

1985) could lead to the design of new biologically active drugs and should help to provide more insight into the nature of the enzyme active site.

References

- BECKER, R. H. A., SCHÖLKENS, B. A., METZGER, M. & SCHULZE, K. J. (1984). *Arzneim. Forsch. Drug Res.* **34**(11), 1411–1416.
- BÜNNING, P. (1984). *Arzneim. Forsch. Drug Res.* **34**(11), 1406–1410.
- CUSHMAN, D. W., CHEUNG, H. S., SABO, E. F. & ONDETTI, M. A. (1977). *Biochemistry*, **16**, 5484–5491.
- FUJINAGA, M. & JAMES, M. N. G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3196–3199.
- GILBERT, P. J. & THOMAS, W. A. (1985). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1077–1082.
- IN, Y., SHIBATA, M., DOI, M., ISHIDA, T., INONE, M., SASAKI, Y. & MORIMOTO, S. (1986). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 473–474.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- PATCHETT, A. A., HARRIS, E., TRISTRAM, E. W., WYVRATT, M. J., WU, M. T., TAUB, D., PETERSOP, E. R., IKELER, T. J., TEN BROEKE, J., PAYNE, L. G., ONDEYKA, D. L., THORSETT, E. D., GREENLEE, W. J., LOHR, N. S., HOFFFSOMER, R. D., JOSHUA, H., RUYLE, W. V., ROTHROCK, J. W., ASTER, S. D., MAYCOCK, A. L., ROBINSON, F. M., HIRSCHMANN, R., SWEET, C. S., ULM, E. H., GROSS, D. M., VASSIL, T. C. & STONE, C. A. (1980). *Nature (London)*, **288**, 280–283.
- PAULUS, E. F., GEIGER, R., HENNING, R., TEETZ, V. & URBACH, H. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 938–941.
- PETRILLO, E. W. & ONDETTI, M. A. (1982). *Med. Res. Rev.* **2**, 1–41.
- SHELDRIK, G. M. (1983). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Univ. of Göttingen.
- STUMPE, K. O., OVERLACK, A. & KOLLOCH, R. (1984). *Dtsch. Med. Wochenschr.* **109**, 1295–1299.
- TEETZ, V., GEIGER, R., HENNING, R. & URBACH, H. (1984). *Arzneim. Forsch. Drug Res.* **34**(11), 1399–1401.
- WYVRATT, M. J. & PATCHETT, A. A. (1985). *Med. Res. Rev.* **5**, 483–531.
- WYVRATT, M. J., TRISTRAM, E. T., IKELER, T. J., LOHR, N. S., JOSHUA, H., SPRINGER, J. P., ARISON, B. H. & PATCHETT, A. A. (1984). *J. Org. Chem.* **49**, 2816–2819.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 945–947

Structure de l'Acide L-Amino-2 Uréido-5 Pentanoïque (L-Citrulline)

PAR P. TOFFOLI, P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET J. ASTOIN

Centre de recherche des Laboratoires Biocodex, 22, rue Jean Bouton, 75012 Paris, France

(Reçu le 9 juin 1986, accepté le 8 décembre 1986)

Abstract. $C_6H_{13}N_3O_3$, $M_r = 175.2$, monoclinic, $P2_1$, $a = 9.162$ (5), $b = 5.143$ (3), $c = 8.969$ (3) Å, $\beta = 95.81$ (2)°, $V = 420$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.384$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 0.10$ mm⁻¹, $F(000) = 188$, $T = 294$ (1) K, $R = 0.029$ for 958 independent reflections [$I > 2\sigma(I)$]. The L-citrulline molecules are zwitterionic. Their geometry is closely related to that of the same molecules in L-citrulline dihydrate. They are linked together by N–H...O hydrogen bonds.

Introduction. La détermination de la structure cristalline de la L-citrulline anhydre s'inscrit dans le cadre de l'étude des combinaisons ou des associations moléculaires formées par cet aminoacide avec les polyacides organiques. Elle fait suite à l'étude de la L-citrulline dihydrate (Toffoli, Rodier & Astoin, 1986). Le produit a été obtenu par évaporation de la solution aqueuse à $T = 338$ K selon la technique indiquée par Ajinomoto Co. (1981).

Partie expérimentale. Cristal en forme de plaquette: $0,05 \times 0,15 \times 0,40$ mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $6,23 \leq \theta \leq 16,02^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. $0,049 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,661$ Å⁻¹. $-12 \leq h \leq 12$; $0 \leq k \leq 6$; $0 \leq l \leq 11$. Réflexions de contrôle: $\bar{3}10$, $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ et $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$. $\sigma(I)/I$ moyen (contrôle): $5,1 \times 10^{-3}$. 1119 réflexions indépendantes mesurées, 161 inobservées [$I \leq 2\sigma(I)$]. Méthodes directes programme *MULTAN11/82* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). Affinement sur F , programme à matrice entière. Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de f' et de f'' . Paramètres affinés: x, y, z de tous les atomes, β_{ij} de C, N, O et B de H. $R = 0,029$, $wR = 0,037$, $w = 1/\sigma^2(F)$. $S = 1,38$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,0$. $|\Delta\rho|_{\max} = 0,16$ (3) e Å⁻³. Coefficient d'extinction secondaire isotrope: $g = 2,1$ (9) $\times 10^{-6}$. Programmes de calcul du système *SDP* (B. A. Frenz & Associates Inc., 1982)

et BP7C (Ito & Sugawara, 1983). Les coordonnées atomiques sont présentées dans le Tableau 1.*

Discussion. Dans le composé anhydre, comme dans le dihydrate, la molécule de L-citrulline est sous la forme zwitterion. Le proton de $-\text{CO}_2\text{H}$ est transféré à l'atome d'azote N(1) du groupement aminoacide. La somme des angles valenciels de sommet C(1) est égale à 360° . Donc, C(1), O(1), C(2) et O(2) sont situés dans un même plan [plan P(I)]. N(1) est à 0,255 (1) Å de P(I). En première approximation, la chaîne C(2)C(3)C(4)C(5)N(2) peut aussi être considérée comme plane. Les distances des atomes qui la constituent à son plan moyen [plan P(II)] sont comprises entre 0,106 (2) et 0,271 (2) Å. De même, la somme des angles valenciels de sommet C(6) (360° aux incertitudes près) confirme la planéité du groupement uréido [plan P(III)]. Les angles dièdres P(I)P(II), P(I)P(III) et P(II)P(III) valent respectivement 48,7 (1), 30,4 (1) et 52,3 (1)°. Dans le dihydrate, les mêmes angles mesurent 49, 45 et 82° .

Les longueurs des liaisons présentes dans la molécule de L-citrulline anhydre peuvent être considérées comme normales. Toutefois, dans le groupement aminoacide, la différence entre C(1)—O(1) [1,236 (2) Å] et C(1)—O(2) [1,258 (2) Å] est supérieure à l'incertitude. Donc, les deux atomes d'oxygène jouent des rôles légèrement dissymétriques. Dans le même groupement, les distances interatomiques (Tableau 2) restent voisines des longueurs moyennes suivantes calculées par Marsh & Donohue (1967): C(1)—O(1) et C(1)—O(2) [1,252 et 1,253 Å], C(1)—C(2) [1,527 Å] et C(1)—N(1) [1,487 Å]. De même, dans le groupement uréido, C(6)—N(2), C(6)—N(3) et C(6)—O(3) diffèrent peu des distances C—N et C—O de l'urée, soit respectivement 1,351 et 1,243 Å (Worsham, Levy & Peterson, 1957). Ces distances indiquent la présence sur N(2)—C(6)—[O(3)]—N(3) d'une orbitale délocalisée dans laquelle interviennent les électrons π de C(6)—O(3) et les doublets non partagés de N(2) et de N(3).

La comparaison des molécules de L-citrulline dans le composé anhydre et dans le dihydrate a été faite en calculant, pour chaque couple de grandeurs homologues, le rapport $r = \Delta p / [\sigma(1)^2 + \sigma(2)^2]^{1/2}$. Dans ce rapport, $\sigma(1)$ et $\sigma(2)$ désignent les écarts-type sur les deux grandeurs et Δp la valeur absolue de leur différence. Les valeurs maximales de r pour les longueurs et les angles des liaisons sont égales respectivement à 4,3 et à 5,1. r est supérieur à 3 pour les distances C(3)—C(4) et C(6)—N(2) et pour les angles

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) et écarts-type

La deuxième colonne indique les noms des atomes proposés par la IUPAC—IUB Commission on Biochemical Nomenclature (1970). $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}acc\cos\beta + \beta_{23}bcc\cos\alpha)$.

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
O(1)	0,1098 (1)	0,1649 (4)	-0,0527 (1)	3,15 (3)
O(2)	0,2509 (2)	0,5*	0,0283 (2)	3,06 (3)
O(3) O ⁿ	0,8319 (1)	0,1437 (3)	0,5209 (1)	3,00 (3)
N(1)	0,1569 (1)	-0,1048 (4)	0,1994 (2)	2,19 (3)
N(2) N ^e	0,7303 (2)	0,0651 (4)	0,2835 (2)	2,65 (3)
N(3) N ⁿ	0,9212 (2)	0,3477 (5)	0,3251 (2)	3,41 (4)
C(1)	0,1963 (2)	0,2775 (4)	0,0406 (2)	2,15 (3)
C(2) C ^a	0,2483 (2)	0,1332 (4)	0,1864 (2)	1,99 (3)
C(3) C ^b	0,4104 (2)	0,0590 (4)	0,1859 (2)	2,55 (3)
C(4) C ^r	0,4778 (2)	-0,0613 (5)	0,3315 (2)	3,05 (4)
C(5) C ^b	0,6363 (2)	-0,1450 (5)	0,3233 (2)	2,93 (4)
C(6) C ^t	0,8267 (2)	0,1847 (4)	0,3832 (2)	2,20 (3)

* Fixé arbitrairement.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å), angles valenciels ($^\circ$) et écarts-type

C(1)—C(2)	1,537 (2)	C(4)—C(5)	1,524 (3)
C(1)—O(1)	1,236 (2)	C(5)—N(2)	1,448 (3)
C(1)—O(2)	1,258 (2)	C(6)—N(2)	1,341 (2)
C(2)—C(3)	1,534 (2)	C(6)—N(3)	1,347 (3)
C(2)—N(1)	1,494 (2)	C(6)—O(3)	1,249 (2)
C(3)—C(4)	1,519 (3)		
C(2)—C(1)—O(1)	118,2 (2)	C(3)—C(4)—C(5)	112,3 (2)
C(2)—C(1)—O(2)	114,9 (1)	C(4)—C(5)—N(2)	113,2 (2)
O(1)—C(1)—O(2)	126,9 (2)	C(5)—N(2)—C(6)	123,1 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	109,5 (1)	N(2)—C(6)—O(3)	122,6 (2)
C(1)—C(2)—N(1)	109,5 (1)	N(2)—C(6)—N(3)	115,7 (2)
C(3)—C(2)—N(1)	110,3 (2)	O(3)—C(6)—N(3)	121,8 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	114,1 (2)		

C(5)—N(2)—C(6), N(2)—C(6)—N(3) et O(3)—C(6)—N(3). Les écarts les plus importants entre la molécule du composé anhydre et celle du dihydrate s'observent pour C(6)—N(2) [1,341 (2) et 1,318 (5) Å] et N(2)—C(6)—N(3) [115,7 (2) et 118,0 (4)°]. En ce qui concerne les angles de torsion homologues formés par les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote, les valeurs de r vont de 16,9 à 25,0 et celles de Δp sont comprises entre 6,1 et 13,1°. Bien que ces quantités paraissent importantes, les géométries des molécules d'acide restent sensiblement les mêmes. Les différences essentielles entre leurs conformations dans les deux composés sont celles qu'expriment les valeurs indiquées ci-dessus pour les angles dièdres P(I)P(III) et P(II)P(III).

Dans le composé anhydre, les molécules de L-citrulline sont associées les unes aux autres par cinq liaisons hydrogène N—H...O. Trois d'entre elles sont issues de N(1), une de N(2) et une de N(3). Ces liaisons sont représentées sur la Fig. 1. Leurs longueurs sont comprises entre 2,738 (2) et 2,927 (2) Å et leurs angles entre 137 (2) et 178 (2)°.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène et des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43627: 10 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.

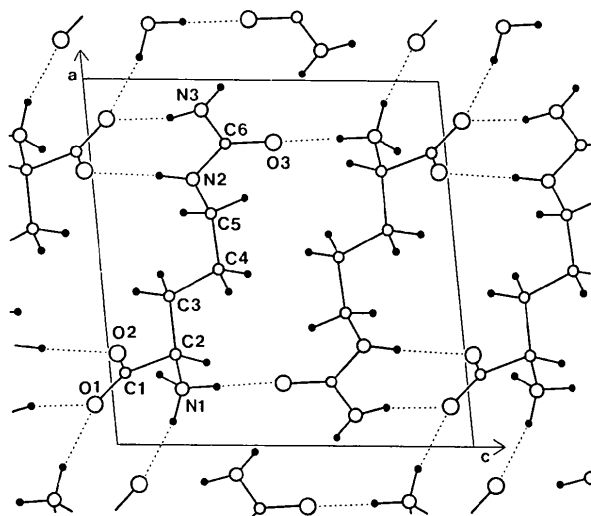


Fig. 1. Vue de la structure parallèlement à l'axe *b* et numérotation des atomes. Les traits discontinus représentent les liaisons hydrogène.

Références

- AJINOMOTO, Co. (1981). Brevet japonais, Kokai Tokkyo Koho, JP 81 99, 453. (Cl. C07C 127/15), *Chem. Abstr.* **96**, 7076v.
- B. A. FRENZ & ASSOCIATES INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B, p. 99 et 2.3.1, p. 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *Best-plane Program*, 3e version (BP7C). The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- IUPAC-IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *J. Mol. Biol.* **52**, 1-17.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M., (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. E. (1967). *Adv. Protein Chem.* **22**, 235-256.
- TOFFOLI, P., RODIER, N. & ASTOIN, J. (1986). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 119-123.
- WORSHAM, J. E., LEVY, H. A. & PETERSON, S. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 319-323.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 947-949

Structure de l' (Epoxy-1,2 tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexyl) Méthyl Sulfoxyde S_S, S_S (ou R_S, R_S)*

PAR ANDRÉ LECLAIRE

Laboratoire de Cristallographie, Chimie et Physique des Solides, UA 251, ISMRa-Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

ET DANIEL BARILLIER ET MICHEL VAZEUX

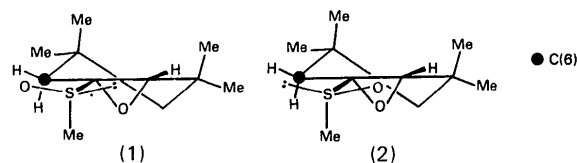
Laboratoire des Composés Thioorganiques, UA 480, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 15 mai 1986, accepté le 8 décembre 1986)

Abstract. $C_{11}H_{20}O_2S$, $M_r = 216.34$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.669$ (1), $b = 6.196$ (2), $c = 23.223$ (3) Å, $\beta = 101.33$ (1)°, $V = 1223.1$ (8) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.17$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.237$ mm⁻¹, $F(000) = 472$, $T = 293$ K, $R = 0.054$ for 2188 independent reflections. Simple carbon-carbon bonds in the six-membered ring are shorter near the epoxide ring. Moreover, the epoxidic and sulfinyl oxygen atoms are *anti* with respect to the sulfur-carbon bond. The crystalline structure appears to be in accord with ¹H NMR spectroscopic results, including aromatic

solvent-induced shifts (ASIS), indicating that the relative configurations of the molecule are identical in both the solid state and solution.

Introduction. Le composé (1) qui fait l'objet de ce travail a été préparé par réaction de l'ozone sur le méthylthio-1 tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexène (Barillier, Strobel, Morin & Paquer, 1982). Il a été séparé de son isomère (2) R_S, S_S (et S_S, R_S) par chromatographie sur silice.



* La chiralité du soufre est déterminée par la séquence suivante: oxygène, résidu epoxy-1,2 cyclohexyl, méthyl et paire d'électrons (Cahn, Ingold & Prelog, 1966). Elle est repérée par l'indice S dans notre notation et suivie par les configurations relatives des carbones du cycle époxyde.