

SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Program for the solution of crystal structures. Univ. of Göttingen, Germany.
 SPEK, A. L. (1990). *PLUTON90*. Program for molecular illustrations. Univ. of Utrecht, The Netherlands.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 THIESSEN, N. E., LEVY, H. A. & FLAIG, B. D. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2495–2502.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 1804–1806

Structure du Chlorhydrate de (1*R*,2*S*) (3-Hydroxy-3-*m*-hydroxyphényl-2-propyl)-triméthylammonium Monohydrate

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

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

ET M. C. PARDON ET J. L. PIETTE

Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Chimie B6, Université de Liège, Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

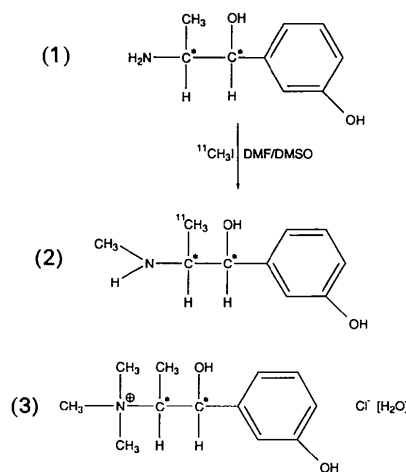
(Reçu le 21 novembre 1991, accepté le 3 février 1992)

Abstract. [3-Hydroxy-3-(3-hydroxyphényl)-2-propyl]triméthylammonium chloride monohydrate, C₁₂H₂₀NO₂⁺.Cl⁻.H₂O, *M_r* = 263.76, m.p. = 513–514 K, orthorhombic, *P*2₁2₁, *a* = 9.821 (1), *b* = 10.222 (3), *c* = 13.871 (1) Å, *V* = 1392.5 (4) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.258 g cm⁻³, λ(Cu *Kα*) = 1.5418 Å, μ = 23.06 cm⁻¹, *F*(000) = 568, *T* = 290 (1) K, *R* = 0.060 for 1014 observed reflections. The (1*R*,2*S*) configuration is verified. The Cl⁻ ion participates in three O—H...Cl hydrogen bonds with distances in the range 3.049–3.119 (6) Å [the range of O—H...Cl angles is 140–180 (1)°]. The water molecule participates in an O...O hydrogen bond of length 2.680 (7) Å [OH...O(water) angle 172 (1)°].

Introduction. La norépinéphrine [1-(3,4-dihydroxyphényl)éthanolamine] est un neurotransmetteur endogène du système adrénergique. Son analogue, le métaraminol est un faux transmetteur synthétique qui s'accumule dans les terminaisons nerveuses et est relâché par excitation nerveuse, montrant seulement un léger effet post-synaptique. Le métaraminol (1), étant un monophénol, n'est pas un substrat de la catéchol-*O*-méthyl transférase; de plus le groupement α méthyle inhibe la monoamine oxydase. Cette stabilité métabolique lui confère un intérêt particulier pour le marquage par un émetteur de positon comme le Carbone 11 à des fins d'imagerie du système nerveux sympathique.

Il est important de remarquer que le métaraminol comporte deux carbones asymétriques. Seul un des isomères sera biologiquement actif: il s'agit du dérivé 1*R*,2*S*. Le radiopharmaceutique (2) s'obtient par

monométhylation de l'amine libre au moyen de l'iodure de méthyle en milieu diméthylformamide-diméthylsulfoxyde, l'amine étant en large excès par rapport au réactif marqué (Van Dort, Gildersleeve & Wieland, 1990). Nous avons testé en macrochimie des conditions de réaction strictement identiques, mais en présence d'iodure de méthyle en excès, afin de vérifier s'il n'y avait pas d'altération de la stéréochimie. Nous avons obtenu et identifié l'ammonium quaternaire (3) dont la structure a été déterminée par radiocristallographie.



Partie expérimentale. Composé (3) cristallisé dans l'eau. Cristal incolore 0,49 × 0,46 × 0,42 mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 32 réflexions (18,1 ≤ θ ≤ 20°). Diffractomètre Siemens.

1200 réflexions mesurées, $3,1 \leq \theta \leq 59,5^\circ$, Cu $K\alpha$, monochromatisé au graphite, balayage ω , 1181 réflexions indépendantes ($R_{\text{int}} = 0,01$), $0 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 15$. Réflexions de contrôle de l'intensité: $2393 \leq F_o(331) \leq 2509$ et $2700 \leq F_o(146) \leq 2887$. Corrections de Lorentz, de polarisation, de décroissance et d'absorption (par méthode semi-empirique; facteurs de transmission minimum et maximum: 0,41 et 0,53). Structure déterminée par méthodes directes avec *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Affinement sur F (matrice entière) des paramètres de position et des facteurs de température anisotrope des atomes C, Cl, N et O avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). H placés suivant une géométrie standard, excepté ceux des OH et de la molécule d'eau fixés par Fourier-différence. Facteur de température B global affiné pour les atomes H = $5,8(9) \text{ \AA}^2$, excepté ceux des méthyles où B affiné = $7,4(7) \text{ \AA}^2$. Les B des H restant ont été fixés aux valeurs des B_{eq} des atomes O auxquels ils sont liés. Facteur R final = 0,060 pour 1014 réflexions observées [$I > \sigma(I)$].* Pondération unitaire. Δ/σ des paramètres finals $\leq 0,01$. Valeurs $\Delta\rho$ dans la série de Fourier-différence finale comprises entre $-0,29$ et $0,46 \text{ e \AA}^{-3}$. Facteurs de diffusion sont ceux de *SHELX*. Les coordonnées atomiques des atomes C, Cl, N et O et leurs facteurs de température isotrope équivalents sont repris dans le Tableau 1. La Fig. 1 montre une vue en perspective de l'unité moléculaire. La Fig. 2 représente la structure cristalline suivant l'axe $0x$.

Discussion. Les distances et les angles interatomiques (Tableau 2) sont conformes aux valeurs attendues. La configuration (R,S) des carbones assymétriques C7, C8 est confirmée par les valeurs des angles de torsion suivants: C3—C7—C8—C9 $-79,7(7)$, C3—C7—C8—N1 $153,3(7)$, C3—C7—C8—H8 $36,2(9)$, O2—C7—C8—C9 $41,9(7)$, O2—C7—C8—N1 $-85,1(6)$, O2—C7—C8—H8 $157,8(9)$, H7—C7—C8—C9 $161,4(10)$, H7—C7—C8—N1 $34,4(9)$, H7—C7—C8—H8 $-83(2)^\circ$.

L'orientation du cycle hydroxyphényl est fixée par la valeur de l'angle dièdre C2—C3—C7—C8 $-83,9(7)^\circ$, tandis que le groupement $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ est orienté de façon que l'angle de torsion C7—C8—N1—C10 vaut $179,5(7)^\circ$. La structure cristalline est stabilisée par plusieurs liaisons hydrogène incluant l'ion Cl^- et la molécule d'eau. Les paramètres géo-

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et les facteurs de température isotrope équivalents, avec les écarts-type

$$B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
C1	-6358 (8)	-4942 (8)	-7169 (6)	4,2 (2)
C2	-5550 (8)	-4925 (7)	-6344 (5)	3,6 (2)
C3	-4355 (8)	-4194 (7)	-6342 (5)	3,3 (2)
C4	-3981 (9)	-3491 (8)	-7158 (6)	4,2 (2)
C5	-4801 (10)	-3536 (9)	-7980 (6)	4,8 (3)
C6	-5996 (9)	-4239 (8)	-7984 (6)	4,4 (2)
C7	-3510 (7)	-4155 (7)	-5413 (6)	3,5 (2)
C8	-4104 (7)	-3091 (7)	-4745 (5)	3,2 (2)
C9	-3652 (9)	-1717 (7)	-5027 (6)	4,3 (2)
C10	-4410 (9)	-2301 (9)	-3057 (6)	4,9 (2)
C11	-4529 (12)	-4649 (9)	-3380 (7)	5,9 (3)
C12	-2303 (8)	-3515 (10)	-3452 (7)	5,0 (3)
N1	-3807 (7)	-3396 (7)	-3671 (5)	3,7 (2)
O1	-7562 (5)	-5630 (5)	-7193 (4)	4,9 (2)
O2	-2123 (5)	-3843 (5)	-5597 (4)	4,3 (2)
O3	-1153 (6)	-6263 (7)	-5878 (5)	6,3 (2)
Cl1	-1756 (2)	-2261 (2)	-9582 (2)	4,7 (1)

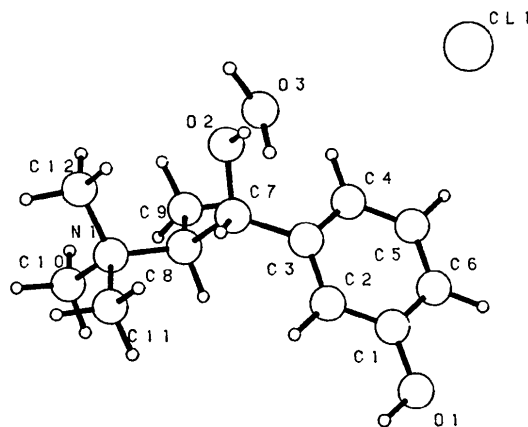


Fig. 1. Vue de l'unité moléculaire avec la numérotation des atomes.

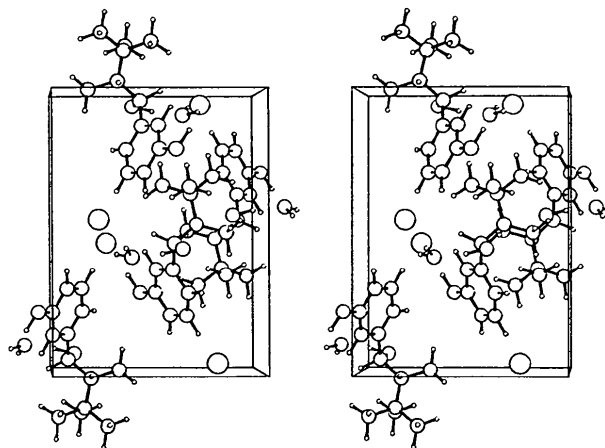


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure suivant $0x$.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 55134: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: PA0272]

Tableau 2. Distances (Å) et angles de valence (°), avec les écarts-type

C2—C1	1,393 (10)	C8—C7	1,544 (10)
C6—C1	1,386 (11)	O2—C7	1,422 (8)
O1—C1	1,376 (9)	C9—C8	1,524 (9)
C3—C2	1,391 (10)	N1—C8	1,550 (10)
C4—C3	1,390 (10)	N1—C10	1,525 (10)
C5—C4	1,396 (11)	N1—C11	1,519 (10)
C6—C5	1,375 (12)	N1—C12	1,513 (10)
C3—C7	1,534 (10)		
C6—C1—C2	121,2 (8)	O2—C7—C3	111,9 (7)
O1—C1—C2	121,1 (8)	O2—C7—C8	108,2 (6)
O1—C1—C6	117,7 (8)	C9—C8—C7	112,7 (6)
C3—C2—C1	119,3 (7)	N1—C8—C7	111,3 (6)
C4—C3—C2	119,9 (8)	N1—C8—C9	112,2 (6)
C7—C3—C2	118,2 (7)	C10—N1—C8	108,4 (6)
C7—C3—C4	121,9 (7)	C11—N1—C8	109,7 (6)
C5—C4—C3	119,7 (8)	C11—N1—C10	106,8 (6)
C6—C5—C4	120,8 (8)	C12—N1—C8	113,2 (6)
C5—C6—C1	119,1 (8)	C12—N1—C10	109,0 (7)
C8—C7—C3	108,5 (6)	C12—N1—C11	109,5 (8)

H20...O(3) 1,63 (8) Å, O2—H20...O3 172 (1)°; O3...Clⁱⁱ [(ii) -x, -0,5 + y, -1,5 - z] 3,100 (6), O3—H31 1,10 (8), H31...Clⁱⁱ 2,03 (6) Å, O3—H31...Clⁱⁱ 163 (1)°; O3...Clⁱⁱⁱ [(iii) -0,5 - x, -1 - y, 0,5 + z] 3,119 (6), O3—H32 0,99 (8), H32...Clⁱⁱⁱ 2,30 (6) Å, O3—H32...Clⁱⁱⁱ 140 (1)°. La molécule d'eau et l'ion Cl⁻ sont donc chacun inclus dans trois liaisons hydrogène.

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour l'assistance technique, principalement au niveau des mesures diffractométriques.

Références

- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SHELDRICK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la résolution des structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.
- VAN DORT, M. C., GILDERSLEEVE, D. L. & WIELAND, D. M. (1990). *J. Labelled Compd Radiopharm.* **18**, 840.

métriques de ces liaisons sont les suivants: O1...Clⁱ [(i) -1 - x, -0,5 + y, -1,5 - z] 3,049 (6), O1—H10 1,07 (8), H10...Clⁱ 1,98 (6) Å, O1—H10...Clⁱ 180 (1)°; O2...O3 2,680 (7), O2—H20 1,05 (8),

Acta Cryst. (1992). **C48**, 1806–1808

Structure of the Lactonic Adduct from 2-Hydroxypinan-3-one and Glycine

BY J. LAPASSET

GDPC (URA CNRS 233), Université Montpellier II, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier CEDEX 5, France

AND A. EL MARINI, M. L. ROUMESTANT, Y. VIDAL AND PH. VIALLEFONT

Laboratoire de Synthèses et d'Etudes Physicochimiques d'acides aminés et de peptides (URA CNRS 468), Université Montpellier II, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier CEDEX 5, France

(Received 15 July 1991; accepted 7 February 1992)

Abstract. 2,10,10-Trimethyl-3-oxa-6-azatricyclo[7.1.1.0^{2,7}]undec-6-en-4-one, C₁₂H₁₇NO₂, *M_r* = 207.28, monoclinic, *P*2₁, *a* = 11.00 (2), *b* = 7.48 (1), *c* = 7.49 (1) Å, β = 114.3 (1)°, *V* = 562 (3) Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.23 Mg m⁻³, λ(Cu Kα) = 1.5418 Å, μ = 0.68 mm⁻¹, *F*(000) = 224, *T* = 294 (1) K, final *R* = 0.048 for 888 independent reflexions. The structure allows the interpretation of the NMR spectrum observed in solution and of the stereochemistry on the C atom α to the lactone function in alkylation reactions.

Introduction. The synthesis of enantiomerically pure unnatural or naturally occurring but scarcely accessible α-amino acids has attracted considerable attention in recent years (Hoppe, 1982; Knowles, 1983;

Schollkopf, 1983). In the laboratory we have developed a general method (El Achqar, Boumzebra, Roumestant & Viallefont, 1988) of synthesis of such compounds by creating the asymmetric centre, using 2-hydroxypinan-3-one as chiral auxiliary (Schmidt, 1960). This compound, after reaction with glycine derivatives led, under different experimental conditions, to the imine or to the lactone (El Achqar *et al.*, 1988).

In the ¹H NMR spectrum of this lactone, the two protons H(121) and H(122) (Fig. 1) do not present the same couplings: one proton is only coupled with the geminated proton, the other is coupled in addition with the two protons H(21) and H(22) (4.2 and 2.6 Hz). According to Atkinson & Perkins (1969) the maximum coupling is assigned to the protons whose