

Tableau 2. Coordonnées des atomes ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes

	x	y	z	B_{eq}^*/B_{iso} (Å^2)
C(1)	3096 (2)	3379 (2)	0838 (2)	4,4 (1)
C(2)	3628 (2)	4077 (2)	0179 (3)	5,3 (1)
C(3)	3136 (3)	4823 (3)	-0990 (3)	6,8 (1)
C(4)	2152 (3)	4875 (3)	-1496 (3)	7,5 (1)
C(5)	1585 (2)	4182 (3)	-0848 (3)	6,5 (1)
C(6)	2049 (2)	3419 (2)	0328 (3)	5,1 (1)
C(7)	1456 (2)	2731 (3)	0944 (3)	6,3 (1)
C(8)	0459 (3)	2765 (5)	0414 (5)	9,1 (2)
C(9)	0003 (3)	3517 (6)	-0740 (5)	11,3 (3)
C(10)	0547 (3)	4195 (5)	-1372 (4)	9,8 (2)
N(12)	3554 (1)	2659 (2)	2010 (2)	4,8 (1)
C(13)	4593 (2)	2388 (2)	2422 (2)	4,6 (1)
C(14)	4896 (1)	1488 (2)	1463 (2)	3,8 (1)
O(15)	4571 (1)	0319 (1)	1710 (2)	4,2 (1)
C(16)	5995 (2)	1515 (2)	1825 (3)	4,7 (1)
N(17)	6367 (1)	0570 (2)	1095 (2)	3,9 (1)
C(18)	7420 (2)	0697 (2)	1298 (3)	5,0 (1)
C(19)	7793 (2)	-0464 (3)	0835 (3)	6,1 (1)
C(20)	7602 (3)	1729 (3)	0409 (5)	8,5 (2)
H(151)	4336 (17)	-0070 (22)	0919 (25)	4 (1)

$$* B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

C(1)–C(2)	1,385 (4)	C(8)–C(9)	1,394 (7)
C(1)–C(6)	1,431 (4)	C(9)–C(10)	1,366 (8)
C(1)–N(12)	1,385 (3)	N(12)–C(13)	1,454 (3)
C(2)–C(3)	1,411 (5)	C(13)–C(14)	1,527 (3)
C(3)–C(4)	1,347 (5)	C(14)–O(15)	1,428 (3)
C(4)–C(5)	1,410 (5)	C(14)–C(16)	1,508 (3)
C(5)–C(6)	1,419 (4)	C(16)–N(17)	1,463 (3)
C(5)–C(10)	1,419 (6)	N(17)–C(18)	1,472 (3)
C(6)–C(7)	1,414 (4)	C(18)–C(19)	1,522 (4)
C(7)–C(8)	1,365 (6)	C(18)–C(20)	1,512 (5)

Tableau 4. Angles interatomiques ($^\circ$)

C(2)–C(1)–C(6)	119,6 (2)	C(7)–C(8)–C(9)	119,7 (4)
C(2)–C(1)–N(12)	121,5 (2)	C(8)–C(9)–C(10)	120,6 (5)
C(6)–C(1)–N(12)	118,8 (2)	C(5)–C(10)–C(9)	121,2 (5)
C(1)–C(2)–C(3)	119,9 (3)	C(1)–N(12)–C(13)	122,0 (2)
C(2)–C(3)–C(4)	121,7 (3)	N(12)–C(13)–C(14)	115,6 (2)
C(3)–C(4)–C(5)	120,1 (4)	C(13)–C(14)–O(15)	108,8 (2)
C(4)–C(5)–C(6)	120,1 (3)	C(13)–C(14)–C(16)	108,8 (2)
C(4)–C(5)–C(10)	121,6 (4)	O(15)–C(14)–C(16)	110,7 (2)
C(6)–C(5)–C(10)	118,3 (3)	C(14)–C(16)–N(17)	112,8 (2)
C(1)–C(6)–C(5)	118,6 (3)	C(16)–N(17)–C(18)	112,5 (2)
C(1)–C(6)–C(7)	122,9 (3)	N(17)–C(18)–C(19)	108,8 (2)
C(5)–C(6)–C(7)	118,5 (3)	N(17)–C(18)–C(20)	110,6 (3)
C(6)–C(7)–C(8)	121,7 (3)	C(19)–C(18)–C(20)	109,5 (3)

Discussion. Les résultats obtenus pour les distances et angles interatomiques sont conformes aux valeurs théoriques (Tableaux 3 et 4) et comparables à celles du propranolol (Gadret, Goursole, Léger & Colleter, 1975). Les principaux contacts intermoléculaires sont

consignés dans le Tableau 5. L'examen de ce tableau montre que la cohésion cristalline est assurée principalement par contacts de van der Waals et par l'établissement d'une liaison hydrogène entre l'atome N(15) d'une molécule et l'atome H(151) d'une molécule homologue. L'agitation thermique relativement importante des atomes C(8), C(9) et C(10) s'explique par le fait qu'ils sont très peu liés à l'intérieur du cristal. La Fig. 2 montre une vue ORTEP (Johnson, 1965) des molécules d'azapropranolol et de propranolol. Le Tableau 6 permet de comparer la valeur des angles dièdres τ_1 , τ_2 , τ_3 et τ_4 de ces molécules. La valeur de τ_3 de l'azapropranolol bien que différente de celle du propranolol correspond à un minimum d'énergie conformationnelle dans le cas des molécules β -adrénolytiques.

Par contre la valeur de τ_2 de l'azapropranolol fortement différente de son homologue dans le cas du propranolol ne correspond à aucun minimum d'énergie

Tableau 5. Principaux contacts intermoléculaires (Å)

Code de symétrie: (i) x, y, z ; (ii) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (iii) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (iv) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

C(9 ^h)–C(10 ^h)	3,524 (8)	O(15 ^h)–C(19 ^h)	3,533 (4)
C(6 ^h)–C(19 ^h)	3,510 (4)	N(17 ^h)–H(151 ^h)	1,99 (3)
C(7 ^h)–C(19 ^h)	3,428 (5)	C(13 ^h)–O(15 ^h)	3,487 (3)
C(14 ^h)–N(17 ^h)	3,459 (3)	N(12 ^h)–C(3 ^h)	3,544 (4)
N(17 ^h)–O(15 ^h)	2,832 (2)	O(15 ^h)–C(3 ^h)	3,503 (4)

Tableau 6. Angles dièdres ($^\circ$)

Atomes définissant l'angle dièdre	Propranolol	Azapropranolol	
τ_1	2–1–12–13	358,5	346,4*
τ_2	1–12–13–14	180,4	285,6
τ_3	12–13–14–16	291,3	167,5
τ_4	13–14–16–17	175,7	172,4

* Ecart-type sont 0,9°.

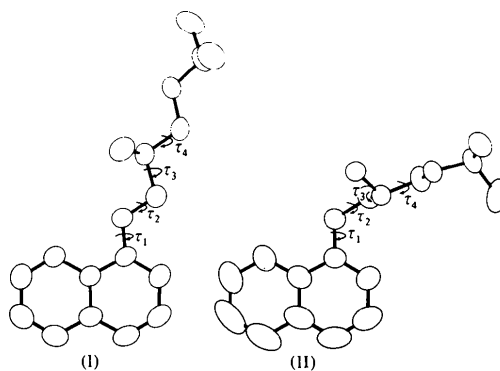


Fig. 2. Vue en perspective des molécules de propranolol (I) et d'azapropranolol (II).

prévu par le calcul conformationnel pour les molécules β -adrénergiques (Léger, 1979). Cette différence est due au remplacement d'un atome d'oxygène divalent dans le propranolol par un atome d'azote trivalent dans l'azapropranolol. Il en résulte que la distance de l'azote N(17) au plan moyen des cycles aromatiques est beaucoup plus longue dans l'azapropranolol (3,1 Å) que dans le propranolol (1,2 Å). Cette différence pourrait expliquer, du moins en partie, l'absence de propriétés β -bloquante de l'azapropranolol puisque cette molécule ne correspond pas au modèle des drogues β -adréno-lytiques défini par Léger, Gadret & Carpy (1979).

Références

- Enraf-Nonius (1977). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
- GADRET, M., GOURSOLLE, M., LÉGER, J. M. & COLLETER, J. C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1938–1942.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LAGUERRE, M. & MERLET, D. (1981). Communication personnelle.
- LÉGER, J. M. (1979). Thèse Doctorat ès Sciences Physiques. Univ. de Bordeaux I.
- LÉGER, J. M., GADRET, M. & CARPY, A. (1979). *Mol. Pharmacol.* **17**, 339–343.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 2293–2296

N-Glutaryl-L-phenylalanine *p*-Nitroanilide

P. NARASIMHAN AND VASANTHA PATTABHI

Department of Crystallography and Biophysics, University of Madras, Guindy Campus, Madras-600025, India*

(Received 30 December 1981; accepted 22 March 1982)

Abstract. $C_{20}H_{21}N_3O_6$, a chymotrypsin substrate, $M_r = 399.4$, crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$, $a = 22.638$ (4), $b = 7.635$ (1), $c = 11.356$ (2) Å, $Z = 4$. $D_o = 1.352$, $D_c = 1.341$ Mg m $^{-3}$. The structure was solved by *MULTAN* and refined to an R of 0.053 for 1258 reflections. The crystal structure is stabilized by a three-dimensional network of N–H \cdots O and O–H \cdots O hydrogen bonds. The molecule exists in the extended conformation.

Introduction. *N*-Glutaryl-L-phenylalanine *p*-nitroanilide (GPNA), a chymotrypsin substrate and a molecule containing two aromatic groups, has been studied as part of the project on structures of molecules of biological interest. The molecular conformation of this molecule may be of use in comparative and theoretical studies of peptide and amino-acid-derivative conformations. The structure of GPNA is compared with structures of other chymotrypsin substrates like *N*-acetyl-L-tyrosine *p*-nitroanilide (ATNA) (Michel & Durant, 1976) and *N*-acetyl-L-tyrosine ethyl ester (ATEE) (Pieret, Durant, Germain & Koch, 1972).

The compound crystallizes from methanol as thin

needles along the shortest axis. Preliminary cell dimensions were established by rotation and Weissenberg photographs and more accurate values by least-squares refinement from Bragg angles measured at $\pm 2\theta$ ranging from 20 to 120°, on a Picker four-circle diffractometer. The density was measured by flotation in a benzene–bromoform mixture. Intensity data were collected using Fe-filtered Co $K\alpha$ ($\lambda = 1.7903$ Å) radiation and a crystal of 0.3 × 0.4 × 0.4 mm, $\mu = 13.203$ cm $^{-1}$, mounted with its b axis along the ϕ axis of the diffractometer. Reflections with $2\theta \leq 130^\circ$ were scanned in the θ – 2θ mode with a scan speed of 2° min $^{-1}$. Periodic monitoring of a standard reflection did not show any drift. 1258 independent non-zero reflections were measured and corrected for Lorentz and polarization effects.

The structure was solved with *MULTAN* (Main, Woolfson & Germain, 1972). The initial R index for all non-hydrogen atoms was 0.294. The positional and isotropic thermal parameters were refined by least squares. At the end of isotropic refinement, hydrogen atoms were located from a difference synthesis. The successive refinement of positional and anisotropic thermal parameters by the block-diagonal least-squares method (Shiono, 1968) gave an R of 0.084 for 1258

* Contribution No. 583.