

dans l'étude comparée par diffraction X et par diffraction neutronique des structures du bromhydrate de l'acide iminodiacétique normal et deutéré. En particulier  $O(2) \cdots Br$  vaut 3,214 (3),  $H \cdots Br$  2,265 (3) Å et  $\angle O-H-Br$  162,2 (3)° dans l'étude par neutron du composé deutéré. Si  $P3$  est le plan  $N(1)$ ,  $C(2)$ ,  $C(1)$ , on peut décrire la conformation moléculaire par les angles dièdres  $P1-P3$  101,6 (2) et  $P2-P3$  1,6 (2)°.

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour son assistance au niveau des mesures diffractométriques.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 1928–1930

## Structure de la Bétaïne de Carboxyméthyl-1 Phénylacétylamino-4 Triazolium-1,2,4

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET B. PIROTTE ET J. DELARGE

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch 3–5, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 28 février 1989, accepté le 18 avril 1989)

**Abstract.** 1-(Carboxyméthyl)-4-(phénylacétylamino)-1,2,4-triazolium bêtaïne,  $C_{12}H_{12}N_4O_3$ ,  $M_r = 260.25$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 4.841$  (4),  $b = 37.837$  (9),  $c = 7.202$  (5) Å,  $\beta = 98.33$  (1)°,  $V = 1305.1$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.324$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(Cu K\alpha) = 1.5418$  Å,  $\mu = 7.34$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 544$ ,  $T = 290$  K, final  $R = 0.073$  for 1358 observed reflections. The structure was solved by direct methods. Bond distances and angles are consistent with a quaternary N atom in the triazole and a negative charge on the carboxylate group. Molecules are linked together through van der Waals interactions and a short  $NH \cdots O$  hydrogen bond [2.624 (5) Å].

**Introduction.** La bêtaïne de carboxyméthyl-1 phénylacétylamino-4 triazolium-1,2,4 (1) (Fig. 1) est une molécule originale de synthèse présentée comme un inactivateur potentiel d'enzymes à sérine. (Les détails de synthèse feront l'objet d'un article séparé.)

Il est bien connu que la fonction amide extracyclique des sels d'acylamino-4 triazolium-1,2,4 présente un caractère acide prononcé, comparable à celui d'une fonction carboxylique (Timpe, 1974). D'autre part, la fonction carboxylique de l'halogénure acide correspondant (2) (Fig. 1) possède un caractère acide exalté par la présence en  $\alpha$  d'un

### References

- BORTHWICK, P. W. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 628–632.  
 DUPONT, L., DIDEBERG, O., SBIT, M., PIROTTE, B. & DELARGE, J. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 419–421.  
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.  
 OSKARSSON, Å. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2163–2170.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.  
 SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Göttingen, République Fédérale d'Allemagne.  
 SHIN, W. & LAH, M. S. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 125–129.

hétérocycle azoté dont le pouvoir électrocaptateur est augmenté par suite de son alkylation.

La molécule (1) est la forme de protonation intermédiaire entre l'halogénure acide (2) et l'amide anionique (3) (Fig. 1).

La structure cristalline de (1) est destinée à contribuer à la définition du site apparent de première déprotonation.

**Partie expérimentale.** Cristallisé dans l'eau. Cristal incolore: 0,3 × 0,5 × 0,2 mm. Paramètres de la maille déterminés à partir des réflexions ( $45,0 \leq 2\theta \leq 82,0^\circ$ ). Diffractomètre Siemens, 2075 réflexions mesurées,  $4,6 \leq 2\theta \leq 118,0^\circ$ , Cu  $K\alpha$  monochromatisé au graphite, balayage  $\omega$ , 1865 réflexions indépendantes,  $R_{int} = 0,03$ ,  $-5 \leq h \leq 5$ ,  $0 \leq k \leq 42$ ,  $0 \leq l \leq 7$ . Réflexions de référence:  $2433 \leq F_o(083) \leq 2496$  et  $4245 \leq F_o(1,12,1) \leq 4328$ . Corrections d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968): facteurs de transmission compris entre 0,76 et 0,84. Structure déterminée avec *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Affinement basé sur *F* (matrice entière des équations normales) avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*. Facteurs de température anisotropes pour tous les atomes sauf les H. Ceux-ci placés à des positions

standard. Facteur  $B$  global affiné pour les H = 13,4 (7) Å<sup>2</sup>. Le cycle benzénique est désordonné: facteurs  $B$  élevés pour les atomes qui le composent. Dans les derniers cycles d'affinement, les six positions atomiques du benzène ont été contraintes à former un hexagone régulier. Facteur résiduel  $R = 0,073$  pour 1358 réflexions observées [ $I > 2,5\sigma(I)$ ];  $wR = 0,082$ ,  $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,000153 F_o^2]$ .  $\Delta/\sigma$  dans le cycle final  $\leq 0,02$ . Limites des hauteurs de pic dans le Fourier-différence final:  $-0,6$  et  $0,3$  e Å<sup>-3</sup>. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.\* La numérotation des atomes se trouve sur la Fig. 2.

**Discussion.** Les longueurs et les angles des liaisons (Tableau 2) sont conformes aux valeurs attendues. En particulier dans le cycle triazole, ils sont compatibles avec le caractère de double liaison de C(3)—N(2) et C(4)—N(1). La charge négative se trouve sur le groupement C(1)OO<sup>-</sup>, avec cependant des paramètres géométriques légèrement différents de ceux d'un groupe —COO<sup>-</sup> pur [ $d(C—O) =$

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des équations des plans moyens, des distances interatomiques et des coordonnées des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 52112 (16 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.

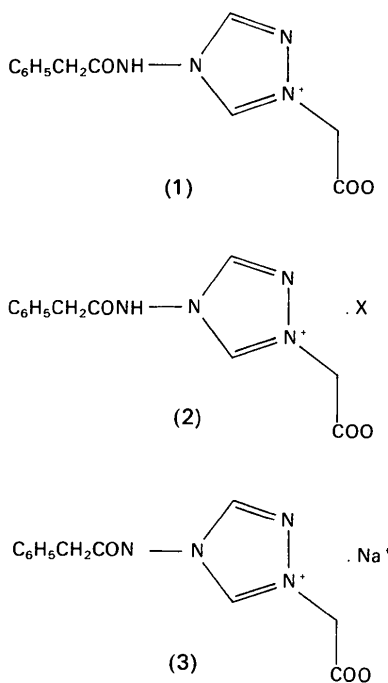


Fig. 1. Formules chimiques: (1) composé étudié, (2) halogénure acide correspondant, (3) amide anionique.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) des atomes non-hydrogène et les  $B_{eq}$  avec les écarts-type

$B_{eq} = \frac{1}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ , où  $\mathbf{a}$ , est la constante de la maille directe. La correction de température  $q_r = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a_1^2 + \dots + 2U_{13}kha_1^*a_3^* + \dots)]$ .

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
C(1)	193 (9)	557 (1)	348 (7)	4,7 (1)
C(2)	-1138 (9)	405 (1)	1979 (6)	4,7 (1)
C(3)	3977 (9)	438 (1)	5951 (6)	4,9 (1)
C(4)	598 (9)	790 (1)	4745 (6)	4,5 (1)
C(5)	5505 (10)	1239 (1)	7285 (7)	5,1 (1)
C(6)	6588 (10)	1451 (1)	9034 (8)	6,1 (2)
C(8)	3469 (9)	1968 (1)	8249 (6)	8,4 (2)
C(9)	1600 (9)	2220 (1)	8736 (6)	13,2 (4)
C(10)	807 (9)	2216 (1)	10523 (6)	15,7 (6)
C(11)	1883 (9)	1960 (1)	11822 (6)	14,4 (5)
C(12)	3753 (9)	1707 (1)	11335 (6)	9,0 (2)
C(7)	4546 (9)	1711 (1)	9548 (6)	5,4 (1)
N(1)	555 (7)	493 (1)	3786 (5)	4,3 (1)
N(2)	2669 (8)	266 (1)	4499 (5)	5,0 (1)
N(3)	2757 (7)	756 (1)	6112 (5)	4,4 (1)
N(4)	3538 (8)	999 (1)	7563 (5)	5,2 (1)
O(1)	2215 (7)	768 (1)	754 (4)	6,0 (1)
O(2)	-808 (7)	457 (1)	-1235 (4)	6,2 (1)
O(3)	6292 (7)	1283 (1)	5764 (5)	6,3 (1)

Tableau 2. Distances (Å) et angles de valence (°)

Les écarts-type sont entre parenthèses.

C(2)—C(1)	1,531 (6)	O(3)—C(5)	1,222 (5)
O(1)—C(1)	1,263 (5)	C(7)—C(6)	1,480 (7)
O(2)—C(1)	1,232 (5)	C(9)—C(8)	1,395*
N(1)—C(2)	1,471 (5)	C(7)—C(8)	1,395*
N(2)—C(3)	1,314 (5)	C(10)—C(9)	1,395*
N(3)—C(3)	1,353 (5)	C(11)—C(10)	1,395*
N(1)—C(4)	1,318 (5)	C(12)—C(11)	1,395*
N(3)—C(4)	1,334 (5)	C(7)—C(12)	1,395*
N(4)—C(5)	1,351 (6)	N(1)—N(2)	1,376 (5)
C(6)—C(5)	1,522 (7)	N(4)—N(3)	1,401 (5)
O(1)—C(1)—C(2)	117,2 (4)	C(12)—C(11)—C(10)	120,0*
O(2)—C(1)—C(2)	116,2 (4)	C(7)—C(12)—C(11)	120,0*
O(2)—C(1)—O(1)	126,5 (4)	C(12)—C(7)—C(8)	120,0*
N(1)—C(2)—C(1)	110,6 (3)	C(8)—C(7)—C(6)	119,5 (3)
N(3)—C(3)—N(2)	110,1 (4)	C(12)—C(7)—C(6)	120,4 (3)
N(3)—C(4)—N(1)	105,0 (4)	C(4)—N(1)—C(2)	128,3 (4)
N(4)—C(5)—C(6)	113,4 (4)	N(2)—N(1)—C(2)	118,6 (3)
O(3)—C(5)—C(6)	123,7 (5)	N(2)—N(1)—C(4)	112,4 (3)
O(3)—C(5)—N(4)	122,9 (4)	N(1)—N(2)—C(3)	103,6 (3)
C(7)—C(6)—C(5)	113,3 (4)	C(4)—N(3)—C(3)	109,0 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	120,0*	N(4)—N(3)—C(3)	124,9 (4)
C(10)—C(9)—C(8)	120,0*	N(4)—N(3)—C(4)	125,9 (4)
C(11)—C(10)—C(9)	120,0*	N(3)—N(4)—C(5)	116,7 (4)

\* Paramètres soumis à une contrainte.

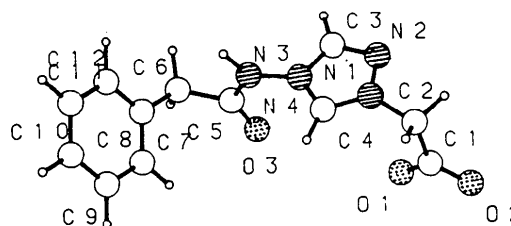


Fig. 2. Vue en perspective de la molécule avec la numérotation des atomes.

1,25 (2) Å; C—C—O = 117 (2)°] (Borthwick, 1980), probablement à cause de la présence dans le cristal de la liaison hydrogène N(4)⋯O(1) 2,624 (5) Å. En positionnant H(40) suivant une géométrie standard, dans le plan N(4), N(3), C(5), la liaison H a les caractéristiques suivantes: N(4)—H(40) 1,08 (5), O(1)—H(40) 1,66 (5) Å et N(4)—H(40)—O(1)<sup>i</sup>[(i): x, y, 1+z] 146 (1)°. Etant donné la courte liaison N(4)⋯O(1), il est probable que la position de H(40) pourrait être améliorée, conduisant à un angle N(4)—H(40)—O(1)<sup>i</sup> plus proche de 180°, et donnant à N(4) un caractère quelque peu pyramidal. En particulier si on place H(40) exactement dans l'alignement N(4)⋯O(1)<sup>i</sup>, la somme des angles de liaison autour de N(4) vaudrait 356 (1)°. Mais dans ce cas, la position de H(40) serait fort disymétrique par rapport à C(5) et N(3): on aurait N(3)—N(4)—H(40) 111,1 (1) et C(5)—N(4)—H(40) 128,4 (1)°. H(40) occupe donc probablement une position intermédiaire entre les deux extrêmes. Le cycle triazole est plan avec des écarts au plan moyen inférieurs à 1,1σ. N(4) et C(2) sont significativement hors de ce plan, à des distances respectivement égales à -0,075 (4) et 0,184 (4) Å. La somme des angles des liaisons autour de N(3) vaut 359,8 (1) et autour de N(1) 359,3 (1)°. N(3) est distant du plan C(3), C(4), N(4) de 0,029 (3) Å tandis que N(1) s'écarte du plan C(2), C(4), N(2) de -0,066 (3) Å. Ces données mettent en évidence le caractère légèrement pyramidal de N(1) et, dans une moindre mesure, de N(3). La conformation du reste de la molécule peut être définie par les angles de torsion C(8)—C(7)—C(6)—C(5) -57,1 (5), C(7)—C(6)—C(5)—N(4) -72,2 (5),

C(6)—C(5)—N(4)—N(3) -170,3 (4), C(5)—N(4)—N(3)—C(3) 90,2 (5), C(4)—N(1)—C(2)—C(1) 81,2 (5) et N(1)—C(2)—C(1)—O(1) -9,6 (4)°. L'angle dièdre C(6)—C(5)—N(4)—N(3) s'écarte de la valeur standard (180°) autour de C—N dans une liaison peptidique, où l'azote a une configuration plane. Mais on trouve également une valeur de -170,0 (7)° pour l'angle de torsion C—C—N—C équivalent dans la structure de l'acide *tert*-butoxycarbonyl-D-alanyl-D-glutamique monohydraté (Dideberg, Lamotte, Dupont & Christiaens, 1981). Par ailleurs, un échantillonnage de structures de peptides publiées en 1987 laisse apparaître des angles ω compris entre 167 et 180° et la plupart des distances C—N sont voisines de 1,33 (1) Å, tandis que les distances C=O sont comprises entre 1,22 et 1,24 Å.

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour la cristallisation et les mesures diffractométriques.

#### Références

- BORTHWICK, P. W. (1980). *Acta Cryst.* B36, 628–632.  
 DIDEBERG, O., LAMOTTE, J., DUPONT, L. & CHRISTIAENS, L. (1981). *Acta Cryst.* B37, 1150–1152.  
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351–359.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.  
 SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Göttingen, République Fédérale d'Allemagne.  
 TIMPE, H. J. (1974). *Adv. Heterocycl. Chem.* 17, 213–253.

*Acta Cryst.* (1989). C45, 1930–1933

## Structure and Absolute Configuration of Two Stereoisomers of α,α'-[Iminobis(methylene)]bis(3,4-dihydro-2H-1-benzopyran-2-methanol) Hydrobromide

BY O. M. PEETERS, C. L. VERLINDE, N. M. BLATON AND C. J. DE RANTER\*

*Laboratorium voor Analytische Chemie en Medicinale Fysicochemie, Instituut voor Farmaceutische Wetenschappen, Katholieke Universiteit Leuven, Van Evenstraat 4, B-3000 Leuven, Belgium*

(Received 19 January 1989; accepted 18 April 1989)

**Abstract.** α,α'-1,1'-Bis(3,4-dihydro-2H-benzopyran-2-yl)-2,2'-iminodiethanol hydrobromide. (I) C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>.Br<sup>-</sup>, M<sub>r</sub> = 450.37, orthorhombic, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, a = 5.1278 (1), b = 13.1699 (6), c = 30.858 (2) Å, V = 2083.9 (2) Å<sup>3</sup>, Z = 4, D<sub>m</sub> = 1.44, D<sub>x</sub> = 1.436 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Cu Kα) = 1.54178 Å, μ(Cu Kα) = 2.915 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 936, room tem-

perature, final R = 0.054 for 2086 observed reflections. (II) C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>.Br<sup>-</sup>, M<sub>r</sub> = 450.37, orthorhombic, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, a = 5.1292 (2), b = 13.1764 (9), c = 30.847 (3) Å, V = 2084.8 (3) Å<sup>3</sup>, Z = 4, D<sub>m</sub> = 1.43, D<sub>x</sub> = 1.435 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Cu Kα) = 1.54178 Å, μ(Cu Kα) = 2.915 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 936, room temperature, final R = 0.054 for 2676 observed reflections. The two structures are mirror images and the central C—C—N—C—C chain adopts the anti-

\* To whom correspondence should be addressed.