

It is again noteworthy that in this structure, as in the other acidic dipeptides which have been examined, there is no evidence of any intramolecular hydrogen bonding; such bonding has been inferred from solution spectroscopic data in L-Arg-L-Glu (Lancelot, Mayer & Helene, 1979).

This research was supported by a Grant-in-Aid from the American Heart Association and with funds contributed in part by the North Carolina Heart Association. Purchase of the diffractometer was made possible by Grant CHE78-03064 from the National Science Foundation.

References

- ANFENSEN, C. B. & SCHERAGA, H. A. (1975). *Adv. Protein Chem.* **29**, 205–299.
- BEAGLEY, B. & SMALL, R. W. H. (1963). *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **275**, 469–491.
- BEAGLEY, B. & SMALL, R. W. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 783–788.
- BENEDETTI, E. (1977). *Peptides: Proceedings of the Fifth American Peptide Symposium*, edited by M. GOODMAN & J. MEINHOFER, pp. 257–273. New York: John Wiley.
- BENEDETTI, E., DIBLASIO, B., PAVONE, V., PEDONE, C., GERMAIN, G. & GOODMAN, M. (1979). *Biopolymers*, **18**, 517–522.
- DELAPLANE, R. G. & IBERS, J. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2423–2437.
- EGGLESTON, D. S. & HODGSON, D. J. (1981). *Int. J. Pept. Protein Res.* In the press.
- EGGLESTON, D. S., VALENTE, E. J. & HODGSON, D. J. (1981a). *Acta Cryst.* **B37**, 1428–1430.
- EGGLESTON, D. S., VALENTE, E. J. & HODGSON, D. J. (1981b). *Acta Cryst.* **B37**, 1430–1432.
- ESMON, C. T., SUTTIE, J. W. & JACKSON, C. M. (1975). *J. Biol. Chem.* **250**, 4095–4099.
- FURIE, B. C., BLUMENSTEIN, M. & FURIE, B. (1979). *J. Biol. Chem.* **254**, 12521–12530.
- HODGSON, D. J. & IBERS, J. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 469–477.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- IUPAC-IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *J. Mol. Biol.* **52**, 1–17.
- KRETSINGER, R. H. & NELSON, D. J. (1976). *Coord. Chem. Rev.* **18**, 29–124.
- LANCELOT, G., MAYER, R., & HELENE, C. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1569–1576.
- MAGNUSSON, S., STOTTRUP-JENSEN, L., PETERSEN, T. E. & CLAEYS, H. (1975). *Proteases and Biological Control*, p. 123. Cold Spring Harbor, New York: Long Island Biological Association.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MARSH, H. C., SCOTT, M. E., HISKEY, R. G. & KOEHLER, K. A. (1979). *Biochem. J.* **183**, 513–517.
- NELSESTUEN, G. L., RESNICK, R. M., WEI, G. J., PLETCHER, C. H. & BLOOMFIELD, V. A. (1981). *Biochemistry*, **20**, 351–358.
- NELSESTUEN, G. L. & SUTTIE, J. W. (1973). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **70**, 3366–3370.
- RAMACHANDRAN, G. N. & SASISEKHARAN, V. (1968). *Adv. Protein Chem.* **23**, 283–437.
- ROBERTSON, P., KOEHLER, K. A. & HISKEY, R. G. (1979). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **86**, 265–270.
- STENFLO, R. & GANROT, P.-O. (1972). *J. Biol. Chem.* **247**, 8160–8166.
- VALENTE, E. J., HISKEY, R. G. & HODGSON, D. J. (1979). *Biochim. Biophys. Acta*, **579**, 466–468.
- WILLIAMS, R. J. P. (1977). *Calcium-Binding Proteins and Calcium Function*, edited by R. H. WASSERMAN *et al.*, pp. 1–12. North-Holland: Elsevier.
- WRIGHT, W. B. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 632–653.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1220–1224

La Structure du Disuccinate de *trans*-Cyclohexylène-1,4 et de Diméthyle*

PAR BRUNO RÉMILLARD ET FRANÇOIS BRISSE

Département de Chimie, Université de Montréal, CP 6210, Succursale A,
Montréal, Québec, Canada H3C 3V1

(Reçu le 2 juin 1981, accepté le 20 octobre 1981)

Abstract

The crystal structure of 1,4-*trans*-cyclohexylene dimethyl disuccinate, $C_{16}H_{24}O_8$, $M_r = 344.37$, has been

* Note: les noms 'cyclohexylène-1,4' et 'cyclohexanediy1-1,4' (Brisse & Palmer, 1982; Brisse & Rémillard, 1982) désignent le même radical bivalent $-C_6H_{10}-$.

solved by direct methods and the final R value is 0.046 for 1332 observed reflections. The crystals (m.p. 360 K), which have a triclinic unit cell of dimensions $a = 6.169$ (3), $b = 7.276$ (3), $c = 10.360$ (4) Å, $\alpha = 89.32$ (3), $\beta = 84.30$ (5) and $\gamma = 73.84$ (5)°, belong to the space group $P\bar{1}$ [$V = 444$ Å³, $F(000) = 184$, $Z = 1$, $d_o = 1.28$, $d_c = 1.287$ Mg m⁻³, $\mu(Cu K\alpha) = 0.834$

mm⁻¹]. The molecule consists of a cyclohexane ring in the chair conformation substituted at positions 1 and 4 by a succinate group in the *trans* conformation. In the crystal the molecules are all parallel to each other. The fibre repeat of the parent polyester would be close to 11.35 Å.

Introduction

Dans un article récent, il a été montré que des renseignements précis sur la conformation d'un polyester pouvaient être obtenus à partir de petites molécules organiques rappelant la structure chimique de ce polyester (Brisse, Marchessault & Pérez, 1979). Ainsi les structures des composés suivants ont été déterminées par diffraction des rayons X: le dibenzoate de (*trans*-cyclohexylène-1,4 diméthylène) (DBCD) (Brisse & Rémillard, 1982) apparenté au poly(téréphtalate de *trans*-cyclohexylène-1,4 diméthylène), le dibenzoate de *trans*-cyclohexylène-1,4 (DBC) (Brisse & Palmer, 1982) couplé au poly(téréphtalate de *trans*-cyclohexylène-1,4) et le disuccinate de (*trans*-cyclohexylène-1,4 diméthylène) et de diméthyle (DSCM) (Brisse & Rémillard, 1982), composé modèle du poly(succinate de *trans*-cyclohexylène-1,4 diméthylène). Le disuccinate de *trans*-cyclohexylène-1,4 et de diméthyle étudié ici viendra compléter la série de composés modèles nécessaires à l'étude du poly(succinate de *trans*-cyclohexylène-1,4), $\text{[-CO-O-C}_6\text{H}_{10}\text{-O-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n$, dont la structure reste à déterminer.

Partie expérimentale

La synthèse du disuccinate de *trans*-cyclohexylène-1,4 et de diméthyle a été faite selon la méthode décrite par Heim & Poe (1944) en faisant réagir le chloroformyl-3 propionate de méthyle et le cyclohexanediol-1,4 (mélange *cis-trans*) en présence de pyridine. Après une première recristallisation dans l'éthanol 95%, l'évaporation lente d'une solution dans le propanol-2 laisse déposer des cristaux incolores en forme de parallépipèdes réguliers. Les paramètres de la maille élémentaire ont été déterminés sur un diffractomètre Nonius CAD-4 au cours de l'orientation du cristal

Tableau 1. *Données expérimentales pour le disuccinate de trans-cyclohexylène-1,4 et de diméthyle*

Dimensions du cristal: 0,75 × 0,30 × 0,03 mm
Limites de la collection des données 2θ ≤ 140° (hkl, hk̄l, h̄kl, h̄k̄l)
Durée maximum du balayage: 90 s
Nombre total de réflexions indépendantes: 1685
Fluctuations des intensités de référence: ≤ 2%
Réflexion 'observée' si I ≥ 2,50 σ(I)
Nombre de réflexions 'observées': 1332

après centrage précis de 25 réflexions. Ces paramètres sont présentés dans l'*Abstract* et au Tableau 1. La maille est triclinique, groupe spatial *P1* ou *P1̄*.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur le même diffractomètre selon la méthode de balayage ω-2θ, avec un intervalle de balayage donné par ω = (1,00 + 0,14 tg θ)°. Le bruit de fond a été mesuré aux extrémités de l'intervalle balayé pendant la moitié de la durée du balayage. Les intensités de trois réflexions témoins ont été mesurées toutes les heures afin de s'assurer de la stabilité du système et de l'absence de décomposition des cristaux. Les intensités ramenées à une échelle commune ont été corrigées du bruit de fond ainsi que des effets de Lorentz et de polarisation. L'écart-type associé à chaque intensité est calculé par une relation faisant intervenir la statistique de comptage et décrite par Brisse & Palmer (1982). Comme le cristal est de petite taille et que le coefficient d'absorption est faible, aucune correction d'absorption n'a été appliquée aux intensités diffractées. La radiation utilisée était celle du cuivre monochromatisée par le graphite, λ(Cu Kα) = 1,54178 Å.

Détermination et affinement de la structure

Le groupe d'espace *P1̄*, qui admet deux molécules en position générale, a été préféré à *P1* en supposant que la molécule soit centrosymétrique. En effet, la densité expérimentale ($d_o = 1,28 \text{ Mg m}^{-3}$) s'accorde bien avec la densité théorique ($d_c = 1,287 \text{ Mg m}^{-3}$) seulement s'il n'y a qu'une molécule de disuccinate de *trans*-cyclohexylène-1,4 et de diméthyle par maille. Ceci implique que chaque molécule soit centrosymétrique et située sur un des centres de symétrie de la maille. Après correction de l'agitation thermique isotrope, les facteurs de structure normalisés, |E|, ont été calculés et les moyennes statistiques des |E| indiquent une distribution centrosymétrique, tendant vers l'hypercentrosymétrique. La structure a été résolue en utilisant le programme de multisolution *MULTAN80* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). La molécule de disuccinate a été trouvée sur le centre de symétrie en (0,0,1). L'affinement qui minimisait la fonction $\Delta = \sum w ||F_o| - |F_c||^2$ a été conduit en utilisant l'approximation des blocs diagonaux et a été conclu lorsque la moyenne des variations des paramètres affinés était inférieure à 0,3σ. Le facteur d'accord final, $R = \sum |\Delta F| / \sum F_o$, avait alors la valeur de 0,046. Un calcul de section différence effectué en fin d'affinement ne révèle que de légères fluctuations de densité électronique dont les extrêmes sont de -0,15 et 0,25 e Å⁻³. Les courbes de diffusion des atomes C et O sont tirées de Cromer & Waber (1965) et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

Résultats et discussion

Les coordonnées atomiques* obtenues en fin d'affinement sont présentées au Tableau 2. Deux vues, de face et de profil, d'une molécule de disuccinate, sont présentées à la Fig. 1. Le groupement cyclohexylène central de forme chaise est substitué en *trans*. Ceci

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36503: 9 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 2. Coordonnées fractionnaires finales avec leurs écarts-type ($\times 10^4$, pour H $\times 10^3$) et facteurs d'agitation thermique U_{eq} ($\times 10^3$ pour O et C) et U_{iso} ($\times 10^3$ pour H) du disuccinate de *trans*-cyclohexylène-1,4 et de diméthyle

	x	y	z	U_{eq}/U_{iso} (Å^2)
O(1)	4668 (3)	7384 (3)	5802 (2)	80 (12)
O(2)	4711 (3)	2728 (3)	9359 (2)	66 (11)
O(3)	8172 (3)	6813 (3)	6349 (2)	78 (14)
O(4)	1902 (2)	2291 (2)	8302 (1)	48 (9)
C(1)	8601 (5)	8188 (5)	5415 (3)	87 (23)
C(2)	6098 (4)	6572 (3)	6462 (2)	49 (14)
C(3)	5860 (4)	5180 (4)	7493 (2)	61 (16)
C(4)	3899 (4)	4366 (3)	7372 (2)	47 (13)
C(5)	3604 (3)	3052 (3)	8445 (2)	45 (13)
C(6)	1544 (3)	884 (3)	9266 (2)	43 (12)
C(7)	113 (4)	1865 (3)	10454 (2)	46 (13)
C(8)	404 (4)	-378 (3)	8596 (2)	46 (13)
H(11)	836 (5)	792 (4)	451 (3)	100 (10)
H(12)	737 (5)	941 (4)	565 (3)	114 (11)
H(13)	1010 (5)	820 (5)	545 (3)	126 (12)
H(31)	725 (4)	424 (3)	751 (2)	77 (8)
H(32)	572 (5)	577 (4)	837 (3)	102 (10)
H(41)	252 (4)	529 (3)	734 (2)	68 (7)
H(42)	410 (4)	370 (3)	651 (2)	73 (8)
H(6)	302 (3)	15 (3)	951 (2)	52 (6)
H(71)	-126 (4)	269 (3)	1017 (2)	65 (7)
H(72)	93 (4)	260 (3)	1090 (2)	57 (6)
H(81)	129 (3)	-94 (3)	780 (2)	51 (6)
H(82)	-98 (4)	45 (3)	825 (2)	55 (6)

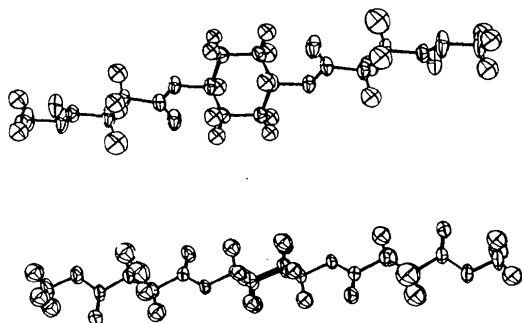


Fig. 1. Deux vues de la molécule.

n'était pas prévisible vu que la synthèse du composé a été faite à partir d'un mélange *cis-trans* du cyclohexanediol-1,4. La numérotation des atomes, les distances et les angles de valence d'une molécule de $C_{16}H_{24}O_8$ sont schématisés à la Fig. 2. Les écarts-type sur les longueurs de liaison et les angles de valence entre les atomes semi-lourds ont une valeur moyenne de 0,003 Å et 0,2° respectivement. Les écarts-type pour les distances et angles impliquant un atome d'hydrogène sont de 0,03 Å et 1,7°.

Groupement succinate

Les longueurs de liaison et les angles de valence des groupements carboxylates se comparent aux valeurs compilées par Kroon & Kanters (1973) pour plusieurs diesters aliphatiques. La longueur de la liaison succinique principale est de 1,504 (4) Å et s'accorde avec la valeur moyenne de 1,515 (13) Å calculée par Brisse, Molhant & Pérez (1979) pour la distance CH_2-CH_2 de plusieurs succinates. Une projection de Newman le long de la liaison C(3)-C(4) du groupement succinate est donnée à la Fig. 3. La déviation moyenne par rapport à une conformation parfaitement décalée est de 5°. L'angle de torsion principal, C(2)-C(3)-C(4)-C(5), est de -177,1 (2)°. La conformation du groupement succinate est donc dans ce cas *trans*, alors que la conformation généralement adoptée par un groupement succinate est *gauche*. Par exemple cet angle de torsion a une valeur de 64,1 (4)° dans le DSCM (Brisse & Rémillard, 1982) et de 68,5 (3)° dans le succinate acide de méthyle (Kanters, Doesburg & Koops, 1977). Seulement dans l'acide (-)-chlorosuccinique (Kryger, Rasmussen & Danielsen, 1972), cet angle de torsion a pour valeur 179,5 (2)°. Les deux groupements carboxylates sont presque coplanaires dans l'acide (-)-chlorosuccinique et font entre eux un angle de 6° tandis que pour le disuccinate de *trans*-cyclohexylène-1,4 et de diméthyle, l'angle dièdre entre les deux groupements carboxylates est de 23,0°, ce qui est loin de la valeur de 79,2° obtenue pour le DSCM.

Groupement *trans*-cyclohexylène-1,4

Les distances intracycliques impliquant l'atome de carbone substitué, C(6)-C(7) et C(6)-C(8), sont inférieures à la distance centrale, C(8)-C(7'). Ceci suit ce qui a déjà été observé pour le *p*-toluènesulfonate de *trans-tert*-butyl-4-cyclohexyle (PTBC) (Johnson, Cheer & Schaefer, 1972) et pour le DBC (Brisse & Palmer, 1982). Une projection de Newman selon l'axe formé par les atomes O(éther)-C(substitué) montrant les divers angles de torsion, est donnée à la Fig. 4. La valeur moyenne des six angles de torsion dans le cycle est de 57,3°, tandis que la valeur moyenne des angles de valence est de 110,6° confirmant l'hypothèse d'Altona & Sundaralingam (1969), qui prévoyait

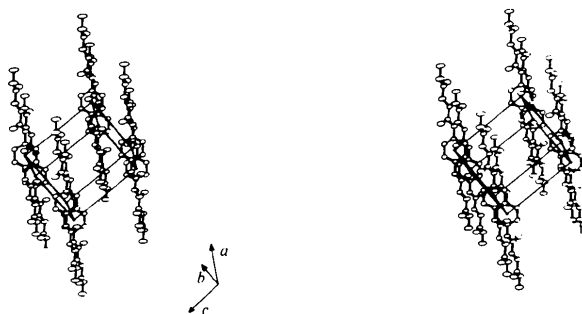


Fig. 5. Organisation des molécules dans le cristal.

est un benzoate. La valeur de l'angle dièdre, O(2)–C(5)–C(6)–H(6), de $38(1)^\circ$ est semblable à la valeur de l'angle correspondant pour le DBC et le PBTB de $39(1)$ et $38(2)^\circ$ respectivement. L'angle de torsion O(2)–C(5)–O(4)–C(6) a pour valeur $-5,1(3)^\circ$ dans ce travail, $-5,8(7)^\circ$ pour l'angle correspondant dans le PBTB et $-1,0(3)^\circ$ dans le DBC. La distance intramoléculaire O(2)–H(6) est de $2,38(3)$ Å dans le disuccinate et de $2,41(2)$ Å dans le DBC. La position adoptée par le groupement carboxylate par rapport au cycle est donc peu affectée par le type de substituant.

Cohésion moléculaire

Une vue stéréoscopique de l'arrangement moléculaire du composé est donnée à la Fig. 5. Seules, les distances intermoléculaires C(6)···O(2), C(4)···O(1) et C(7)···O(2) sont plus courtes que $3,60$ Å et valent respectivement $3,385(3)$ et $3,515(3)$ Å. Les molécules sont donc maintenues entre elles par les forces de van der Waals seulement.

La distance entre le centre de la liaison C(3)–C(4) et de son homologue centrosymétrique est de $11,35$ Å. Cette distance pourrait correspondre à la période de fibre du poly(succinate de *trans*-cyclohexylène-1,4) si ce dernier adoptait la même conformation, entièrement étirée, que son composé modèle sujet de ce travail. Remarquer toutefois que les molécules sont toutes

parallèles entre elles dans le cristal (Fig. 5). Ceci laisse donc présager une organisation similaire à celle du polymère parent.

Les auteurs remercient le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie Canada pour l'aide financière apportée à ce travail.

Références

- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1969). *Tetrahedron*, **26**, 925–939.
- BRISSE, F., MARCHESSAULT, R. H. & PÉREZ, S. (1979). *Preparation and Properties of Stereoregular Polymers*, édité par R. W. LENZ & F. CIARDELLI, pp. 407–430. Dordrecht: Reidel.
- BRISSE, F., MOLHANT, N. & PÉREZ, S. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1825–1829.
- BRISSE, F. & PALMER, A. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 211–215.
- BRISSE, F. & RÉMILLARD, B. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 825–830.
- BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1366–1378.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DUNITZ, J. D. & STRICKLER, P. (1966). *Helv. Chim. Acta*, **49**, 2505–2515.
- HEIM, H. C. & POE, C. P. (1944). *J. Org. Chem.* **9**, 299–301.
- JOHNSON, P. L., CHEER, C. J. & SCHAEFER, J. P. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 2893–2900.
- KANTERS, J. A., DOESBURG, H. M. & KOOPS, T. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1286–1288.
- KROON, J. & KANTERS, J. A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1278–1283.
- KRYGER, L., RASMUSSEN, S. E. & DANIELSEN, J. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 2339–2348.
- LUGER, P., PLIETH, K. & RUBAN, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 706–710.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN 80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- OHRT, J. & PARTHASARATHY, R. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 213–223.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.