

- MCCONNELL, H. M., HOFFMAN, B. M. & METZGER, R. M. (1965). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **53**, 46–53.
- MEGERT, S., POUGET, J. P. & COMÈS, R. (1978). *Ann. NY Acad. Sci.* **313**, 234–243.
- METZGER, R. J., TORRANCE, J. B., MAYERLE, J. J. & CROWLEY, J. I. (1978). *Bull. Am. Phys. Soc.* **23**, 356.
- PHILLIPS, T. E., KISTENMACHER, T. J., BLOCH, A. N. & COWAN, D. O. (1976). *Chem. Commun.* pp. 334–335.
- PHILLIPS, T. E., KISTENMACHER, T. J., COWAN, D. O., BECHGAARD, K. & BLOCH, A. N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 422–428.
- PIPPY, M. E. & AHMED, F. R. (1968). *MEAN PLANE*. NRC Crystallographic Programs, National Research Council, Ottawa, Canada.
- POUGET, J. P. S. (1980). *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on the Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids*. Dordrecht: Reidel.
- POUGET, J. P. S., KHANNA, S. K., DENOYER, F., COMÈS, R., GARITO, A. R. & HEEGER, A. J. (1976). *Phys. Rev. Lett.* **37**, 437–440.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WEGER, M. (1976). *Solid State Commun.* **19**, 1149–1155.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. Report ORNL-TM-229. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*, pp. 101–102. Cambridge Univ. Press.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 151–152.
- YAKUSHI, K., NISHIMURA, S., SUGANO, T., KURODA, H. & IKEMOTO, I. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 358–363.
- ZALKIN, A. (1965). *FORDAP*. Univ. of California, Berkeley.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1199–1203

Structure du *p*-Bromobenzoylglycinate de Hydroxy-2 Cyclopentyle-*trans*

PAR MICHELLE HAMELIN ET YVES JEANNIN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Université de Paris VI, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 12 février 1981, accepté le 13 octobre 1981)

Abstract

Crystals of $C_{14}H_{16}BrNO_4$ are monoclinic, space group $C2/c$, $a = 28.38$ (4), $b = 9.18$ (1), $c = 12.349$ (2) Å, $\beta = 108.76$ (4)°, $Z = 8$, $V = 3046$ (8) Å³, $d_m = 1.49$, $d_c = 1.51$ Mg m⁻³, $M_r = 342.19$. X-ray diffraction intensity data for 1655 observed reflexions were recorded at room temperature with an automated diffractometer. The structure was determined by the heavy-atom method and refined by full-matrix least squares to $R = 0.06$. The oxygen of the hydroxyl group does not form an intramolecular hydrogen bond with the carbonyl oxygen of the ester function, but is involved in two intermolecular hydrogen bonds. The hydroxyl group acts as a donor through its hydrogen to the oxygen of the peptide group of a second molecule and as an acceptor through the hydrogen of the peptidic nitrogen from a third molecule so building infinite chains.

Introduction

La synthèse du *p*-bromobenzoylglycinate de hydroxy-2 cyclopentyle-*trans* a été réalisée par Mestdagh & Julia

(communication personnelle). Il est intéressant de savoir si, dans un hydroxyester de ce type, l'un des oxygènes du groupement ester participe à une liaison hydrogène: la réactivité du groupement carbonyle pourrait s'en trouver modifiée.

La forme *trans* fut obtenue en faisant en premier lieu la synthèse de la *p*-bromobenzoylglycine puis celle du fluoborate de *p*-bromophényl-2 oxazolonium. Une solution de cette substance dans l'acétonitrile anhydre était alors ajoutée à une solution de cyclopentanediol-*trans* dans de l'acétonitrile anhydre. Après extraction, la phase organique était lavée et séchée. Le monoester était ensuite séparé par chromatographie. Deux cristallisations dans l'éther ont fourni les cristaux permettant une étude aux rayons X ($T_f = 365$ K). Ils se présentent sous forme de prismes plus ou moins allongés, le plus souvent d'un blanc opaque mais les plus petits sont transparents et s'éteignent parfaitement au microscope polarisant. Ils appartiennent au système monoclinique avec comme groupe spatial $C2/c$.

La structure a été établie à partir des données d'un diffractomètre automatique CAD-3 Enraf-Nonius avec anticathode de cuivre et filtre de nickel, en utilisant un cristal ayant comme dimensions: 0,15 × 0,21 × 0,37 mm. Les intensités furent enregistrées à la

température ambiante suivant le mode de balayage $\theta/2\theta$ jusqu'à $\theta = 60^\circ$. L'étendue du balayage effectué à la vitesse de $1/6 \text{ s}^{-1}$ correspondait à $1,15 + 0,4 \text{ tg } \theta$. Deux réflexions de référence, mesurées toutes les 40 réflexions, permirent d'estimer que les erreurs non statistiques sur les intensités étaient inférieures à 3%. Sur les 2275 réflexions enregistrées, 620 furent considérées non observées, leurs intensités ayant des valeurs inférieures à $3\sigma(I)$: $\sigma(I) = \{I + I_1 + I_2 + 0,02|I - I_1 - I_2|^2\}^{1/2}$. Les valeurs I_1 et I_2 correspondent aux intensités du fond continu mesurées en position fixe à chacune des extrémités du balayage. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation mais non de l'absorption [$\mu(\text{Cu K}\alpha) = 4,2 \text{ mm}^{-1}$].

La méthode de l'atome lourd a permis de résoudre ce problème structural. Les paramètres atomiques furent affinés par moindres carrés en inversant la matrice

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes équivalents

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Br	0,53272 (3)	0,32369 (9)	0,61924 (8)	8,3 (2)
C(1)	0,1751 (2)	0,0154 (7)	0,0589 (6)	6,5 (3)
C(2)	0,2572 (2)	-0,0448 (7)	0,1744 (5)	5,8 (3)
C(3)	0,2974 (2)	-0,1600 (7)	0,1955 (5)	5,8 (3)
C(4)	0,3695 (2)	-0,0076 (7)	0,2520 (5)	5,4 (2)
C(5)	0,4103 (2)	0,0655 (6)	0,3441 (5)	5,2 (2)
C(6)	0,4432 (3)	0,1516 (8)	0,3128 (5)	6,6 (3)
C(7)	0,4805 (3)	0,2288 (8)	0,3950 (7)	7,5 (4)
C(8)	0,4835 (2)	0,2151 (7)	0,5087 (6)	6,1 (3)
C(9)	0,4513 (3)	0,1284 (7)	0,5400 (5)	6,4 (3)
C(10)	0,4148 (3)	0,0539 (7)	0,4595 (5)	6,4 (3)
C(11)	0,1847 (3)	0,1384 (7)	-0,0093 (5)	6,4 (3)
C(12)	0,1717 (5)	0,0798 (11)	-0,1289 (7)	11,2 (6)
C(13)	0,1269 (5)	-0,0094 (14)	-0,1409 (13)	15,3 (4)
C(14)	0,1313 (3)	-0,0643 (10)	-0,0232 (12)	10,9 (5)
N	0,3429 (2)	-0,1114 (5)	0,2786 (4)	5,4 (2)
O(1)	0,2181 (1)	-0,0833 (5)	0,0855 (4)	6,6 (2)
O(2)	0,2598 (2)	0,0626 (5)	0,2308 (4)	8,1 (2)
O(3)	0,3602 (2)	0,0315 (5)	0,1513 (4)	7,2 (2)
O(4)	0,1496 (2)	0,2518 (5)	0,0005 (3)	7,9 (2)

Tableau 2. Longueurs des liaisons (Å)

Br—C(8)	1,891 (7)	C(3)—N	1,438 (8)
C(1)—C(11)	1,487 (9)	N—C(4)	1,322 (8)
C(11)—C(12)	1,503 (11)	C(4)—O(3)	1,239 (8)
C(12)—C(13)	1,48 (2)	C(4)—C(5)	1,497 (9)
C(13)—C(14)	1,51 (2)	C(5)—C(6)	1,371 (9)
C(14)—C(1)	1,518 (13)	C(6)—C(7)	1,400 (11)
C(11)—O(4)	1,472 (9)	C(7)—C(8)	1,385 (11)
C(1)—O(1)	1,469 (9)	C(8)—C(9)	1,360 (10)
O(1)—C(2)	1,335 (8)	C(9)—C(10)	1,366 (9)
C(2)—O(2)	1,196 (8)	C(5)—C(10)	1,394 (9)
C(2)—C(3)	1,515 (9)		

entière avec une version du programme *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962).

Des séries différences ont fait apparaître des hydrogènes. A chacun d'eux fut affecté le facteur de température isotrope de l'atome auquel il est lié. Les affinements ont été effectués avec des facteurs de température isotropes puis anisotropes sauf pour les atomes d'hydrogène. Pour chacun des atomes de carbone C(12), C(13) et C(14) l'un des hydrogènes fut introduit théoriquement.

Une pondération fut introduite en fin d'affinement (Cruickshank, 1961). Le facteur d'accord *R* atteint 0,060 ($R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$) et le coefficient $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (m - n)$ de 1,01 voisin de 1 est

Tableau 3. Angles de valence et écarts-type (°)

C(11)—C(1)—C(14)	104,3 (0,7)	C(3)—N—C(4)	120,0 (0,5)
C(11)—C(12)—C(13)	103,1 (0,9)	N—C(4)—O(3)	120,3 (0,6)
C(12)—C(13)—C(14)	106,8 (1,1)	O(3)—C(4)—C(5)	119,8 (0,5)
C(13)—C(14)—C(1)	106,2 (0,9)	N—C(4)—C(5)	120,0 (0,5)
C(1)—C(11)—O(4)	103,8 (0,5)	C(4)—C(5)—C(6)	118,3 (0,5)
O(4)—C(11)—C(12)	112,0 (0,6)	C(4)—C(5)—C(10)	122,4 (0,6)
C(11)—C(1)—O(1)	107,7 (0,5)	C(5)—C(6)—C(7)	120,7 (0,7)
C(1)—O(1)—C(2)	115,6 (0,5)	C(6)—C(7)—C(8)	118,4 (0,5)
O(1)—C(2)—O(2)	125,1 (0,6)	C(7)—C(8)—C(9)	120,9 (0,7)
O(2)—C(2)—C(3)	125,1 (0,6)	C(8)—C(9)—C(10)	120,6 (0,7)
O(1)—C(2)—C(3)	109,7 (0,5)	C(9)—C(10)—C(5)	120,2 (0,6)
C(2)—C(3)—N	111,0 (0,5)	C(7)—C(8)—Br	118,3 (0,5)
		C(9)—C(8)—Br	120,7 (0,5)

Tableau 4. Plans moyens et distances (Å) des atomes à ces plans

Les équations des plans moyens de la forme $lx + my + nz - p = 0$ sont établies par rapport à un système d'axes orthogonaux (*x* le long de **a**, *y* dans le plan *ab*, *z* le long de **c***).

Les coordonnées *x, y, z* des atomes et les distances des atomes à ces plans sont exprimées en Å. (Un astérisque dénote un atome n'ayant pas servi à définir le plan.)

(1) Cycle pentyle

$$0,7831x - 0,6218y - 0,0094z - 3,4899 = 0$$

C(1) 0,126 (7), C(11) -0,144 (7), C(12) 0,285 (13),
C(13) -0,163 (15), C(14) -0,129 (9), O(4)* -1,602 (5),
Br* 4,514 (9), O(1)* 1,559 (5)

(2) Cycle benzénique

$$-0,6218x + 0,7775y - 0,0946z + 6,3108 = 0$$

C(5) 0,004 (6), C(6) -0,005 (7), C(7) 0,001 (8), C(8) 0,003 (7),
C(9) -0,003 (7), C(10) -0,001 (7), Br* 0,059 (9), C(4)* 0,077 (7),
O(3)* 0,385 (5), N* -0,159 (5)

(3) Chaîne C(1)O(1)C(2)C(3)

$$0,6113x + 0,5053y - 0,6091z - 2,5713 = 0$$

C(1) -0,025 (7), O(1) 0,011 (4), C(2) 0,018 (7), C(3) -0,019 (6),
Br* 2,261 (9), N* 0,202 (5), C(11)* 1,365 (7), O(2)* 0,025 (5),
O(4)* 1,189 (5), C(14)* -0,370 (11)

(4) Groupement peptidique

$$0,7154x - 0,6868y - 0,1281z - 6,4590 = 0$$

O(3) 0,000 (5), C(4) 0,001 (6), N 0,001 (5), H(N) -0,032,
Br* 0,000 (7), C(5)* -0,031 (6), C(3)* -0,257 (7)

satisfaisant (m est le nombre d'observations et n le nombre de paramètres variables).*

Les calculs ont été effectués en prenant les facteurs de diffusion atomique des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) sauf pour l'hydrogène (Stewart, Davidson & Simpson, 1965), et en tenant

* Les listes des facteurs de structure, des coefficients d'agitation thermique anisotropes et des coordonnées expérimentales des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36481: 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.

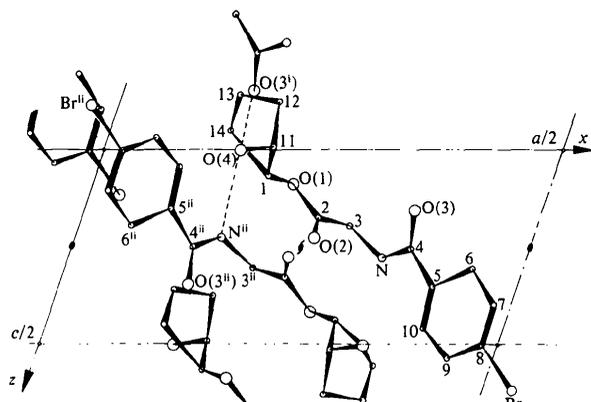


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan XOZ.

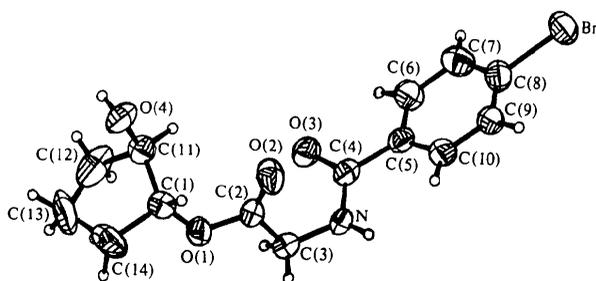


Fig. 2. Ellipsoïdes de vibration thermique à 50% de probabilité. On notera l'importante vibration thermique des trois groupements CH_2 : C(12), C(13), C(14), du cycle pentyle.

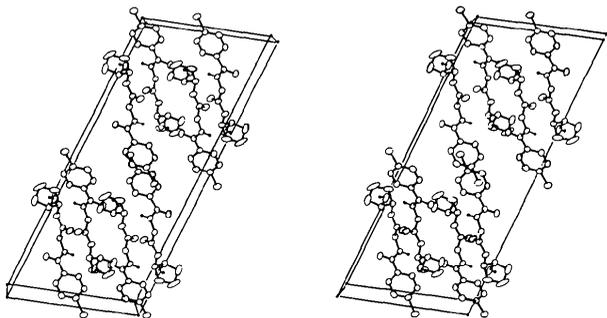


Fig. 3. Vue stéréoscopique de la molécule. (L'axe c est horizontal, l'axe a suivant la verticale.) Seuls les atomes d'hydrogène des groupements NH et OH sont représentés.

compte de la diffusion anormale du brome. Les distances, les angles de valence et les plans moyens ont été calculés par les programmes NRC (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966).

Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1. Les longueurs des liaisons et les angles de valence sont respectivement indiqués dans les Tableaux 2 et 3. Le Tableau 4 est relatif aux plans moyens pour divers groupes d'atomes de la molécule. La projection de la molécule sur le plan XOZ est donnée sur la Fig. 1 ainsi que son environnement. La Fig. 2 représente les ellipsoïdes de vibration thermique des atomes de la molécule et la Fig. 3 une vue stéréoscopique de la molécule.

Discussion

Le *p*-bromobenzoylglycinate de hydroxy-2 cyclopentyle-*trans* possède un groupement hydroxyle susceptible de former une liaison hydrogène inter- ou intramoléculaire. Une étude par infra-rouge (Bruce & Fife, 1962; Wright & Marchessault, 1968) de l'acétate de hydroxy-2 cyclopentyle-*trans* a mis en évidence une liaison hydrogène intramoléculaire avec l'oxygène carbonyle de la fonction ester. Dans le cas présentement étudié, la structure montre, sans ambiguïté, qu'il n'existe aucune liaison analogue. En effet, l'oxygène O(4) de la fonction hydroxyle contribue à une liaison hydrogène intermoléculaire. Il s'agit d'une assez forte liaison avec l'oxygène O(3') d'une molécule voisine se déduisant par l'opération de symétrie: $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$, puisque la distance O(4)–O(3') est 2,684 (6) Å. L'angle O(4)–H–O(3') est 170 (12)° et la distance HO(4)–O(3') est 1,97 (7) Å. Ce même oxygène O(4) est accepteur vis à vis du groupe NH^{II} d'une autre molécule voisine de symétrie $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$. L'azote d'une fonction peptidique peut participer à une faible liaison hydrogène. Cette remarque faite par Marsh, Ramakumar & Venkatesan (1976) se trouve ici confirmée. En effet, la distance O(4)– NH^{II} est 2,949 (6) Å. L'angle O(4)– HN^{II} – N^{II} est 162 (10)° et la distance HN^{II} –O(4) est 2,12 (8) Å.

Les molécules projetées sur le plan XOZ (Fig. 1) s'orientent presque parallèlement à la diagonale $\mathbf{a} \times \mathbf{c}$ de la maille cristalline. Les liaisons hydrogène sont sensiblement parallèles à la direction OZ avec comme pont l'oxygène O(4), l'angle N^{II} –O(4)–O(3') est 106,9 (2)°.

Le cycle benzénique présente pour l'une des liaisons adjacentes à la liaison C(8)–Br une longueur de 1,36 (1) Å nettement inférieure à la valeur moyenne admise. Toutefois, nous avons remarqué notamment dans le bromo-4' flavanone (Cantrell, Stalzer & Becker, 1974) une liaison de même longueur en position analogue. Ceci ne corrobore pas les observations de Brisse & Sygusch (1974), sans doute du fait d'inter-

actions moléculaires. Ces auteurs ont noté, en effet, un raccourcissement des deux liaisons pour divers chloro et bromophénols. La distance C(8)—Br de 1,891 (7) Å est par ailleurs typique des liaisons C(*sp*²)—Br (James & Williams, 1973).

Le cycle pentyle est constitué de carbones *sp*³, les angles de valence ayant tous des valeurs proches de 106°. Les longueurs des liaisons sont voisines de la limite inférieure admise (Ahmed, 1978). L'hydrogène relatif à la fonction hydroxyle est à 0,77 (7) Å de l'oxygène O(4). L'angle H—O(4)—C(11) est 108 (9)°. On constate qu'il existe une courte distance de 3,63 (1) Å entre le carbone C(13) et l'atome de brome d'une molécule voisine de symétrie $-\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, -1 + z$. On observe que les atomes C(12), C(13) et C(14) présentent une relativement forte agitation thermique qui pourrait être attribuée, en partie, à l'influence de ce brome, lui-même assez agité. Un cycle d'affinement faisant intervenir tous les atomes d'hydrogène de la molécule, indique pour les hydrogènes se rapportant à ces carbones des coefficients de température élevés de l'ordre de 10 Å². Leurs positions ne sont guère modifiées. Elles correspondent à des angles de valence satisfaisants.

Le groupement peptidique O=C—N—H se présente avec des longueurs de liaisons correspondant aux valeurs moyennes observées dans d'autres peptides (Marsh, Ramakumar & Venkatesan, 1976). L'hydrogène H(N) dont la position est déterminée expérimentalement donne des angles de valence voisins de 120°, en accord avec le caractère *sp*² de l'atome d'azote. La longueur de la liaison N—H(N) est 0,85 (7) Å.

Une étude à partir de calculs de plans moyens relatifs à divers groupes d'atomes renseigne sur la conformation moléculaire (Tableau 4). La planéité du cycle benzénique est rigoureuse. Dans une situation analogue, pour une substance possédant un bromophényle (Destro, 1979), le carbone lié au brome était significativement hors du plan moyen relatif au cycle benzénique. Par contre, comme dans la structure actuelle, le brome en était distant de 0,06 (1) Å. Les atomes du cycle pentyle ne sont pas coplanaires. Les oxygènes O(4) et O(1) sont de part et d'autre de son plan moyen avec des écarts respectifs de -1,60 (1) Å et 1,56 (1) Å. Il s'ensuit pour la molécule une configuration *trans*. L'angle dièdre entre les plans moyens de ces deux cycles est de 14,6 (3)°.

La chaîne C(1)—O(1)—C(2)—C(3) est presque plane. Elle relie les groupements cyclopentyle et peptidique en s'inclinant de 99,8 (6) sur chacun de leurs plans moyens respectifs qui font entre eux un angle de 7,8 (3)°. L'oxygène O(2) est dans le plan de cette chaîne puisqu'il est distant de 0,03 (1) Å de son plan moyen.

Comme le soulignent Marsh, Ramakumar & Venkatesan (1976), le groupement peptidique C(5)—C(4)—O(3)—N n'est pas rigoureusement plan.

Tableau 5. Angles de torsion (°) (écarts-type < 1,1°)

O(1)—C(1)—C(11)—O(4)	-162,1
O(1)—C(1)—C(11)—C(12)	80,3
C(2)—O(1)—C(1)—C(11)	-82,0
C(2)—O(1)—C(1)—C(14)	166,3
C(5)—C(4)—N—C(3)	-166,7
C(6)—C(5)—C(4)—O(3)	13,8
C(6)—C(5)—C(4)—N	-167,5

On observe un angle de torsion C(5)—C(4)—N—C(3) de -166 (1)° (Tableau 5). Ces auteurs ont trouvé pour la glycyphenylalanine -170°. Ceci correspond en effet à une torsion d'environ 10° autour de la liaison peptide.

Conclusion

La structure récemment publiée dite 'Ara-O' (Smith, Chwang & Sundaralingam, 1980) indique que les oxygènes des deux fonctions hydroxyles sont à la fois donneurs et accepteurs pour former une chaîne de liaisons hydrogène intermoléculaires mettant en jeu quatre atomes de la molécule. Il n'existe pas de liaisons intramoléculaires avec les oxygènes carbonyles comme cela se présente dans certains composés d'uracil.

Ce travail fournit un résultat comparable du point de vue de la fonction hydroxyle et indique que la fonction ester reste libre. Toutefois, dans le cas présent, l'existence d'une liaison intramoléculaire avec l'oxygène carbonyle de la fonction ester n'est pas exclue lorsque la molécule est isolée. Le cycle ainsi formé comprendrait sept atomes. Dans ces conditions peut-être y aurait-il une certaine tension ou bien cette liaison serait-elle suffisamment faible pour qu'à la cristallisation il s'établisse le système intermoléculaire de liaisons hydrogène NH...OH...O.

Cette structure montre donc le rôle très particulier de la fonction alcool qui s'insère entre le groupement NH et le groupement CO de deux fonctions peptidiques de molécules voisines pour participer à la cohésion cristalline.

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur Julia de leur avoir suggéré cette étude, Madame Mestdagh pour la préparation des cristaux et F. Robert pour l'enregistrement des données au diffractomètre.

Références

- AHMED, F. R. (1978). *Acta Cryst.* B34, 2589–2594.
 AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
 BRISSE, F. & SYGUSCH, J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 480–486.
 BRUCE, T. C. & FIFE, T. H. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1973–1979.

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CANTRELL, J. S., STALZER, R. A. & BECKER, T. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 154–161.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. Oxford: Pergamon Press.
- DESTRO, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1714–1717.
- JAMES, M. N. G. & WILLIAMS, G. J. B. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1172–1174.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III, pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
- MARSH, R. E., RAMAKUMAR, S. & VENKATESAN, K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 66–70.
- SMITH, J. L., CHWANG, A. & SUNDARALINGAM, M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 833–837.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WRIGHT, R. W. & MARCHESSAULT, R. M. (1968). *Can. J. Chem.* **46**, 2567–2575.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1203–1207

Benzyloxycarbonylprolylproline and *N*-Benzyloxycarbonylprolyl-L-azetidine-2-carboxylic Acid

BY ROBERT H. BLESSING AND G. DAVID SMITH

Medical Foundation of Buffalo Inc., 73 High Street, Buffalo, New York 14203, USA

(Received 14 July 1981; accepted 14 October 1981)

Abstract

Both Z-Pro-Pro-OH, $C_{18}H_{22}N_2O_5$, $M_r = 346.39$, and Z-Pro-Aze-OH, $C_{17}H_{20}N_2O_5$, $M_r = 332.36$, crystallize in the monoclinic space group $P2_1$ with $Z = 2$. Their respective lattice parameters are $a = 10.446$ (4), $b = 14.527$ (6), $c = 6.107$ (3) Å, $\beta = 114.79$ (5)°, with $V = 841$ (1) Å³, $d_x = 1.367$ (2) g cm⁻³ and $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.08$ cm⁻¹; and $a = 10.161$ (7), $b = 14.743$ (13), $c = 5.640$ (5) Å, $\beta = 109.63$ (4)°, with $V = 796$ (2) Å³, $d_m = 1.38$ (1), $d_x = 1.387$ (3) g cm⁻³ and $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.11$ cm⁻¹. For both crystals counter data were measured to $(\sin \theta)/\lambda = 0.70$ Å⁻¹. The structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares fit to the data with $F_o > 2\sigma(F_o)$. The final values of $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$ were 0.064 (1425 data) and 0.048 (1702 data) respectively. The two crystals are isostructural. In each molecule the peptide bond is *trans*, but the urethane bond is *cis*, so that the benzyloxycarbonyl group is folded back on the dipeptide. The dipeptide conformations are semi-extended. The conformation angles (ϕ, ψ) for Z-Pro-Pro-OH are -65 and 155° for the first residue and -53 and 142° for the second; the corresponding values for Z-Pro-Aze-OH are -60 and 152°, and -52 and 139°.

Introduction

Azetidine-2-carboxylic acid (Aze, 1) and proline (Pro, 2) differ in chemical structure by a single methylene group. The crystal structure of L-Aze has been

analyzed by Berman, McGandy, Burgner & Van Etten (1969). They cited reports of toxic effects of Aze reversible by simultaneous administration of Pro, and they concluded that the conformations of Aze and Pro differ enough that replacement of Pro by Aze in proteins would cause structural changes large enough to account for the toxic effects. Whereas Berman *et al.* (1969) were able to compare Aze and Pro as the free, zwitterionic, imino acid structures, (1) and (2), the two molecules named in the title (hereafter Z-Pro-Pro-OH and Z-Pro-Aze-OH respectively) allow a comparison of Aze and Pro as corresponding peptide residues.



Experimental

Crystals suitable for the X-ray diffraction measurements were kindly provided by Professor Robert L. Van Etten of Purdue University. Crystal quality, diffraction symmetry, and approximate lattice dimensions were determined from Buerger precession photographs. The density of Z-Pro-Aze-OH was measured by flotation in a mixture of chlorobenzene and bromobenzene.

Quantitative diffraction data were measured on a Picker four-circle diffractometer equipped with the Picker-Furnas monochromator. Mo $K\alpha$ X-rays ($\lambda =$