-*O*-isopropylidène-1,2:3,4 *L-arabino*-hexéno-5 pyrannose (1) en solution dans le chloroforme par une solution de soude aqueuse à 50% en présence d'une quantité catalytique de chlorure de benzyl(triéthyl)ammonium (BTEAC) fournit les deux dichlorocyclopropanes: le désoxy-6 (C-5-*R*)-C-(dichlorométhylène)-5,6 di-*O*-isopropylidène-1,2:3,4 α -D-galactopyrannose (2) et le dichloro-6,6 désoxy-6 di-*O*-isopropylidène-1,2:3,4 (C-5-*S*)-C-méthylène-5,6 α -D-galactopyrannose (3).



Ces deux composés constituent une étape clé dans la synthèse, effectuée à partir d'oses abondants et bon marché, en l'occurrence le D-galactose, de sucres rares ayant une chaîne ramifiée ou allongée, par ouverture électrophile du cycle cyclopropanique. Ces oses sont des constituants des oligosaccharides synthétisés par de nombreux microorganismes et doués souvent de propriétés biochimiques intéressantes, antibiotiques par exemple.

L'étude de la structure cristalline du composé (3) a permis de lever l'incertitude à propos de la configuration de l'atome de carbone C(5) et a fourni des renseignements sur le sens de l'addition du dichlorocarbène. Ainsi le composé (3) minoritaire résulte de l'attaque du dichlorocarbène sur le côté le plus encombré.

Les cristaux du composé (2) étant de très mauvaise qualité, sa structure n'a pu être résolue.

Le composé (3) cristallise avec deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. (La numérotation atomique utilisée est portée sur la Fig. 2.)

Les cristaux se détruisant à la lumière, quatre fragments monocristallins, de dimensions inférieures à 0,3 mm, ont été successivement utilisés pour enregistrer le réseau réciproque. Les mesures ont été arrêtées dès