

The authors thank Professor John M. Hughes for advice on data collection and structure refinement.

Lists of atomic coordinates, displacement parameters, structure factors and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: BK1165). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

**References**

Dannecker, W., Kopf, J. & Rust, H. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 429–432.  
 Enraf–Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.  
 Frenz, B. A. (1985). *Enraf–Nonius SDP-Plus Structure Determination Package*. Version 3.0. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.  
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.  
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.  
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.  
 Zsolnai, L. & Huttner, G. (1994). *ZORTEP. Interactive Graphics Program*. University of Heidelberg, Germany.

*Acta Cryst.* (1997). **C53**, 457–459

**(3*R*,2'*S*)-2'-N-Dibenzylamino-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-α-D-allofuranose-3-spiro-3'-β-propiolactone**

ANGÈLE CHIARONI,<sup>a</sup> CLAUDE RICHE,<sup>a</sup> SAMIRA BOUIFRADEN,<sup>b</sup> JEAN-PIERRE LAVERGNE<sup>b</sup> ET PHILIPPE VIALLEFONT<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91198 Gif sur Yvette CEDEX, France, et <sup>b</sup>Laboratoire des Aminoacides, Peptides et Protéines, URA CNRS 468, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, 34095 Montpellier CEDEX 2, France. E-mail: [clau.riche@icsn.cnrs-gif.fr](mailto:clau.riche@icsn.cnrs-gif.fr)

(Reçu le 18 juin 1996, accepté le 21 novembre 1996)

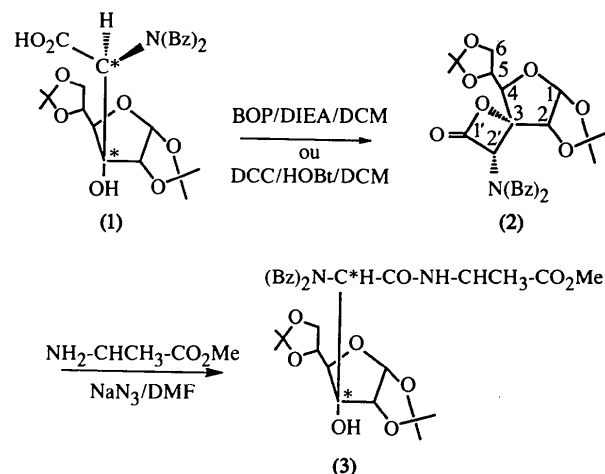
**Abstract**

The stereochemistry of (3*R*,2'*S*)-2'-N-dibenzylamino-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-α-D-allofuranose-3-spiro-3'-propano-3-lactone, C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>7</sub>, has been established. The three five-membered rings adopt envelope conformations. The spiropropiolactone ring is practically planar.

**Commentaire**

Nous avons décrit la synthèse diastéréosélective du glycos-3-yl-α-amino ester (1) (Bouifraden, El Hadrami,

Lavergne & Viallefont, 1993) dont la stéréochimie a été établie par la diffraction des rayons X (Chiaroni, Riche, Bouifraden, Ittobane, Lavergne & Viallefont, 1994). A partir de (1), nous avons pu préparer la spiro lactone (2) dont l'ouverture par différents nucléophiles a été réalisée. En particulier l'action d'α-amino esters sur (2) conduit à une nouvelle série de glycopeptides dont par exemple le composé (3). La stéréochimie de la spiro lactone (2) a été établie à partir de sa structure cristalline.



La molécule est représentée en perspective sur la Fig. 1. Comme le montrent les angles de torsion, les trois cycles à cinq chaînons sont dans des conformations de type enveloppe où les atomes O1, O4 et O6 sont en dehors du plan moyen des quatre autres atomes de ces cycles. Le cycle propiolactonique est approxima-

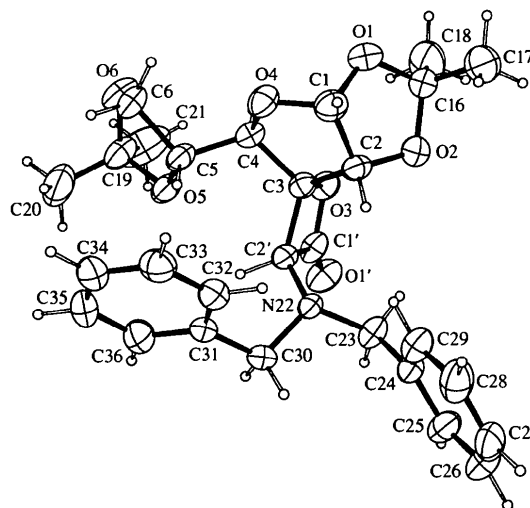


Fig. 1. Vue en perspective de (2). Ellipsoïdes de déplacement thermique tracés au niveau de probabilité de 30%.

tivement plan, l'atome C3 étant distant de 0,079 (4) Å du plan moyen formé par les atomes C1', C2', O3 et O1'.

## Partie expérimentale

Produit (2) dissous à chaud dans un minimum de diéthyl éther, à 293 K pendant 1 h, à 278 K pendant trois jours. Fines aiguilles ( $F = 413$  K).

### Données cristallines

C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>7</sub>

$M_r = 495,57$

Monoclinique

C2

$a = 32,156$  (13) Å

$b = 7,114$  (2) Å

$c = 12,118$  (6) Å

$\beta = 101,47$  (6)°

$V = 2716,7$  (18) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$D_x = 1,21$  Mg m<sup>-3</sup>

### Collection des données

Diffractomètre Nonius

CAD-4

Balayage  $\theta/2\theta$

Pas de correction

d'absorption

3509 réflexions mesurées

2685 réflexions

indépendantes

1891 réflexions avec

$I > 3\sigma(I)$

### Affinement

Affinement à partir des  $F$

$R = 0,054$

$wR = 0,072$

$S = 1,09$

1882 réflexions

153 paramètres

Paramètres des atomes

d'hydrogène en position théorique

$w = 1/[\sigma^2(F) + 0,01F^2]$

Cu  $K\alpha$  radiation

$\lambda = 1,5418$  Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 10,2-19,6^\circ$

$\mu = 0,67$  mm<sup>-1</sup>

$T = 293$  K

Prisme

0,50 × 0,12 × 0,12 mm

Incolore

$R_{int} = 0,045$

$\theta_{max} = 65^\circ$

$h = -37 \rightarrow 37$

$k = -4 \rightarrow 8$

$l = 0 \rightarrow 14$

3 réflexions de référence

fréquence: 120 min

variation d'intensité: néant

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,09$

$\Delta\rho_{max} = 0,14$  e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{min} = -0,22$  e Å<sup>-3</sup>

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des

International Tables for

X-ray Crystallography

(Vol. IV)

C1'-C2'	1,519 (8)	C30-C31	1,502 (7)
C1'-O3	1,368 (6)	C31-C32	1,372 (8)
C1'-O1'	1,184 (7)	C31-C36	1,381 (7)
C2'-N22	1,451 (5)	C32-C33	1,379 (8)
O1-C16	1,429 (7)	C33-C34	1,370 (9)
O2-C16	1,417 (6)	C34-C35	1,330 (13)
O5-C19	1,437 (7)	C35-C36	1,396 (9)
O6-C19	1,405 (7)		
C2-C1-O1	102,3 (4)	O1-C16-C17	110,1 (5)
C2-C1-O4	108,6 (4)	O1-C16-C18	108,8 (5)
O1-C1-O4	110,3 (4)	O2-C16-C17	107,7 (5)
C1-C2-C3	103,3 (4)	O2-C16-C18	110,7 (5)
C1-C2-O2	106,2 (4)	C17-C16-C18	114,0 (6)
C3-C2-O2	116,0 (4)	O5-C19-O6	105,1 (4)
C2-C3-C4	106,0 (4)	O5-C19-C20	108,6 (5)
C2-C3-C2'	117,7 (4)	O5-C19-C21	107,7 (5)
C2-C3-O3	113,0 (3)	O6-C19-C20	112,0 (6)
C4-C3-C2'	120,7 (4)	O6-C19-C21	109,0 (6)
C4-C3-O3	109,8 (3)	C20-C19-C21	114,0 (6)
C2'-C3-O3	88,4 (3)	C2'-N22-C23	114,2 (3)
C3-C4-C5	118,0 (4)	C2'-N22-C30	113,4 (3)
C3-C4-O4	105,0 (3)	C23-N22-C30	113,1 (3)
C5-C4-O4	105,3 (3)	N22-C23-C24	112,6 (4)
C4-C5-C6	113,5 (4)	C23-C24-C25	120,3 (5)
C4-C5-O5	108,8 (4)	C23-C24-C29	122,3 (5)
C6-C5-O5	103,4 (4)	C25-C24-C29	117,4 (5)
C5-C6-O6	103,0 (4)	C24-C25-C26	120,1 (6)
C2'-C1'-O3	94,0 (4)	C25-C26-C27	121,6 (7)
C2'-C1'-O1'	139,1 (5)	C26-C27-C28	119,0 (7)
O3-C1'-O1'	126,9 (5)	C27-C28-C29	120,7 (6)
C3-C2'-C1'	84,2 (3)	C24-C29-C28	121,2 (5)
C3-C2'-N22	120,0 (4)	N22-C30-C31	110,8 (4)
C1'-C2'-N22	120,0 (4)	C30-C31-C32	120,2 (4)
C1-O1-C16	110,1 (4)	C30-C31-C36	121,7 (5)
C2-O2-C16	110,4 (4)	C32-C31-C36	118,1 (5)
C3-O3-C1'	93,2 (3)	C31-C32-C33	121,1 (5)
C1-O4-C4	109,8 (3)	C32-C33-C34	119,9 (6)
C5-O5-C19	108,9 (4)	C33-C34-C35	120,1 (7)
C6-O6-C19	106,6 (4)	C34-C35-C36	120,9 (7)
O1-C16-O2	105,2 (4)	C31-C36-C35	119,9 (6)
O4-C1-C2-C3	16,6 (4)	C5-C6-O6-C19	36,6 (5)
C1-C2-C3-C4	-0,5 (4)	C6-O6-C19-O5	-33,1 (5)
C2-C3-C4-O4	-15,0 (4)	O6-C19-O5-C5	15,5 (4)
C3-C4-O4-C1	26,6 (4)	C19-O5-C5-C6	6,4 (4)
C4-O4-C1-C2	-27,8 (4)	O3-C3-C2'-C1'	3,2 (4)
O1-C1-C2-O2	22,4 (4)	C3-C2'-C1'-O3	-3,5 (5)
C1-C2-O2-C16	-13,3 (4)	C2'-C1'-O3-C3	3,7 (5)
C2-O2-C16-O1	-1,2 (4)	C1'-O3-C3-C2'	-3,6 (4)
O2-C16-O1-C1	16,7 (4)	C2-C3-C2'-N22	9,3 (4)
C16-O1-C1-C2	-23,9 (4)	C3-C2'-N22-C23	-89,2 (4)
O4-C4-C5-C6	65,0 (4)	C3-C2'-N22-C30	139,3 (5)
O4-C4-C5-O5	179,6 (5)	C2'-N22-C23-C24	161,8 (5)
C3-C4-C5-C6	-178,3 (6)	N22-C23-C24-C25	140,5 (6)
C3-C4-C5-O5	-63,7 (4)	C2'-N22-C30-C31	-63,9 (4)
O5-C5-C6-O6	-25,9 (4)	N22-C30-C31-C32	-54,6 (5)

Les facteurs de déplacement des atomes d'hydrogène sont égaux à 1,1 fois le  $U_{eq}$  de l'atome porteur.

Collection des données: CAD-4 Software (Enraf-Nonius, 1989). Réduction des données: NONIUS (Riche, 1989). Programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS86 (Sheldrick, 1985). Programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL76 (Sheldrick, 1976). Graphisme moléculaire: R3M (Riche, 1983) et ORTEP (Johnson, 1965). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: ACTACIF (Riche, 1992).

Les listes des coordonnées des atomes, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des facteurs de structure et des distances et angles ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1245). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres géométriques (Å, °)

C1-C2	1,510 (7)	C16-C17	1,518 (11)
C1-O1	1,412 (6)	C16-C18	1,489 (11)
C1-O4	1,393 (6)	C19-C20	1,492 (10)
C2-C3	1,547 (7)	C19-C21	1,474 (11)
C2-O2	1,388 (6)	N22-C23	1,473 (6)
C3-C4	1,527 (6)	N22-C30	1,469 (5)
C3-C2'	1,560 (6)	C23-C24	1,503 (7)
C3-O3	1,470 (6)	C24-C25	1,387 (7)
C4-C5	1,506 (6)	C24-C29	1,372 (9)
C4-O4	1,438 (5)	C25-C26	1,386 (11)
C5-C6	1,524 (7)	C26-C27	1,331 (14)
C5-O5	1,425 (7)	C27-C28	1,367 (10)
C6-O6	1,405 (7)	C28-C29	1,372 (9)

## Références

- Bouifraden, S., El Hadrami, M., Lavergne, J.-P. & Viallefont, P. (1993). *Synth. Commun.* **23**, 2559–2562.
- Chiaroni, A., Riche, C., Bouifraden, S., Ittobane, N., Lavergne, J.-P. & Viallefont, P. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 110–112.
- Enraf–Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Riche, C. (1983). *R3M. Représentation et Manipulation de Modèles Moléculaires*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Riche, C. (1989). *NONIUS. Logiciel de Réduction des Données Cristallographiques pour un Diffractomètre CAD-4 Nonius*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Riche, C. (1992). *ACTACIF. Logiciel de Préparation des Fichiers CIF*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Université de Cambridge, Angleterre.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.

*Acta Cryst.* (1997). **C53**, 459–461

### Méthyl *N*-[(2*R*,5*S*)-1-*N*-Benzyl-5-méthoxy-carbonylproyl]-(*S*)-phénylalaninate

ANGÈLE CHIARONI,<sup>a</sup> CLAUDE RICHE,<sup>a</sup> TOURIA ZAÏR,<sup>b</sup>  
FARHATE GUENOUN,<sup>b</sup> RENÉ LAZARO<sup>c</sup> ET PHILIPPE  
VIALLEFONT<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91198 Gif sur Yvette CEDEX, France, <sup>b</sup>Faculté des Sciences de Meknès, Maroc, et <sup>c</sup>Laboratoire des Amino-acides, Peptides et Protéines, URA CNRS 468, Université Montpellier II, 34095 Montpellier CEDEX 2, France.  
E-mail: clauderiche@icsn.cnrs-gif.fr

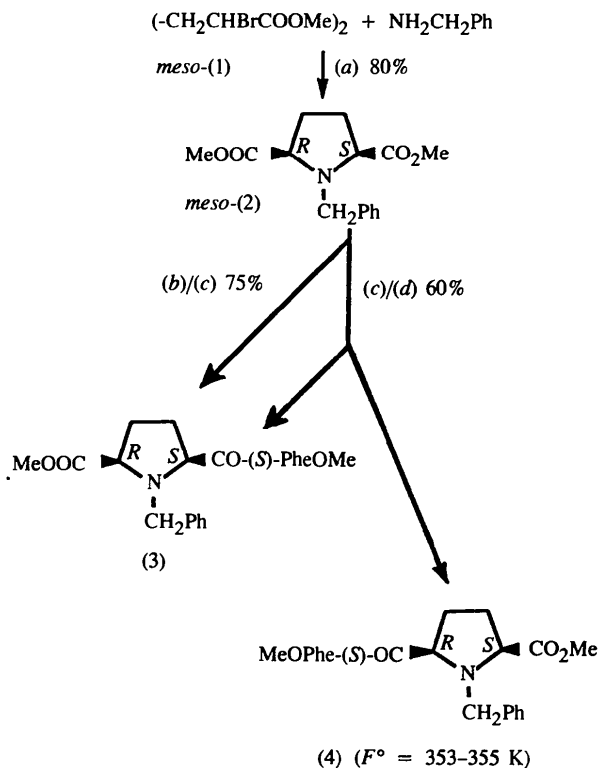
(Reçu le 26 juin 1996, accepté le 25 novembre 1996)

## Abstract

In order to prepare new chiral auxiliaries useful in developing a new method of synthesis of optically pure amines or  $\beta$ -amino acids, an unsymmetric derivative of pyrrolidine has been obtained, methyl 2-[(2*R*,5*S*)-(1-benzyl-5-methoxypyrrolidin-2-yl)carbonyl-(*S*)-amino]-3-phenylpropanoate, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. This has been crystallized and subjected to X-ray analysis in order to ascertain the absolute configuration of the two asymmetric C atoms of the ring. The five-membered ring is half-chair shaped. An intramolecular hydrogen bond links the amino N atom of the phenylalanine group to the carbonyl of the 5-methoxycarbonyl group.

## Commentaire

Dans le but de mettre au point de nouvelles copules chirales de type  $\alpha$ -amino amine servant in fine à la préparation de composés aminés optiquement purs par transfert asymétrique d'amine (Matsumura & Tomita, 1994), nous avons synthétisé un intermédiaire clé (4) à partir du composé *méso*-(2) aisément accessible par condensation de la benzylamine sur le diméthyl-dibromoadipate *méso*-(1) (Blackman & Baltzly, 1961). L'hydrolyse énantiosélective de (2) suivie du couplage peptidique avec le (*S*)-PheOMe conduit uniquement au produit (3) alors que la monosaponification par voie chimique suivie du même couplage fournit un mélange des deux diastéréoisomères [(3) et (4)] qui a pu être résolu par cristallisation fractionnée dans l'éther éthylique. L'analyse de (4) par la diffraction des rayons X a permis d'attribuer la configuration *R* et *S* respectivement aux carbones  $\alpha$  carboxyliques C2 et C5 de l'hétérocycle (Fig. 1).



- (a) Benzène, reflux, 8 h;  
(b) PLE, acétone/tampon phosphate pH 8, 3 h, 303 K;  
(c) KOH, 1 eq. dioxanne/eau, 12 h, 293 K;  
(d) (*S*)-HPheOMe (1 eq.), DCC/HOBt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 12 h, 293 K.

Le cycle pyrrolidinique est dans une conformation demi-chaise. On observe une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'atome d'azote de la phénylalanine