

- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202–215. Birmingham: Kynoch Press.
- JORDAN, F. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3623–3630.
- JORDAN, F. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 808–813.
- JORDAN, F. & MARIAM, Y. H. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2534–2541.
- KRAMPITZ, L. O. (1969). *Annu. Rev. Biochem.* **38**, 213–240.
- LALANCETTE, R. A., CEFOLA, M., HAMILTON, W. C. & LAPLACA, S. J. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 2127–2134.
- LEE, W. E. & RICHARDSON, M. F. (1976). *Can. J. Chem.* **54**, 3001–3006.
- PATTERSON, A. L. (1935). *Z. Kristallogr.* **A90**, 517–542.
- PLETCHER, J., SAX, M., BLANK, G. & WOOD, M. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1396–1403.
- SHIN, W., PLETCHER, J., BLANK, G. & SAX, M. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3491–3499.
- SHIONO, R. (1973). *GENATOM*. Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania.
- Syntax (1973). *P₂ Operations Manual*. Cupertino, California.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 151–152.
- ZALKIN, A. (1962). *FORDAP*. Univ. of California, Berkeley.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1150–1152

Structure de l'Acide *tert*-Butoxycarbonyl-D-alanyl-D-glutamique Monohydraté

PAR O. DIDEBERG, J. LAMOTTE ET L. DUPONT

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

ET L. CHRISTIAENS

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

(Reçu le 27 juin 1980, accepté le 17 décembre 1980)

Abstract. C₁₃H₂₂N₂O₇·H₂O (grown from ligroin–ethyl acetate), $M_r = 336.18$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.604$ (2), $b = 18.242$ (4), $c = 10.097$ (2) Å, $V = 1768.95$ Å³, $D_x = 1.262$ Mg m⁻³, $Z = 4$. The structure has been solved by direct methods. The final reliability index R is 0.055 for 1740 reflexions. The torsion angles of the polypeptide chain (ϕ, ψ) are in the α region on the Ramachandran plot [Ramachandran, Ramakrishnan & Sasisekharan (1963). *J. Mol. Biol.* **7**, 95]. Each molecule is involved in four hydrogen bonds.

Introduction. Dans le cadre de nos recherches sur le mode d'action des antibiotiques du type β -lactame, nous avons cristallisé une D-alanyl-D-alanine carboxypeptidase (Dideberg, Frère & Ghuysen, 1979). Afin de localiser le site catalytique, des complexes enzyme-inhibiteur et enzyme-drogue ont été préparés. Un de ces inhibiteurs est le Boc-D-Ala-D-Glu.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur un monocristal sensiblement cubique d'arête $a = 0,4$ mm. Le diffractomètre Hilger & Watts a été utilisé pour mesurer 1919 réflexions ($\theta < 70^\circ$) (radiation Cu $K\alpha$ filtrée) et le balayage $\omega-2\theta$ a été choisi. Parmi celles-ci, 1740 ont été conservées pour résoudre la structure [$I > 2\sigma(I)$]. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, mais pas d'absorption ($\mu r = 0,32$).

La structure a été déterminée à l'aide du programme *MULTAN 77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). La meilleure des trente solutions générées par le programme fait apparaître l'ensemble des atomes de carbone, oxygène et azote. Les positions des atomes d'hydrogène ont été trouvées en combinant les résultats de synthèses de Fourier et les données géométriques relatives aux liaisons C–H et O–H. La structure a été affinée avec le programme *SHELX 76* (Sheldrick, 1976) jusqu'à un facteur R égal à 0,055 pour les 1740 réflexions observées,* en gardant fixes pour les hydrogènes les distances C–H et O–H. Le schéma de pondération final est de la forme: $w = 1/(\sigma^2|F| + 0,1153|F|^2)$.

Les coordonnées atomiques et les facteurs B équivalents finaux sont donnés dans le Tableau 1. Les longueurs et les angles des liaisons intramoléculaires sont repris sur les Figs. 1 et 2. Les angles de torsion principaux de la chaîne peptidique ainsi que de la chaîne latérale sont indiqués sur la Fig. 3. Le Tableau 2 donne

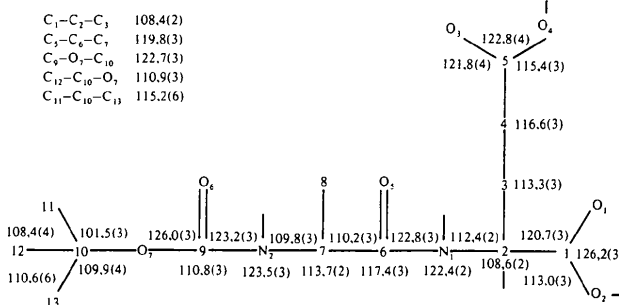
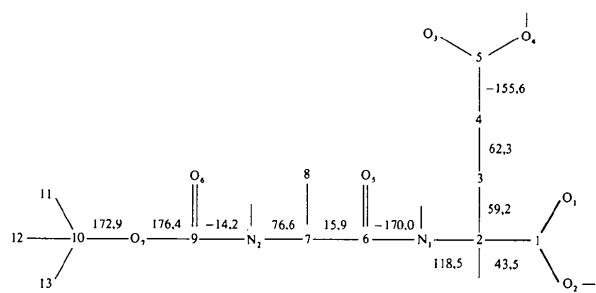
* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, et les positions des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35887: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température équivalents

L'atome O(8) appartient à la molécule d'eau.

	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)^\dagger$
C(1)	4635 (3)	4173 (2)	3283 (3)	2,87 (5)
C(2)	4400 (3)	3999 (1)	1818 (3)	2,52 (5)
C(3)	3298 (3)	4536 (2)	1269 (3)	2,93 (5)
C(4)	2988 (4)	4421 (2)	-189 (3)	3,53 (5)
C(5)	2386 (4)	3693 (2)	-571 (3)	3,55 (5)
C(6)	6308 (3)	3491 (2)	509 (3)	2,69 (5)
C(7)	7803 (3)	3584 (2)	23 (3)	3,16 (5)
C(8)	7829 (6)	3650 (3)	-1484 (4)	5,49 (5)
C(9)	9040 (3)	4200 (2)	1867 (3)	3,00 (5)
C(10)	8975 (4)	3476 (2)	3911 (4)	3,80 (5)
C(11)	7967 (7)	2863 (2)	4290 (5)	5,70 (5)
C(12)	8714 (7)	4122 (3)	4814 (4)	5,87 (5)
C(13)	10483 (7)	3269 (7)	3927 (10)	10,93 (7)
N(1)	5727 (3)	4057 (1)	1126 (3)	2,71 (5)
N(2)	8519 (3)	4203 (2)	609 (3)	3,14 (5)
O(1)	5362 (3)	4685 (2)	3613 (3)	4,40 (5)
O(2)	3974 (4)	3744 (2)	4057 (3)	5,03 (5)
O(3)	2511 (6)	3448 (2)	-1677 (4)	7,96 (5)
O(4)	1709 (3)	3351 (1)	365 (3)	3,95 (5)
O(5)	5674 (3)	2911 (1)	289 (3)	4,24 (5)
O(6)	9812 (3)	4675 (1)	2291 (3)	4,14 (5)
O(7)	8534 (3)	3640 (1)	2552 (2)	3,51 (5)
O(8)	4344 (5)	3985 (2)	6486 (3)	6,12 (6)

$$\dagger B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

Fig. 2. Angles de valences ($^\circ$) et écarts types.Fig. 3. Angles conformationnels principaux ($^\circ$); les écarts types sont inférieurs à $0,7^\circ$.Tableau 2. Contacts intermoléculaires $< 3,4 \text{\AA}$ (les déviations standards sont de l'ordre de $0,005 \text{\AA}$)

C(1)-O(8 ^l)	3,264 \AA	O(2)-O(8 ^l)	2,517 \AA
C(5)-O(5 ^{ll})	3,368	O(3)-O(8 ^l)	2,739
C(9)-O(4 ^{lll})	3,357	O(3)-O(5 ^{ll})	3,350
N(2)-O(1 ^{lv})	3,055	O(4)-O(5 ^{ll})	2,593
O(1)-O(8 ^l)	3,316	O(6)-O(8 ^{lv})	2,701

Code de symétrie

(i)	x,	y,	z	(iv)	$-\frac{1}{2} - x,$	$-1 - y,$	$\frac{1}{2} + z$
(ii)	$\frac{1}{2} + x,$	$-\frac{1}{2} - y,$	$-z$	(v)	x,	y,	$1 + z$
(iii)	$-1 + x,$	y,	z				

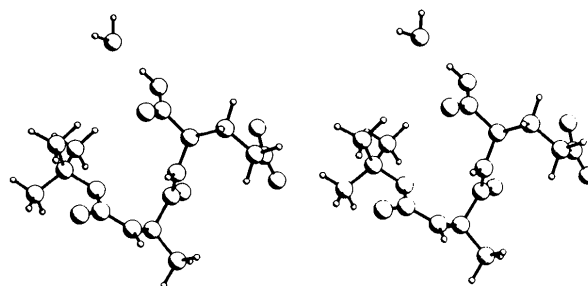


Fig. 4. Vue stéréoscopique de la molécule.

les contacts intermoléculaires les plus courts. La Fig. 4 obtenue avec le programme *PLUTO* (Motherwell, 1976) montre une vue stéréoscopique de la molécule.

Discussion. Les distances et les angles sont comparables à ceux observés dans les peptides de configuration L (Sequeira, Rajagopal & Chidambaram, 1972). Les remarques les plus importantes concernent la conformation de la molécule. La chaîne latérale glutamique adopte une conformation repliée ($\chi_1 = 59,2^\circ$, $\chi_2 = 62,3^\circ$). La substitution Boc favorise la conformation *cis* ($\omega_1 = -14,2^\circ$), tandis que la liaison peptidique est *trans* ($\omega_2 = -170^\circ$). Si nous voulons comparer les angles de torsion de la chaîne poly-

Fig. 1. Distances interatomiques (\AA) et écarts types.

peptidique avec ceux calculés pour des chaînes latérales en configuration L, nous devons changer leurs signes. Les valeurs ainsi modifiées ($\varphi_1 = -76,6$, $\psi_1 = -15,9$ et $\varphi_2 = -118,5$, $\psi_2 = -43,5^\circ$) se situent à proximité de la région des hélices α droites. Le peptide a donc une conformation coudée qui, quoiqu'incomplète, ressemble à un repliement β . Les liaisons hydrogènes contribuent sans nul doute à stabiliser cette conformation. La molécule d'eau joue un rôle central, elle participe à trois liaisons O(3)···H—O(8)—H···O(6) et O(2)—H···O(8) avec des distances respectivement égales à 2,739, 2,701 et 2,517 Å.

Les auteurs remercient MM les Professeurs J. Toussaint et M. Renson pour l'intérêt qu'ils portent à leurs recherches et M M. Vermeire pour la sélection et la préparation de l'échantillon.

Acta Cryst. (1981). B37, 1152–1155

Structure de la (Diméthyl-4,5 oxo-2 phényl-6 perhydrooxazine-1,4 ylidène-3)- α Acétate de Méthyle (5*S*,6*R*)

PAR R. ROQUES

Laboratoire de Physique Générale de l'Université Nationale de Côte d'Ivoire, BP 4322, Abidjan, Côte d'Ivoire

J. BELLAN ET J. C. ROSSI

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Université Paul Sabatier, Faculté de Pharmacie, 31 allées J. Guesde, 31077 Toulouse CEDEX, France

ET J. P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 1 septembre 1980, accepté le 17 décembre 1980)

Abstract. C₁₅H₁₇NO₄, $M_r = 275$, trigonal, $P3_121$, $a = b = 10.411$ (5), $c = 23.232$ (9) Å, $Z = 6$. The structure was solved by direct methods with *MULTAN 77* ($R = 8.4\%$ for 746 observed reflexions). The structure determination establishes the conformation of the heterocycle and shows that the N has trigonal hybridization.

Introduction. L'addition en solvant protique de la (–)-éphédrine [HO—(C₆H₅)—CH—(CH₃)—CH—NH—CH₃(1*R*,2*S*)] à l'acétylénedicarboxylate de méthyle conduit à deux produits cinétiques dans le rapport 70/30 (Bellan, 1978). Le produit majoritaire de cette réaction est l'oxazine-1,4 one-2 (1) (Fig. 1). Aucune étude radiocristallographique n'ayant, à notre connaissance, été effectuée sur ce type d'hétérocycle, la

détermination de la structure cristalline du composé (1) nous a permis de préciser la conformation du cycle, de vérifier les hypothèses structurales avancées à partir de données de spectrographie de RMN ¹H et d'IR, concernant sa configuration et la délocalisation du doublet de l'azote, et de mieux comprendre son comportement en milieu méthanolique.

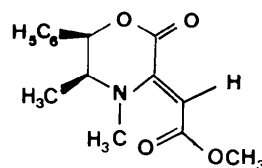


Fig. 1. Oxazinone (1).

Références

- DIDEBERG, O., FRÈRE, J. M. & GHUYSEN, J. M. (1979). *J. Mol. Biol.* **129**, 677–679.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MOTHERWELL, W. D. S. (1976). *PLUTO*. Programme pour le dessin de structures cristallines et moléculaires. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- RAMACHANDRAN, G. N., RAMAKRISHNAN, C. & SASISEKHARAN, V. (1963). *J. Mol. Biol.* **7**, 95.
- SEQUEIRA, A., RAJAGOPAL, H. & CHIDAMBARAM, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2514–2519.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.