

References

- GHATAK, U. R., GHOSH, S. & SANYAL, B. (1980). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 2881–2886.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- VICKERY, B. L., BRIGHT, D. & MALLINSON, P. R. (1973). Accession No. 111 in *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1764–1766

N-Benzyl-D-gluconamide

PAR Y. ODDON ET N. DARBON-MEYSSONNIER

Laboratoire de Chimie Bioorganique, UER des sciences, Université d'Avignon, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon, France

J. P. REBOUL

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Faculté de Pharmacie, Université d'Aix-Marseille II, 27 boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France

G. PEPE

Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, Université d'Aix-Marseille III, Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille CEDEX 2, France

ET E. DECOSTER ET A. A. PAVIA

Laboratoire de Chimie Bioorganique, UER des sciences, Université d'Avignon, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon, France

(Reçu le 6 décembre 1985, accepté le 12 mai 1986)

Abstract. C₁₃H₁₉NO₆, $M_r = 285.3$, triclinic, $P1$, $a = 4.820$ (2), $b = 5.083$ (3), $c = 14.334$ (6) Å, $\alpha = 96.91$ (4), $\beta = 83.10$ (3), $\gamma = 97.12$ (4)°, $V = 344.0$ (8) Å³, $Z = 1$, $D_x = 1.378$ (3), $D_m = 1.38$ (1) Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.069$ mm⁻¹, $F(000) = 152$, $T = 293$ K, final $R = 0.049$ for 1270 independent observed reflections. Six hydrogen bonds link the molecules to form the crystal. In common with related compounds, the gluconamide part of the molecule has a linear conformation with its long axis parallel to [100]. Comparison with related molecules supports the hypothesis that the length of the hydrophobic chain is related to the sweetness or bitterness of the compound.

Introduction. Ce travail s'inscrit le cadre d'un ensemble de recherches concernant la synthèse chimique, les propriétés conformationnelles et le pouvoir sucrant ou amer d'un certain nombre de gluconamides.

La structure du *N*-benzyl-D-gluconamide montre l'existence de nombreuses liaisons hydrogène. Une étude comparative succincte est faite avec le *N*-cyclohexyl-D-gluconamide (Darbon, Odon, Lacombe, Decoster, Pavia & Reboul, 1984) ainsi qu'avec les

N-isopropyl-D-gluconamide et *N,N'*-diéthyl-D-gluconamide (Darbon-Meyssonier, Odon, Decoster, Pavia, Pepe & Reboul, 1985) et le *N*-(chloro-2-éthyl)-D-gluconamide (Satzke & Mackay, 1975; Sindt & Mackay, 1977).

Partie expérimentale. Préparation suivant la méthode décrite par Ishikawa (1964). Recristallisation dans l'eau par évaporation lente, cristaux incolores sous forme de plaquettes. Masse volumique mesurée par flottaison du cristal dans un mélange hexane/CCl₄. Cristal taillé approximativement sous forme de cube de 0,18 mm. Mesures sur diffractomètre Nonius CAD-4 avec θ compris entre 4 et 33°, radiation Mo $K\alpha$, monochromateur de graphite, enregistrement des réflexions avec $(\sin\theta)_{\max}/\lambda = 0,766$ Å⁻¹ en balayage $\omega/2\theta$, une vitesse en ω de 2° min⁻¹ et une amplitude $\Delta\theta = (1,6 + 0,5 \text{ tg } \theta)^\circ$. Paramètres des mailles affinés sur le diffractomètre à l'aide de 25 réflexions indépendantes. 2672 réflexions enregistrées avec $h = -7$ à 7, $k = -7$ à 7 et $l = 0$ à 21. Trois réflexions de référence (variation $\leq 3\%$) contrôlées toutes les 75 réflexions. 1045 réflexions indépendantes non observées, 1270 réflexions indépendantes avec $I > 2,5\sigma(I)$. Correction de Lorentz

et de polarisation, absorption ignorée. Méthodes directes (*MULTAN80*, Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinement à l'aide du programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion (Cromer & Mann, 1968) pour C, N, O et valeurs données par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour H. Atomes affectés de facteurs d'agitation thermique anisotrope C, N et O; H (par Fourier différence) isotropes. Fonction $\sum w||F_o| - |F_c||^2$ minimisée. 257 paramètres affinés, $R = 0,049$, $wR = 0,045$ avec $w = 1/\sigma^2(F_o)$, $S = 0,9$. Série différence finale: $\Delta\rho_{\min} = 0,07$, $\Delta\rho_{\max} = 0,06$ e Å⁻³, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,6$.

Discussion. Comme dans les autres gluconamides déjà citées le groupement gluconamide a une structure linéaire (Fig. 1). Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.*

Trois plans ont été définis. Le plan (A) contient les atomes C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), le plan (B) est défini par les atomes C(7), N, C(1), C(2), O(1) de la liaison amide et le plan (C) par C(7), C(8), C(9), C(10), C(11), C(12), C(13) correspondant au groupement benzyl. L'angle entre les plans (A) et (B) est de 69,5°; il est du même ordre de grandeur que ceux qui sont observés par Satzke & Mackay (1975) (69,8°), par Darbon *et al.* (1984) (61,7°), par Darbon-Meyssonnier *et al.* (1985) (62,7 et 76,3°). La liaison C(1)—N est de 1,391 (6) Å et la liaison C(7)—N est de 1,413 (7) Å. Ces longueurs de liaison sont différentes de celles observées dans les quatre gluconamides dont la moyenne est de 1,334 Å pour C(1)—N et de 1,459 Å pour C(7)—N (Tableau 2). L'angle entre les plans (B) et (C) est de 94,7°.

A l'intérieur du cristal les molécules sont orientées dans le sens de la longueur parallèlement à l'axe [001] (Fig. 2). La cohésion est assurée par six liaisons

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres des atomes d'hydrogène, des principaux angles de torsion, des plans moyens et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43060: 21 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.

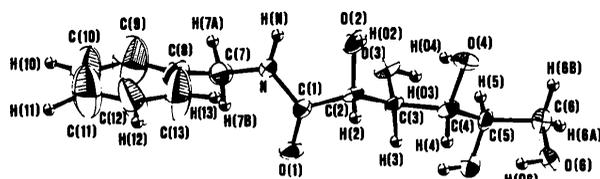


Fig. 1. Numérotation des atomes et géométrie moléculaire obtenue à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes de vibration des atomes autres que ceux d'hydrogène ont une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères de rayon arbitraire.

Tableau 1. *Coordonnées relatives* ($\times 10^4$) *et facteurs d'agitation thermique équivalente des atomes non hydrogène* (Å²)

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

	x	y	z	B _{eq}
C(1)	3271 (19)	7928 (17)	7520 (6)	2,6 (1)
C(2)	965 (19)	8169 (16)	8331 (6)	2,1 (1)
C(3)	2283 (23)	7693 (18)	9223 (7)	2,2 (2)
C(4)	258 (21)	6973 (18)	10058 (7)	2,3 (1)
C(5)	1748 (22)	6471 (18)	10885 (7)	2,2 (1)
C(6)	-191 (22)	5977 (20)	11776 (7)	2,6 (2)
C(7)	6504 (23)	10445 (20)	6385 (7)	3,5 (2)
C(8)	5675 (21)	10546 (21)	5429 (8)	3,7 (2)
C(9)	3203 (41)	9137 (47)	5147 (13)	13,3 (7)
C(10)	2772 (45)	8844 (50)	4204 (12)	11,4 (4)
C(11)	4765 (39)	9791 (47)	3537 (12)	10,1 (6)
C(12)	7310 (47)	11100 (52)	3832 (13)	15,9 (8)
C(13)	7619 (50)	11592 (46)	4785 (12)	12,3 (6)
N	4217 (19)	10248 (15)	7098 (6)	2,9 (1)
O(1)	4303 (18)	5932 (14)	7254 (6)	3,8 (1)
O(2)	-10 (19)	10765 (15)	8460 (6)	3,0 (1)
O(3)	4353 (19)	9818 (15)	9428 (7)	2,7 (1)
O(4)	-1342 (19)	9179 (16)	10423 (6)	2,5 (1)
O(5)	3402 (20)	4395 (16)	10578 (6)	3,0 (1)
O(6)	-2328 (19)	3708 (16)	11562 (6)	2,5 (1)

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

C(1)—C(2)	1,513 (7)	C(1)—C(2)—C(3)	105,8 (4)
C(2)—C(3)	1,551 (8)	C(2)—C(3)—C(4)	116,3 (5)
C(3)—C(4)	1,501 (8)	C(3)—C(4)—C(5)	112,3 (4)
C(4)—C(5)	1,520 (6)	C(4)—C(5)—C(6)	114,4 (4)
C(5)—C(6)	1,516 (8)	C(7)—C(8)—C(9)	121,2 (7)
C(7)—C(8)	1,481 (10)	C(7)—C(8)—C(13)	117,6 (8)
C(8)—C(9)	1,390 (13)	C(8)—C(9)—C(10)	119,4 (9)
C(8)—C(13)	1,341 (17)	C(8)—C(13)—C(12)	120,8 (9)
C(9)—C(10)	1,379 (18)	C(9)—C(8)—C(13)	119,9 (9)
C(10)—C(11)	1,358 (18)	C(9)—C(10)—C(11)	121,6 (9)
C(11)—C(12)	1,407 (18)	C(10)—C(11)—C(12)	118,2 (9)
C(12)—C(13)	1,382 (17)	C(11)—C(12)—C(13)	119,7 (9)
C(1)—N	1,391 (6)	C(1)—N—C(7)	123,6 (5)
C(7)—N	1,413 (7)	N—C(1)—C(2)	115,9 (4)
C(1)—O(1)	1,187 (6)	N—C(7)—C(8)	114,1 (5)
C(2)—O(2)	1,439 (6)	O(1)—C(1)—N	120,2 (5)
C(3)—O(3)	1,405 (6)	O(1)—C(1)—C(2)	123,8 (4)
C(4)—O(4)	1,450 (7)	O(2)—C(2)—C(1)	111,9 (4)
C(5)—O(5)	1,398 (7)	O(2)—C(2)—C(3)	109,8 (4)
C(6)—O(6)	1,477 (7)	O(3)—C(3)—C(2)	109,0 (4)
		O(3)—C(3)—C(4)	114,5 (5)
		O(4)—C(4)—C(3)	110,4 (4)
		O(4)—C(4)—C(5)	104,5 (4)
		O(5)—C(5)—C(4)	107,9 (5)
		O(5)—C(5)—C(6)	112,7 (4)
		O(6)—C(6)—C(5)	109,3 (5)

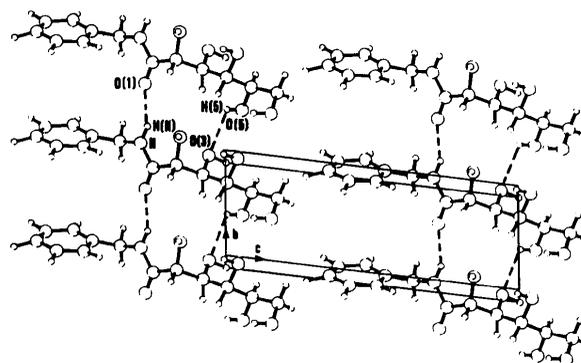


Fig. 2. Projection de la structure le long de l'axe a.

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène

X	Y	X...Y	X-H	H...Y	X-H...Y
O(2)-H(O2)	O(3) ⁱ	2,910 (12)	0,84 (11)	2,26 (10)	134 (5)
O(3)-H(O3)	O(4) ⁱⁱ	2,727 (14)	1,00 (14)	1,92 (13)	135 (5)
O(4)-H(O4)	O(3) ⁱ	2,727 (14)	0,87 (10)	1,93 (10)	152 (5)
O(5)-H(O5)	O(3) ⁱⁱⁱ	2,739 (21)	0,74 (10)	2,42 (9)	108 (6)
O(6)-H(O6)	O(5) ⁱ	2,709 (13)	0,91 (13)	2,09 (12)	125 (5)
N-H(N)	O(1) ^{iv}	2,867 (10)	0,93 (10)	2,09 (10)	140 (4)

Codes de symétrie: (i) $-1 + x, y, z$; (ii) $1 + x, y, z$; (iii) $x, -1 + y, z$; (iv) $x, 1 + y, z$.

hydrogène intermoléculaires (Tableau 3). Elles sont comparables à celles observées dans des carbohydrates (Gatehouse & Poppleton, 1971; Park, Kim & Jeffrey, 1971) et dans les composés déjà cités (Satzke & Mackay, 1975; Sindt & Mackay, 1977; Darbon *et al.*, 1984; Darbon-Meyssonier *et al.*, 1985).

Dans la série des gluconamides le dérivé *N*-isopropyl est légèrement sucré, les dérivés *N*-diéthyl et *N*-cyclohexyl sont amers et le dérivé *N*-benzyl est le plus amer des quatre composés. Cette constatation confirme l'hypothèse selon laquelle l'allongement d'une chaîne hydrophobe serait corrélé à l'apparition de la saveur amère (Brussel, Peer & van der Heijden, 1975; Pautet & Nofre, 1978; Belitz, Chen, Jugel, Treleano, Wieser, Gasteiger & Marsili, 1979; Iwamura, 1981). Ces auteurs montrent une corrélation entre l'intensité de la saveur et la longueur de certaines chaînes latérales ainsi qu'une transition au goût amer lorsque ces chaînes dépassent une longueur optimale ce qui correspond à une augmentation des distances entre les points d'interaction [O(2) et O(3)] et le centre de la partie hydrophobe de la molécule.

Nous tenons à remercier Monsieur Sylvain Lecoq du Centre de Diffractométrie Automatique (Université de

Lyon I, France) pour l'assistance technique qu'il nous a apporté lors de l'enregistrement des intensités diffractées.

Références

- BELITZ, H. D., CHEN, W., JUGEL, H., TRELEANO, R., WIESER, H., GASTEIGER, J. & MARSILI, M. (1979). *Food Taste Chemistry*, pp. 93-131, édité par J. C. BOUDREAU. Washington: American Chemical Society.
- BRUSSEL, L. B. P., PEER, H. G. & VAN DER HEIJDEN, A. (1975). *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **159**, 337-433.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
- DARBON, N., ODDON, Y., LACOMBE, J. M., DECOSTER, E., PAVIA, A. A. & REBOUL, J. P. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1105-1107.
- DARBON-MEYSSONNIER, N., ODDON, Y., DECOSTER, E., PAVIA, A. A., PEPE, G. & REBOUL, J. P. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1324-1327.
- GATEHOUSE, B. M. & POPPLETON, B. J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 10-20.
- ISHIKAWA, T. (1964). *Nippon Kagaku Zasshi*, **85**, 897-900.
- IWAMURA, H. (1981). *J. Med. Chem.* **24**, 572-583.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la Neuve, Belgique.
- PARK, Y. J., KIM, H. S. & JEFFREY, G. A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 220-227.
- PAUTET, F. & NOFRE, C. (1978). *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **166**, 167-170.
- SATZKE, L. O. G. & MACKAY, M. F. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1128-1132.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme de détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SINDT, A. C. & MACKAY, M. F. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2659-2662.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1766-1769

Structure of (±)-*cis*-Pinonic Acid

BY P. A. VANDERHOFF, H. W. THOMPSON AND R. A. LALANCETTE*

Rutgers University, Department of Chemistry, Olson Laboratories, Newark, NJ 07102, USA

(Received 30 January 1986; accepted 28 May 1986)

Abstract. (±)-*cis*-3-Acetyl-2,2-dimethylcyclobutaneacetic acid, C₁₀H₁₆O₃, *M_r* = 184.238, monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 10.525 (6), *b* = 11.484 (3), *c* = 8.301 (5) Å, β = 97.62 (5)°, *V* = 994.5 (9) Å³, *Z* = 4, *D_m* =

1.22 (1), *D_x* = 1.230 g cm⁻³, λ(Mo Kα) = 0.71069 Å, μ = 0.76 cm⁻¹, *F*(000) = 400, *T* = 252 (1) K, *R* = 0.0466 for 2048 observed reflections. The structure contains C₁₀H₁₆O₃ molecules intermolecularly hydrogen-bonded in helical chains from acid group to ketone carbonyl. The bond distances and angles are

* To whom correspondence should be addressed.