

A recent published compilation of ϕ/ψ angles of C-terminally-unprotected Aib residues (Toniolo *et al.*, 1982) has shown that the ϕ/ψ Aib angles of the title compound are quite different from those found in Boc-Aib-OH, Z-Aib-Aib-OH, Boc-Gly-Aib-OH and Z-(Aib)₄-OH. However, there seems to be a confusion about the definition of the ψ angle at the C termini. In principle, both O atoms in the carboxy group can be used for the ψ -angle calculation. According to the recommendation of the IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature (1970) we have used the N(2)-C(9)-C(12)-O(4) torsion angle, although the N(2)-C(9)-C(12)-O(5) torsional angle (-169.5°) seems to be a better ψ definition.

The reason for the ϕ/ψ deviation mentioned above may be due to the close proximity of the Aib residue to the free carboxy group, which is part of a strong intermolecular hydrogen bond [O(5)...O(3')] 2.581 Å; O(3') at $x, y, 1+z$. This hydrogen bond causes the linear arrangement of the molecules along the c axis (see Fig. 3). Another weaker intermolecular hydrogen bond is found between N(1) and O(2) [N(1)...O(2')] 3.133 Å; O(2') at $1-x, y, z$] connecting the dipeptide chains along the a axis. This leads to a two-dimensional network

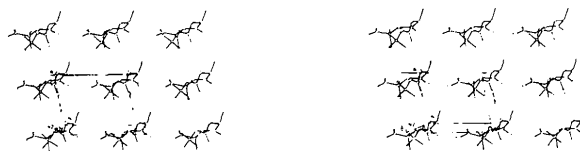


Fig. 3. Molecular packing and hydrogen bonding for Boc-L-Ala-Aib-OH viewed approximately along the b axis. Hydrogen bonds are shown as dashed lines. From an origin at the lower rear left-hand corner, a is up and c is to the right.

parallel to the (010) plane, whereas in the third dimension, *i.e.* along the b axis, only hydrophobic interactions are observable.

We are grateful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB76) and to the Fonds der Chemischen Industrie for financial support of this work.

References

- BENEDETTI, E., BAVOSO, A., DI BLASIO, B., PAVONE, V., PEDONE, C., CRISMA, M., BONORA, G. M. & TONIOLO, C. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2437-2444.
- BOSCH, R., JUNG, G. & WINTER, W. (1983). *Acta Cryst.* Submitted.
- BUTTERS, T., HÜTTER, P., JUNG, G., PAULS, N., SCHMITT, H., SHELDRICK, G. M. & WINTER, W. (1981). *Angew. Chem.* **93**, 904-905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 889-890.
- CHOU, P. Y. & FASMAN, G. D. (1977). *J. Mol. Biol.* **115**, 135-175.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
- IUPAC-IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *J. Mol. Biol.* **52**, 1-17.
- JUNG, G., BRÜCKNER, H. & SCHMITT, H. (1981). *Structure and Activity of Natural Peptides*, edited by W. VOELTER & G. WEITZEL, pp. 75-114. Berlin: de Gruyter.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN 80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MAYR, W., JUNG, G. & STRÄHLE, J. (1980). *Justus Liebig's Ann. Chem.* pp. 715-724.
- SCHMITT, H., WINTER, W., BOSCH, R. & JUNG, G. (1982). *Justus Liebig's Ann. Chem.* pp. 1304-1321, and references cited therein.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England.
- TONIOLO, C., BONORA, G. M., BAVOSO, A., BENEDETTI, E., DI BLASIO, B., PAVONE, V. & PEDONE, C. (1982). *Biopolymers*. In the press.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 483-485

Structure de (Pipéridino-1 éthyl)-2 Dihydro-2,3 Benzo[*b*]thiophénedioxyde-1,1, C₁₅H₂₁NO₂S

PAR FRANCIS ABRAHAM ET JACQUES TREHOUX

Equipe de Cristallographie et Physico-Chimie du Solide, ENSCL, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

ET P. GRANDCLAUDON

Laboratoire de Chimie Organique Physique ERA-CNRS 827, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

(Reçu le 28 mai 1982, accepté le 10 décembre 1982)

Abstract. $M_r = 279.40$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 94.43(3)^\circ$, $V = 1502.66 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_m = 1.21(3)$, $D_x = 12.933(3)$, $b = 10.201(2)$, $c = 11.424(2) \text{ \AA}$, $\beta = 1.23 \text{ Mg m}^{-3}$, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 2.08 \text{ cm}^{-1}$,

0108-2701/83/040483-03\$01.50 © 1983 International Union of Crystallography

$F(000) = 600$, $R = 0.038$, $R_w = 0.039$ for 1124 unique diffractometer data. The piperidine ring exhibits a chair conformation. The structure shows that the addition of piperidine to 2-ethylbenzo[*b*]thiophene 1,1-dioxide gives the *threo* diastereoisomer in good agreement with NMR studies.

Introduction. En étendant la réaction d'addition des amines sur le benzo[*b*]thiophénedioxyde-1,1 (Bordwell & McKellin, 1950) au cas des alcoyl-2 benzo[*b*]thiophénedioxyde-1,1, il a été montré que l'addition de l'amine a lieu sur la chaîne latérale et suppose une isomérisation du dioxyde de départ (Grandclaude & Lablache-Comber, 1982). L'addition de la pipéridine sur l'éthyl-2 benzo[*b*]thiophénedioxyde-1,1 ne donne qu'un seul des diastéréoisomères possibles mais les données de la résonance magnétique nucléaire ne permettent pas d'établir définitivement la nature du diastéréoisomère présent. Or, la structure de ces stéréoisomères est un élément important pour préciser le mécanisme d'isomérisation de l'éthyl-2 benzo[*b*]thiophénedioxyde-1,1. C'est dans ce but que nous avons entrepris la détermination structurale de ce composé par diffraction des rayons X.

Partie expérimentale. Réaction de l'éthyl-1 benzo[*b*]thiophénedioxyde-1,1 avec la pipéridine à l'ébullition pendant 100 h; caractérisé par analyse élémentaire, spectre infra-rouge et spectre RMN (¹H, ¹³C); paramètres de maille obtenus à partir de 25 réflexions; cristal en plaquette, masse volumique mesurée par flottation, diffractomètre Philips PW 1100, 3804 réflexions avec $2 < \theta < 22^\circ$, $-13 \leq h \leq 13$, $-10 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 10$, dont 2132 avec $I > 3\sigma(I)$, 1124 réflexions indépendantes, 3 réflexions de référence (122, 400, 213); correction de Lorentz-polarisation, pas de correction d'absorption; méthodes directes, *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970), affinement par moindres carrés (matrice entière), H localisés par synthèses Fourier différence, puis affinement de leur position; autres atomes: affinement position, *B* isotrope puis anisotrope; $R_w = 0.039$, $w = 1$; facteurs de diffusion (Cromer & Waber, 1965), corrigés de la dispersion anormale (Cromer & Liberman, 1970).*

Discussion. Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1 et les distances et angles dans le Tableau 2. La molécule est représentée sur la Fig. 1.

* Les listes des facteurs de structure et des coefficients d'agitation thermique anisotrope, les positions des atomes d'hydrogène et les distances et angles interatomiques faisant intervenir les atomes d'hydrogène et des équations des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38277: 13 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.

Le cycle benzénique du fragment de dihydrobenzo[*b*]thiophénedioxyde est peu perturbé, les distances C—C vont de 1,371 (8) à 1,397 (8) Å [moyenne = 1,381 (8) Å]. L'écart au plan le plus important est enregistré pour l'atome C(9) [0,013 (4) Å]. Les longueurs des liaisons S—C ont deux valeurs distinctes: 1,761 (5) et 1,814 (5) Å en bon accord avec celles obtenues dans des travaux précédents (McGregor & Speakman, 1969; Sime & Abrahams, 1960; Bolognesi & Rossi, 1977). La différence entre les deux valeurs peut être due à une interaction entre les orbitales d_{xy} du soufre et les orbitales $p\pi$ du carbone aromatique C(4) (Koch & Moffit, 1951).

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et coefficients d'agitation thermique *B* (Å²)

Les coordonnées des atomes ont été multipliées par 10⁴.

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}
S(1)	993 (1)	2622 (1)	4504 (1)	3,76 (6)
O(2)	1378 (3)	2113 (3)	5625 (2)	5,3 (2)
O(3)	1211 (3)	3967 (3)	4243 (3)	5,68 (2)
C(4)	-349 (4)	2314 (4)	4314 (4)	3,8 (2)
C(5)	-1101 (5)	3006 (5)	4829 (5)	5,1 (3)
C(6)	-2124 (5)	2608 (6)	4597 (6)	6,2 (3)
C(7)	-2352 (5)	1549 (6)	3868 (6)	6,3 (3)
C(8)	-1584 (5)	877 (6)	3358 (5)	5,7 (3)
C(9)	-549 (4)	1244 (4)	3600 (4)	4,1 (2)
C(10)	383 (4)	576 (5)	3188 (5)	4,6 (3)
C(11)	1302 (4)	1528 (5)	3329 (4)	3,9 (2)
C(12)	2367 (4)	920 (5)	3594 (4)	4,5 (3)
C(13)	2597 (6)	-56 (7)	2623 (6)	7,5 (3)
N(14)	3139 (3)	1961 (4)	3827 (3)	4,3 (2)
C(15)	4068 (5)	1509 (7)	4524 (4)	6,5 (3)
C(16)	4742 (5)	2644 (9)	4931 (6)	7,5 (4)
C(17)	5038 (5)	3486 (8)	3904 (6)	6,9 (3)
C(18)	4060 (5)	3888 (7)	3171 (6)	6,8 (3)
C(19)	3429 (5)	2686 (7)	2801 (5)	6,0 (3)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles significatifs (°)

S(1)—O(2)	1,435 (3)	C(11)—S(1)	1,814 (5)
S(1)—O(3)	1,437 (3)	C(11)—C(12)	1,519 (7)
S(1)—C(4)	1,761 (5)	C(12)—C(13)	1,537 (9)
C(4)—C(5)	1,371 (8)	C(12)—N(14)	1,468 (6)
C(5)—C(6)	1,390 (9)	N(14)—C(15)	1,464 (7)
C(6)—C(7)	1,384 (9)	C(15)—C(16)	1,501 (11)
C(7)—C(8)	1,372 (9)	C(16)—C(17)	1,526 (11)
C(8)—C(9)	1,397 (8)	C(17)—C(18)	1,518 (9)
C(9)—C(4)	1,375 (6)	C(18)—C(19)	1,515 (10)
C(9)—C(10)	1,492 (7)	C(19)—N(14)	1,459 (7)
C(10)—C(11)	1,534 (7)		
O(2)—S(1)—O(3)	118,1 (4)	C(9)—C(10)—C(11)	108,4 (7)
O(2)—S(1)—C(4)	110,9 (4)	C(10)—C(11)—C(12)	116,5 (8)
O(2)—S(1)—C(4)	108,4 (5)	C(12)—C(11)—S(1)	110,6 (5)
O(3)—S(1)—C(4)	110,6 (5)	S(1)—C(11)—C(10)	104,7 (5)
O(3)—S(1)—C(11)	112,1 (5)	C(11)—C(12)—C(13)	110,1 (8)
C(11)—S(1)—C(4)	94,0 (4)	C(13)—C(12)—N(14)	115,6 (9)
S(1)—C(4)—C(5)	125,5 (9)	C(11)—C(12)—N(14)	109,5 (7)
S(1)—C(4)—C(9)	110,7 (9)	C(12)—N(14)—C(15)	112,9 (8)
C(5)—C(4)—C(9)	123,8 (10)	C(15)—N(14)—C(19)	110,2 (8)
C(4)—C(5)—C(6)	117,7 (11)	C(12)—N(14)—C(19)	115,8 (9)
C(5)—C(6)—C(7)	119,9 (11)	N(14)—C(15)—C(16)	111,0 (9)
C(6)—C(7)—C(8)	121,2 (12)	C(15)—C(16)—C(17)	111,7 (11)
C(7)—C(8)—C(9)	119,8 (11)	C(16)—C(17)—C(18)	109,2 (10)
C(8)—C(9)—C(10)	126,9 (11)	C(17)—C(18)—C(19)	110,1 (9)
C(4)—C(9)—C(10)	115,5 (8)	C(18)—C(19)—N(14)	110,6 (9)
C(8)—C(9)—C(4)	117,6 (9)		

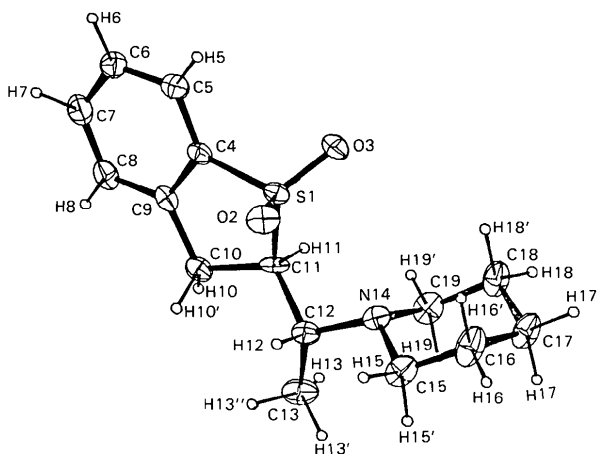


Fig. 1. Configuration de la molécule.

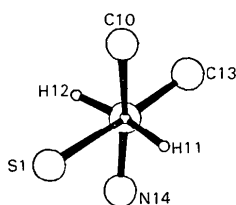


Fig. 2. Une projection de Newman suivant la direction C(11)-C(12).

Les distances C—C [moyenne = 1,515 (10) Å] et C—N, à l'intérieur du cycle pipéridine, sont en bon accord avec celles reportées pour d'autres composés (Jaskolski, Gdaniec & Kosturkiewicz, 1977). Le cycle adopte une conformation chaise.

La Fig. 2 montre une projection de Newman suivant la direction C(11)—C(12); elle met en évidence la présence du diastéréoisomère *thréo*. L'angle H(11)—C(11), C(12)—H(12) vaut 168,5 (10)°, cette valeur est en bon accord avec la constante de couplage $^3J = 10,5$ Hz calculée à partir du spectre RMN (Grandclaoudon & Lablache-Combiér, 1982).

Références

- BOLOGNESI, M. & ROSSI, G. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 122–124.
 BORDWELL, F. G. & MCKELLIN (1950). *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1985–1988.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 GRANDCLAUDON, P. & LABLACHE-COMBIER, A. (1982). *J. Org. Chem.* A paraître.
 JASKOLSKI, M., GDANIEC, M. & KOSTURKIEWICZ, Z. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1627–1629.
 KOCH, H. P. & MOFFIT, W. E. (1951). *Trans. Faraday Soc.* **47**, 7–15.
 MCGREGOR, D. R. & SPEAKMAN, J. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 540–546.
 SIME, J. C. & ABRAHAMS, S. C. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1–9.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 485–487

N-Methylacetamide Hemihydrochloride, $C_3H_7NO \cdot \frac{1}{2}HCl$

BY MOHSEN JABER

Faculty of Sciences, Lebanese University, Hadeth-Beirut, Lebanon

JEAN GUILHEM

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

AND HENRI LOISELEUR

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

(Received 1 October 1982; accepted 10 December 1982)

Abstract. $M_r = 91.33$, $C2$, $a = 8.454$ (4), $b = 10.597$ (5), $c = 11.754$ (5) Å, $\beta = 111.09$ (8)°, $V = 982$ (2) Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.23$ Mg m⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 0.35$ mm⁻¹, $F(000) = 392$, $R = 0.044$ for 1034 observed reflections. The five main atoms

within each of the two independent *N*-methylacetamide molecules are planar. HCl molecules appear to be entirely dissociated. O...H⁺...O and N—H...Cl⁻ hydrogen bonds produce a structure constituted of infinite chains.