

The author is greatly indebted to the Utrecht University's X-rays group for computation facilities and to Professors H. van Bekkum and B. M. Wepster for suggesting the investigation.

### References

- ALLMANN, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 432.  
 ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 925.  
 BEKKUM, H. VAN, VERKADE, P. E. & WEPSTER, B. M. (1971). In the press.  
 BOOTSMA, G. A. & SCHOONE, J. C. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 522.  
 DERISSEN, J. L. (1971a). *J. Mol. Struct.* **7**, 67.  
 DERISSEN, J. L. (1971b). *J. Mol. Struct.* **7**, 81.  
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390.  
 DUNITZ, J. D. & STRICKLER, P. (1966). *Helv. Chim. Acta.* **49**, 2505.  
 GROTH, P. & HASSEL, O. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1709.  
 GROTH, P. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 143.  
 KADOYA, S., HANAZAKI, F. & IITAKA, Y. (1965). *Acta Cryst.* **21**, 38.  
 KANTERS, J. A., KROON, J., PEERDEMAN, A. F. & SCHOONE, J. C. (1967). *Tetrahedron*, **23**, 4027.  
 REMIJNSE, J. D., VAN BEKKUM, H. & WEPSTER, B. M. (1971). *Rec. Trav. Chim.* **90**, 779.  
 SICHER, J., TICHÝ, M. & ŠIPOŠ, F. (1966). *Tetrahedron Letters*, No. 13, p. 1393.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.  
 STRIETER, F. J., TEMPLETON, D. H., SCHEUERMAN, R. F. & SASS, R. L. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1233.

*Acta Cryst.* **B28**, 1195

## Structure Cristalline et Moléculaire de l'Éthyl *S*-Éthyl-2 Dithio-1,2 $\alpha$ -D-Mannofuranoside

PAR ARNAUD DUCRUIX ET CLAUDINE PASCARD-BILLY

Laboratoire de Cristallochimie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 13 octobre 1971)

Ethyl 2-*S*-ethyl-1,2-dithio- $\alpha$ -D-mannofuranoside ( $C_{10}H_{20}O_4S_2$ ) crystallizes in space group  $P2_12_12_1$  with  $a = 5.07$ ,  $b = 8.11$ ,  $c = 32.18$  Å and  $Z = 4$ . The structure was solved by use of a known partial structure (the two S atoms were located on a sharpened Patterson map) in conjunction with the tangent formula. Full-matrix least-squares methods were used for refinement and the final  $R$  value was 11% for the 552 observed reflexions. The two *S*-alkyl groups are in *trans* positions with the *manno* configuration for the *S*-ethyl substituent in C(2). The conformation of the furanose ring is different from that observed in other compounds. Atom C(4) of the ring is 0.6 Å out of the best four-atom plane.

### Introduction

Dans des travaux récents, il a été montré que la désamination nitreuse de l' amino-2 désoxy-2 D-glucose diéthyl-dithioacétal permettait d'obtenir selon les conditions ioniques de la désamination, soit le *S*-éthyl-2 thio-2 D-glucose (Horton, Magbanua & Tronchet, 1966), soit un composé pour lequel la structure d'un éthyl *S*-éthyl-2 dithio-1,2  $\alpha$ -D-mannofuranoside a été proposée (Defaye, Horton, Nakamura & Philips, 1970).

Si la confirmation du structure de premier composé a pu être en partie déduite de l'étude du spectre de r.m.n. (Ashmawy, Horton, Magbanua & Tronchet, 1968), les travaux correspondants sur le second composé ont nécessité en outre des corrélations faisant intervenir une série de dérivés. Connaissant la grande aptitude migratrice des radicaux soufrés qui aurait pu conduire à des modifications structurales imprévisibles lors de l'obtention de ces dérivés, il était nécessaire d'obtenir confirmation directe de cette structure par l'utilisation de la diffraction des rayons X.

### Partie expérimentale

Les cristaux étudiés nous ont été fournis par le laboratoire de M. Defaye et ont été recristallisés dans un mélange chloroforme-éther de pétrole. La cristallisation a conduit à de fines aiguilles mal formées ( $0,02 \times 0,10$  mm de section). La maille cristalline a été déterminée par les méthodes de Weissenberg et de précession, sur des clichés de cristal tournant avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le tableau suivant.

Formule brute	$C_{10}H_{20}O_4S_2$
Masse moléculaire	268
Système cristallin	orthorhombique
Groupe spatial	$P2_12_12_1$
$a$	$5,070 \pm 0,008$ Å
$b$	$8,113 \pm 0,006$
$c$	$32,18 \pm 0,05$
$V$	$1323$ Å <sup>3</sup>
$Z$	4

Densité calculée 1,34 g.cm<sup>-3</sup>  
 Densité mesurée 1,36  
 Nombre de réflexions observées 552  
 Radiation utilisée (Cu K $\alpha$ ) 1,5418 Å  
 Coefficient d'absorption linéaire 39 cm<sup>-1</sup>

Les taches de diffraction ont été enregistrées par la méthode photographique sur des films superposés, à l'aide d'un goniomètre de Weissenberg Nonius, avec la radiation K $\alpha$  du cuivre. Deux cristaux montés suivant les axes **a** et **b** ont été utilisés pour enregistrer respec-

Tableau 1. Comparaison des facteurs de structure observés et calculés et phase finale en degrés

h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	$\alpha$	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	$\alpha$	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	$\alpha$	h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	$\alpha$
1	0	0	99,0	94,7	0	1	0	0	10,2	11,3	276	2	0	0	13,2	12,7	90	3	0	0	6,3	305	
2	0	0	77,5	61,3	180	2	0	0	33,3	31,3	276	2	0	0	14,9	13,9	90	3	0	0	46,5	332	
3	0	0	11,5	4,9	0	3	0	0	39,7	37,0	276	2	0	1	14,9	13,9	90	3	0	0	10,3	287	
4	0	0	27,2	27,9	180	4	0	0	55,5	54,7	345	2	0	16	19,9	17,1	0	3	1	0	9,3	285	
5	0	0	19,7	9,9	180	5	0	0	71,8	71,7	345	2	0	17	18,1	15,3	270	3	1	7	14,1	276	
6	0	0	75,5	53,1	0	6	0	0	91,9	89,8	145	2	0	19	10,3	10,2	270	3	1	8	17,3	167	
7	0	0	35,0	27,1	0	7	0	0	62,5	54,5	145	2	0	20	14,3	12,4	180	3	1	9	19,2	180	
8	0	0	45,4	41,2	0	8	0	0	81,0	81,0	188	2	0	21	15,3	15,3	270	3	1	10	22,7	178	
9	0	0	20,7	19,1	0	9	0	0	21,3	19,2	177	2	0	1	12,3	12,4	67	3	1	11	25,9	26,0	
10	0	0	22,4	12,9	180	10	0	0	15,1	18,1	236	2	0	2	40,4	61,4	245	3	1	12	10,3	89	
11	0	0	21,0	49,2	90	11	0	0	10,8	7,5	184	2	0	3	24,4	21,2	49	3	1	13	9,4	105	
12	0	0	46,2	35,0	270	12	0	0	62,1	59,7	96	2	1	4	21,5	21,7	244	3	1	14	10,3	10,7	
13	0	0	9,9	10,2	90	13	0	0	57,4	56,1	240	2	1	5	34,2	35,0	261	3	1	15	10,3	89	
14	0	0	12,0	11,6	270	14	0	0	33,7	31,1	195	2	1	6	24,4	24,6	49	3	1	16	10,3	9,9	
15	0	0	29,4	28,8	270	15	0	0	13,7	14,4	246	2	1	7	30,4	30,7	194	3	1	17	10,3	10,7	
16	0	0	45,4	41,2	270	16	0	0	13,7	14,4	246	2	1	8	36,5	36,2	147	3	1	18	10,3	10,7	
17	0	0	6,5	2,8	270	17	0	0	15,5	7,5	313	2	1	9	22,4	27,2	245	3	1	19	10,3	10,7	
18	0	0	19,9	19,9	90	18	0	0	24,5	11,2	195	2	1	10	22,4	27,3	295	3	1	20	8,4	0,1	
19	0	0	19,9	19,9	270	19	0	0	11,7	25,5	532	2	1	11	20,9	25,0	335	3	1	21	10,3	10,7	
20	0	0	20,1	25,3	270	20	0	0	11,7	25,5	532	2	1	12	23,4	23,3	103	3	1	22	15,4	14,4	
21	0	0	20,1	25,3	90	21	0	0	11,7	25,5	532	2	1	13	23,4	21,5	24	3	1	23	10,3	10,7	
22	0	0	11,6	35,2	270	22	0	0	11,7	25,5	532	2	1	14	13,2	14,1	152	3	2	0	23,9	27,9	
23	0	0	11,6	35,2	90	23	0	0	11,7	25,5	532	2	1	15	13,2	14,1	152	3	2	1	10,3	10,7	
24	0	0	11,6	11,0	0	24	0	0	11,7	25,5	532	2	1	16	10,5	10,5	95	3	2	2	29,3	30,6	
25	0	0	11,6	11,0	270	25	0	0	11,7	25,5	532	2	1	17	11,4	11,4	46	3	2	3	17,4	27,6	
26	0	0	11,6	11,0	90	26	0	0	11,7	25,5	532	2	1	18	11,4	11,4	46	3	2	4	10,3	10,7	
27	0	0	11,6	11,0	270	27	0	0	11,7	25,5	532	2	1	19	11,4	11,4	46	3	2	5	21,4	20,5	
28	0	0	11,6	11,0	90	28	0	0	11,7	25,5	532	2	1	20	11,4	11,4	46	3	2	6	11,9	9,1	
29	0	0	11,6	11,0	270	29	0	0	11,7	25,5	532	2	1	21	11,4	11,4	46	3	2	7	12,8	10,7	
30	0	0	11,6	11,0	90	30	0	0	11,7	25,5	532	2	1	22	11,4	11,4	46	3	2	8	12,8	12,2	
31	0	0	11,6	11,0	270	31	0	0	11,7	25,5	532	2	1	23	11,4	11,4	46	3	2	9	15,0	10,1	
32	0	0	11,6	11,0	90	32	0	0	11,7	25,5	532	2	1	24	11,4	11,4	46	3	2	10	16,8	11,1	
33	0	0	11,6	11,0	270	33	0	0	11,7	25,5	532	2	1	25	11,4	11,4	46	3	2	11	16,8	11,1	
34	0	0	11,6	11,0	90	34	0	0	11,7	25,5	532	2	1	26	11,4	11,4	46	3	2	12	11,9	5,9	
35	0	0	11,6	11,0	270	35	0	0	11,7	25,5	532	2	1	27	11,4	11,4	46	3	2	13	33,5	20,8	
36	0	0	11,6	11,0	90	36	0	0	11,7	25,5	532	2	1	28	11,4	11,4	46	3	2	14	21,1	19,1	
37	0	0	11,6	11,0	270	37	0	0	11,7	25,5	532	2	1	29	11,4	11,4	46	3	2	15	15,1	10,2	
38	0	0	11,6	11,0	90	38	0	0	11,7	25,5	532	2	1	30	11,4	11,4	46	3	2	16	10,3	10,7	
39	0	0	11,6	11,0	270	39	0	0	11,7	25,5	532	2	1	31	11,4	11,4	46	3	2	17	10,3	10,7	
40	0	0	11,6	11,0	90	40	0	0	11,7	25,5	532	2	1	32	11,4	11,4	46	3	2	18	10,3	10,7	
41	0	0	11,6	11,0	270	41	0	0	11,7	25,5	532	2	1	33	11,4	11,4	46	3	2	19	10,3	10,7	
42	0	0	11,6	11,0	90	42	0	0	11,7	25,5	532	2	1	34	11,4	11,4	46	3	2	20	10,3	10,7	
43	0	0	11,6	11,0	270	43	0	0	11,7	25,5	532	2	1	35	11,4	11,4	46	3	2	21	10,3	10,7	
44	0	0	11,6	11,0	90	44	0	0	11,7	25,5	532	2	1	36	11,4	11,4	46	3	2	22	10,3	10,7	
45	0	0	11,6	11,0	270	45	0	0	11,7	25,5	532	2	1	37	11,4	11,4	46	3	2	23	10,3	10,7	
46	0	0	11,6	11,0	90	46	0	0	11,7	25,5	532	2	1	38	11,4	11,4	46	3	2	24	10,3	10,7	
47	0	0	11,6	11,0	270	47	0	0	11,7	25,5	532	2	1	39	11,4	11,4	46	3	2	25	10,3	10,7	
48	0	0	11,6	11,0	90	48	0	0	11,7	25,5	532	2	1	40	11,4	11,4	46	3	2	26	10,3	10,7	
49	0	0	11,6	11,0	270	49	0	0	11,7	25,5	532	2	1	41	11,4	11,4	46	3	2	27	10,3	10,7	
50	0	0	11,6	11,0	90	50	0	0	11,7	25,5	532	2	1	42	11,4	11,4	46	3	2	28	10,3	10,7	
51	0	0	11,6	11,0	270	51	0	0	11,7	25,5	532	2	1	43	11,4	11,4	46	3	2	29	10,3	10,7	
52	0	0	11,6	11,0	90	52	0	0	11,7	25,5	532	2	1	44	11,4	11,4	46	3	2	30	10,3	10,7	
53	0	0	11,6	11,0	270	53	0	0	11,7	25,5	532	2	1	45	11,4	11,4	46	3	2	31	10,3	10,7	
54	0	0	11,6	11,0	90	54	0	0	11,7	25,5	532	2	1	46	11,4	11,4	46	3	2	32	10,3	10,7	
55	0	0	11,6	11,0	270	55	0	0	11,7	25,5	532	2	1	47	11,4	11,4	46	3	2	33	10,3	10,7	
56	0	0	11,6	11,0	90	56	0	0	11,7	25,5	532	2	1	48	11,4	11,4	46	3	2	34	10,3	10,7	
57	0	0	11,6	11,0	270	57	0	0	11,7	25,5	532	2	1	49	11,4	11,4	46	3	2	35	10,3	10,7	
58	0	0	11,6	11,0	90	58	0	0	11,7	25,5	532	2	1	50	11,4	11,4	46	3	2	36	10,3	10,7	
59	0	0	11,6	11,0	270	59	0	0	11,7	25,5	532	2	1	51	11,4	11,4	46	3	2	37	10,3	10,7	
60	0	0	11,6	11,0	90	60	0	0	11,7	25,5	532	2	1	52	11,4	11,4	46	3	2	38	10,3	10,7	
61	0	0	11,6	11,0	270	61	0	0	11,7	25,5	532	2	1	53	11,4	11,4	46	3	2	39	10,3	10,7	
62	0	0	11,6	11,0	90	62	0	0	11,7	25,5	532	2	1	54	11,4	11,4	46	3	2	40	10,3	10,7	
63	0	0	11,6	11,0	270	63	0	0	11,7	25,5	532	2	1	55	11,4	11,4	46	3	2	41	10,3	10,7	
64	0	0	11,6	11,0	90	64	0	0	11,7	25,5	532	2	1	56	11,4	11,4	46	3	2	42	10,3	10,7	
65	0	0	11,6	11,0	270	65	0	0	11,7	25,5	532	2	1	57	11,4	11,4	46	3	2	43	10,3	10,7	
66	0	0	11,6	11,0	90	66	0	0	11,7	25,5	532	2	1	58	11,4	11,4	46	3	2	44	10,3	10,7	
67	0	0	11,6	11,0	270	67	0	0	11,7	25,5	532	2	1	59	11,4	11,4	46	3	2	45	10,3	10,7	
68	0	0	11,6																				

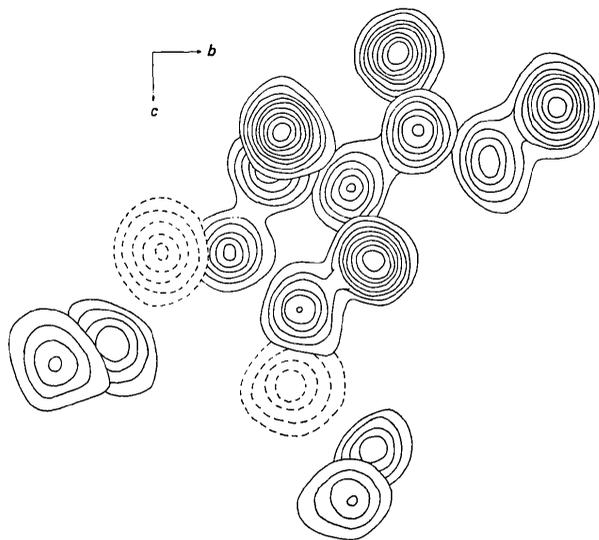


Fig. 1. Densité électronique.

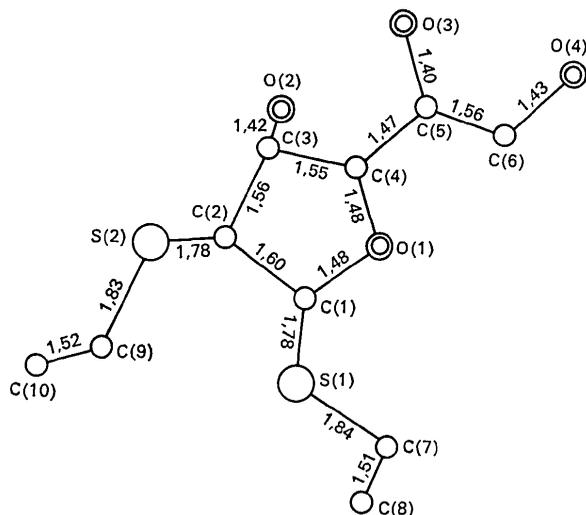


Fig. 2. Longueur des liaisons en Å.

tivement les strates de  $0kl$  à  $3kl$  et de  $h0l$  à  $h4l$ . Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées avec un microdensitomètre Huet et n'ont été corrigées que du facteur de Lorentz-polarisation, les faibles dimensions du cristal ne nécessitant pas de correction d'absorption. Les intensités mesurées sur chaque direction ont été remises à la même échelle (Dickerson, 1959). Les facteurs de structure ont été mis à l'échelle absolue par la méthode de Wilson.

#### Détermination de la structure et affinement

Les positions des deux atomes de soufre ont été déterminées à l'aide d'une fonction de Patterson modulée (Lipson, & Cochran, 1966) dont les coefficients sont:

$$F_0^2 = E^2 \sum Z_i^2 \exp(-Bs^2).$$

$E$  est le facteur de structure normalisé (Hauptman & Karle, 1953) et  $B$  une constante choisie de telle sorte que les harmoniques de la transformée de Fourier soient les plus faibles possibles. Nous avons pris  $B=7$ .

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés avec les coordonnées des deux atomes de soufre, et les phases acceptées avec les critères suivants:

$$E(hkl) > 1,5;$$

$$F_c(hkl) > 0,25F_o(hkl).$$

Nous avons ainsi sélectionné 48 phases. Ces phases ont été introduites dans la formule des tangentes (Karle & Hauptman, 1956) pour calculer les phases des  $E > 0,9$ . Avec les 226 phases obtenus, nous avons calculé une synthèse de Fourier à trois dimensions qui a révélé les positions des 16 atomes de la molécule.

Les différents paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Nous avons calculé une série de cycles, en matrice complète, sur les coordonnées et les paramètres de vibration isotrope, puis

Tableau 2. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique

(a) Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope en fin d'affinement. Les valeurs des coordonnées et de leurs écarts-type sont multipliés par  $10^4$ .

	$x$	$y$	$z$	$B(\text{Å}^2)$
S(1)	3251 (16)	2894 (10)	1755 (2)	
S(2)	7994 (13)	0163 (7)	1041 (2)	
O(1)	5256 (30)	4624 (20)	1108 (4)	3,1 (0,3)
O(2)	7691 (29)	2765 (18)	0416 (4)	2,7 (0,3)
O(3)	3645 (33)	5236 (21)	0027 (4)	4,0 (0,4)
O(4)	3321 (35)	8517 (19)	0303 (4)	3,7 (0,4)
C(1)	5686 (47)	3111 (32)	1358 (7)	3,1 (0,5)
C(2)	5351 (49)	1623 (32)	1033 (7)	3,5 (0,5)
C(3)	5183 (51)	2529 (30)	0605 (6)	3,2 (0,6)
C(4)	3900 (46)	4210 (31)	0714 (7)	2,9 (0,5)
C(5)	4486 (43)	5601 (28)	0432 (6)	2,4 (0,5)
C(6)	2895 (48)	7142 (30)	0576 (6)	2,6 (0,5)
C(7)	4303 (54)	4625 (38)	2089 (8)	4,7 (0,7)
C(8)	6595 (80)	4121 (48)	2363 (10)	7,7 (1,0)
C(9)	7280 (64)	0893 (37)	1532 (8)	5,4 (0,7)
C(10)	9385 (73)	2193 (50)	1621 (10)	7,5 (1,0)
H(1)	7430	3150	1520	3,1
H(2)	3700	0830	1100	3,5
H(3)	4120	1840	0370	3,2
H(4)	1870	4260	0740	2,9
H(5)	6490	5920	0400	2,4
H(6)	0810	6880	0610	2,6
H(7)	3170	7430	0900	2,6
H(8)	5140	5750	1950	4,7
H(9)	3120	5250	2290	4,7
H(10)	6030	1340	1520	5,4
H(11)	6980	0380	1920	5,4

(b) Coefficients d'agitation thermique anisotrope des 2 atomes de soufre. Toutes les valeurs sont multipliées par  $10^4$  et les écarts-type sont entre parenthèses.

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
S(1)	462 (35)	182 (14)	10 (0)	-25 (26)	13 (5)	-6 (3)
S(2)	343 (26)	55 (9)	12 (0)	0 (18)	3 (4)	5 (2)

nous avons tenu compte de l'agitation thermique anisotrope des deux atomes de soufre en introduisant les coefficients des ellipsoïdes d'agitation thermique. La série différence calculée n'a pas permis de mettre en évidence les positions des atomes d'hydrogène. Ces derniers, à l'exception de ceux des groupements hydroxyle et méthyle, ont été alors introduits à leurs positions théoriques avec un coefficient de température égal à celui de l'atome porteur. Nous n'avons pas tenté de faire varier les paramètres correspondant à ces atomes d'hydrogène. L'affinement a été poursuivi jusqu'à ce que la variation des paramètres soit inférieure au tiers de l'écart-type. A ce stade, le facteur résiduel  $R$  était égal à 0,11.

Le schéma de pondération utilisé est le suivant: le poids d'une observation est  $1/(a+bF_o)$ , avec  $a=0,5$  et  $b=0$  pour  $F_o < 8,0$ , et  $a=-3$  et  $b=0,51$  pour  $F_o > 8,0$ .  $F_o$  est le facteur de structure observé tel qu'il a été utilisé au cours de l'affinement.

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés dans le Tableau 1, ainsi que la phase exprimée en degrés. Le Tableau 2 contient les coordonnées finales et les coefficients d'agitation thermique isotrope (pour les atomes de carbone et d'oxygène) et anisotrope (pour les atomes de soufre).

### Description de la molécule

La Fig. 1 est la représentation composite de la densité électronique au niveau de chacun des atomes, projetée suivant l'axe  $a$ . Les courbes d'égale densité sont tracées tous les électrons par  $\text{\AA}^3$  à partir de  $1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  pour les atomes de carbone et d'oxygène et tous les  $5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ , pour les deux atomes de soufre, en tirets sur la Figure, la courbe de densité 1 ayant été dessinée. Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés sur les Figs. 2 et 3. L'écart-type moyen est de  $0,03 \text{ \AA}$  pour les distances et de  $2^\circ$  pour les angles.

De nombreuses études ont porté sur les constituants glycofuranosidiques des nucléosides (Sundaralingam, 1965) et sur les dérivés glucidiques eux-mêmes (Jeffrey & Rosenstein, 1964; Strah, 1970). Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs moyennes de la bibliographie et surtout avec celles d'un composé très voisin, le *S*-éthyl-1 thio-1  $\alpha$ -D-glucofuranoside (Parthasarathy & Davis, 1967). La valeur moyenne de la liaison C-S est  $1,81 \text{ \AA}$ . On retrouve que la liaison C(cycle)-S est plus courte que la liaison C-S(chaine) (Parthasarathy & Davis, 1967; McDowell, 1970). La longueur moyenne des liaisons C-O dans la molécule est de  $1,44 \text{ \AA}$ .

### Description du cycle

Le cycle furanose n'est pas plan, ce qui a été montré par différentes voies telle que la r.m.n. (Hall, 1964) et les rayons X (Spencer, 1959). On sait en particulier que le cycle peut adopter soit une forme enveloppe, l'un des atomes se situant en dehors du plan défini par les quatre autres atomes, soit une forme twist lorsque

deux atomes adjacents sont situés de part et d'autre du plan. Généralement il y a un déplacement préférentiel pour les atomes C(2) et C(3).

Dans notre cas, la torsion de la liaison C(3)-C(4) entraîne le carbone C(4) à se situer en dehors du plan défini par les quatre atomes du cycle. Un tel déplacement n'avait jamais été montré de façon précise.

Le Tableau 3 donne les cosinus directeurs des plans moyens, calculés dans un système d'axes orthonormé, et les distances de certains atomes à ces plans. Le cycle adopte une forme intermédiaire entre la forme enve-

Tableau 3. *Cosinus directeurs des plans moyens et distances des atomes aux planes*

(a) Cosinus directeurs des plans moyens calculés dans un système d'axes orthonormé.

Plan 1 comprenant les atomes C(1), C(2), C(3), C(4) et O(1):	$0,9583x + 0,1634y - 0,2445z - 2,1653 = 0$
Plan 2 comprenant les atomes C(1), C(2), C(3) et O(1):	$0,9939x + 0,0359y - 0,1041z - 2,4486 = 0$
Plan 3 comprenant les atomes C(1), C(2), C(4) et O(1):	$0,9198x + 0,0759y - 0,3849z - 1,2582 = 0$
Plan 4 comprenant les atomes C(1), C(2) et O(1):	$0,9781x + 0,0396y - 0,2042z - 2,0270 = 0$
Plan 5 comprenant les atomes C(1), C(2), C(3), C(5) et O(1):	$0,9886x + 0,0677y - 0,1344z - 2,4021 = 0$
Plan 6 comprenant les atomes C(1), C(2), C(5) et O(1):	$0,9839x + 0,0324y - 0,1757z - 2,1341 = 0$

(b) Distances des atomes aux plans moyens.

	Plan 1	Plan 2	Plan 3	Plan 4	Plan 5	Plan 6
O(1)	0,16	-0,03	0,10	0,0	0,00	-0,01
C(1)	-0,01	0,05	-0,09	0,0	0,03	0,01
C(2)	-0,13	-0,05	-0,06	0,0	-0,07	0,00
C(3)	0,23	0,03	0,56	0,22	0,07	0,17
C(4)	-0,25	-0,60	-0,06	-0,42	-0,52	-0,48
C(5)	0,43	-0,17	0,64	0,09	-0,03	0,00
C(6)	-0,24	-0,97	-0,18	-0,74	-0,80	-0,82
O(2)	1,62	1,36	1,98	1,60	1,42	1,54
O(3)	0,28	-0,47	0,73	-0,07	-0,30	-0,19
O(4)	0,35	-0,63	0,44	-0,30	-0,40	0,42

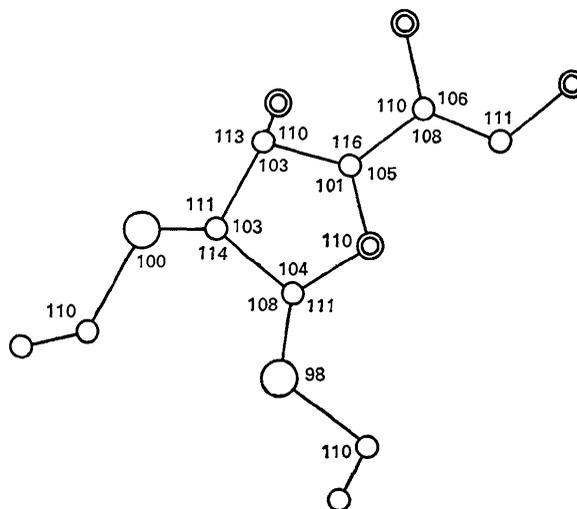
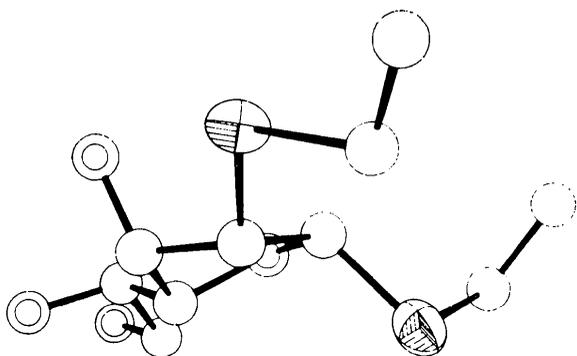


Fig. 3. Angles de valence en degrés.

Fig. 4. Vue de la molécule selon l'axe *b*.

loppe avec l'atome C(4) fortement en dehors du plan et la forme twist avec les carbones adjacents C(3) et C(4) de part et d'autre du plan du cycle. Les atomes C(3) et C(4), pris individuellement (plan 2 et 3), sont *endo*, c'est à dire du même côté que C(5) par rapport au plan du cycle. Du fait de la position de C(4), l'atome de carbone C(5) bascule en position équatoriale (plan 5 et 6) et vient se placer dans le plan des atomes C(1), C(2), C(3) et O(1), Fig. 4 (Johnson, 1965). Dans ce cas (plan 6) il est impossible de définir si les atomes C(3) et C(4) sont *endo* ou *exo*.

La conformation du cycle peut être décrite de façon plus précise en calculant les angles de torsion autour de chaque liaison du cycle (Brown & Levy, 1965), soit: C(1)–C(2),  $-8,6^\circ$ ; C(2)–C(3),  $30,3^\circ$ ; C(3)–C(4),

$-40,7^\circ$ ; C(4)–O(1),  $36,9^\circ$ ; O(1)–C(1),  $-17,9^\circ$ . Ces valeurs diffèrent notablement de celles déjà publiées sur les cycles furanose. On retrouve cependant que la liaison C(1)–C(2) située à l'opposé de l'atome C(4) (ayant subi le plus grand déplacement hors du plan) a le plus petit angle de torsion. Cette étude se rapproche du cas C(3) *endo*, non par les valeurs des angles mais par les signes (Sundaralingam, 1965).

Généralement dans les acides nucléiques, la conformation préférentielle autour de la liaison C(4)–C(5) du cycle furanose est *gauche-gauche* (*gg*). Ceci peut être décrit plus facilement en terme d'angle  $\varphi_{oo}$  et  $\varphi_{oc}$  (Shefter & Trueblood, 1965). Dans notre cas nous avons étudié la conformation de la liaison C(5)–C(6) (Parthasarathy & Davis, 1967), soit:  $\varphi_{oo} = 72,1^\circ$  et  $\varphi_{oc} = 176,7^\circ$  [Fig. 5(d)]. La liaison C(5)–C(6) est *gauche* par rapport à C(4)–O(1) et *trans* par rapport à C(3)–C(4), ce que l'on définit par *gauche-trans* (*gt*). Ceci ne semble pas lié à la conformation du cycle puisque l'on rencontre d'autres molécules avec une conformation *gauche-trans*, telles que l'inosine, C(3) *endo* (Muns & Tollin, 1970) et la *S*-éthyl-1 thio-1  $\alpha$ -D-glucofuranoside, C(2) *exo* (Parthasarathy & Davis, 1967). Dans la Fig. 5, (a), (b), (c) montre les projections de Newman autour des liaisons C–C du cycle.

### Édifice cristallin

Dans la Fig. 6, (a) et (b) sont respectivement les projections selon les axes *a* et *b* de l'édifice cristallin. La présence de distances courtes suggère l'existence de

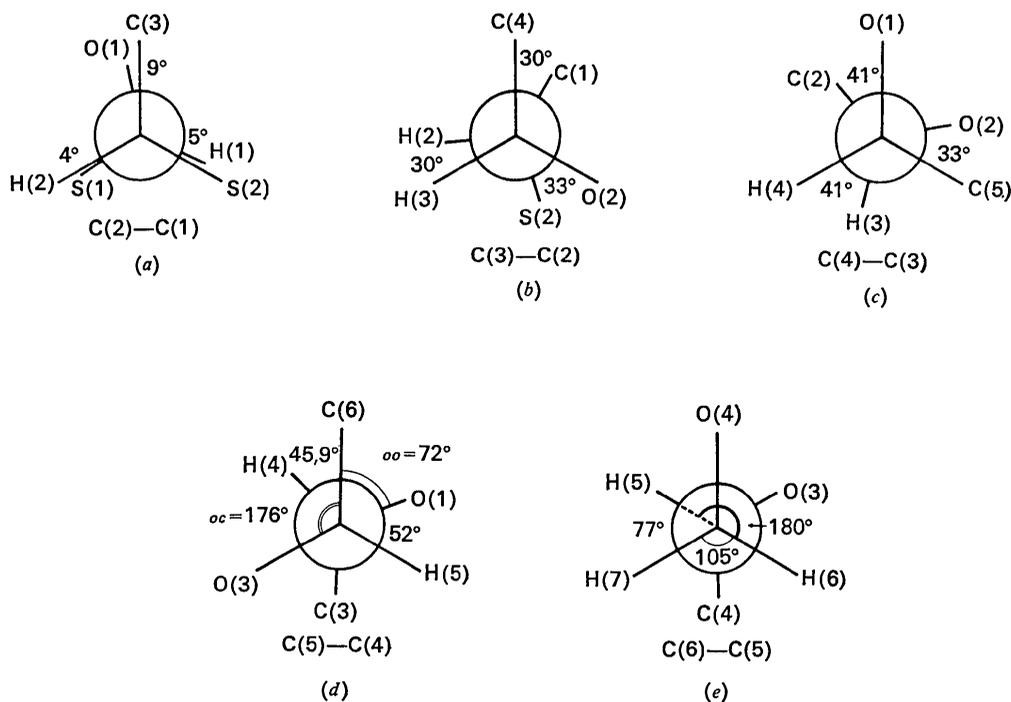


Fig. 5. Projections de Newman autour de certaines liaisons C–C.

liaisons hydrogène: l'atome d'oxygène O(3) de la molécule I ( $x, y, z$ ) est à 2,78 Å de l'atome O(4') de la molécule II ( $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, z$ ) et à 2,86 Å de l'atome O(2'') de la molécule III ( $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z$ ). En fonction de ces distances courtes, nous nous proposons d'établir un schéma de liaison hydrogène. Comme les atomes d'hydrogène n'ont pu être observés sur la série différence, le schéma sera basé sur les distances et angles inter- et intramoléculaires.

Nous partons [Fig. 6(a)] de l'hypothèse d'une liaison hydrogène O(4')-H...O(3). L'angle C(6')-O(4')-O(3) est de  $112^\circ$ , ce qui est très proche de la valeur moyenne de  $108^\circ$  de l'angle C-O-H. Le doublet de l'atome O(3) est alors engagé dans une liaison hydrogène. La distance courte O(3)-O(2'') peut s'interpréter sur la base d'une liaison hydrogène O(3)-H...O(2''). L'angle C(5)-O(3)-O(2'') est de  $132^\circ$ , mais des liaisons hydrogène avec un tel angle ont déjà été observées dans d'autres structures (Baur, 1965). Le doublet de l'atome O(2'') est donc orienté dans la direction O(2'')-O(3). Pour que le schéma proposé soit cohérent, il faut que l'hydrogène de l'hydroxyle soit dirigé vers l'intérieur du cycle. Les distances courtes intramoléculaires, O(2'')-S(2'') et O(2'')-O(1''), toutes deux de 2,9 Å permettent d'envisager plusieurs hypothèses: soit une liaison

hydrogène O(2'')-H...O(1''), soit O(2'')-H...S(2''). On peut également admettre qu'en présence de ces deux atomes électronégatifs, l'hydrogène se stabilise en position intermédiaire.

L'ensemble des liaisons hydrogène du schéma que nous proposons, s'ordonne en hélice autour des axes hélicoïdaux situés à  $b/4$  et  $3b/4$  [Fig. 6(b)]. Aucune autre distance interatomique n'est inférieure à la somme des rayons de van der Waals.

Les calculs ont été effectués au C.I.R.C.E. à Orsay sur les ordinateurs IBM 360/75 et CDC 3600, en utilisant les principaux programmes suivants:

Pour les calculs préliminaires, le programme *PHOTO* Riche et Lanier.

Pour les calculs de facteurs de structure et d'affinement: une modification de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).

Pour les calculs de distances, angles, plans moyens, la série de programmes NRC de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966).

Pour la Fig. 4 le programme *ORTEP* de Johnson (1965).

Cette étude cristallographique confirme la structure précédemment proposée par voie chimique et la complète par la description conformationnelle de cet

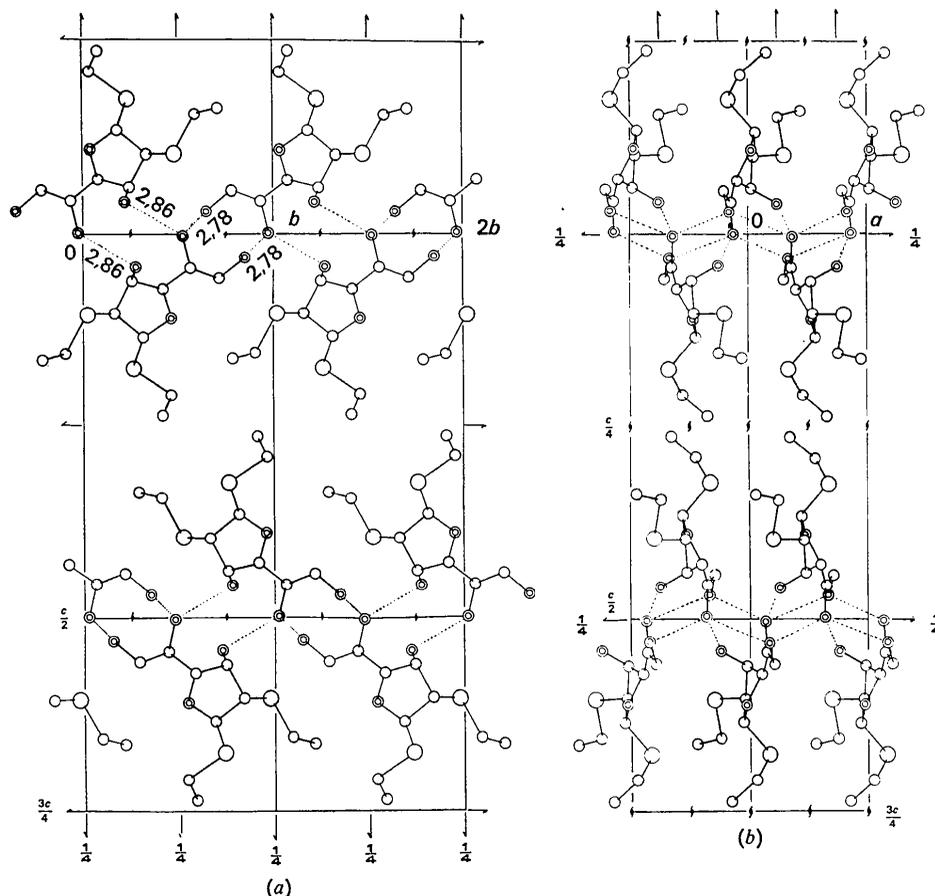


Fig. 6. Disposition des molécules dans la maille: Projections selon (a) l'axe *a* et (b) l'axe *b*.

hétérocycle glucidique à cinq chaînons. Ce composé présente le double intérêt d'être à la fois un précurseur extrêmement utile à la synthèse d'analogues des nucléosides glucofuranosidiques et de présenter une conformation du cycle tout à fait originale.

Les auteurs remercient M. J. Defaye de leur avoir fourni le sujet de ce travail.

### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 system, *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed. Appendix, p. 52.
- ASHMAWY, A. E., HORTON, D., MAGBANUA, L. G. & TRONCHET, S. M. S. (1968). *Carbohydr. Res.* **6**, 299.
- BAUR, E. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909.
- BROWN, G. M. & LEVY, H. A. (1965). *Science*, **141**, 921.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS. A Fortran Crystallographic Least-squares Program*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- DEFAYE, J., HORTON, D., NAKAMURA, T. & PHILIPS, K. D. (1970). *Carbohydr. Res.* **16**, 133.
- DICKERSON, R. E. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 610.
- HALL, L. D. (1964). *Advanc. Carbohydr. Chem.* **19**, 51.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). A.C.A. Monograph No. 3. Pittsburgh: Polycrystal Book Service.
- HORTON, D., MAGBANUA, L. G. & TRONCHET, J. M. J. (1966). *Chem. & Ind. (Lond.)*, p. 1718.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JEFFREY, G. A. & ROSENSTEIN, R. D. (1964). *Advanc. Carbohydr. Chem.* **19**, 7.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1966). *The Determination of Crystal Structures. (The Crystalline State, Vol. 3)*, p. 167. London: Bell.
- MCDOWELL, J. J. H. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 954.
- MUNNS, A. R. I. & TOLLIN, P. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1101.
- PARTHASARATHY, R. & DAVIS, R. E. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1049.
- SHEFTER, E. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1067.
- SPENCER, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 59.
- STRAH (1970). *Advanc. Carbohydr. Chem.* **25**, 53.
- SUNDARALINGAM, M. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 599.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 1201

## The Crystal and Molecular Structure of Catechol Cyclic Phosphate

By F. P. BOER

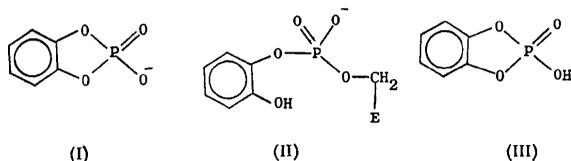
*The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 48640, U.S.A.*

(Received 26 August 1971)

The crystal structure of catechol cyclic phosphate,  $C_6H_5PO_4$ , has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data. The orthorhombic unit cell, space group  $Pbca (D_{2h}^{12})$  has lattice parameters  $a = 8.549$  (2),  $b = 15.041$  (3), and  $c = 11.053$  (2) Å, giving a calculated density of  $1.608 \text{ g.cm}^{-3}$  for M.W. 172.078 and  $Z = 8$ . The intensities of 1211 unique reflections were measured using the  $\theta-2\theta$  scan mode of a Picker automatic 4-circle diffractometer and  $Cu K\alpha$  radiation. The structure was solved from the Patterson function, and the positions and anisotropic temperature factors of the P, O, and C atoms were refined by full-matrix least-squares methods. Hydrogen atoms were located, and in some cases refined. The final  $R$  values were  $R_1 = 0.063$  and  $R_2 = 0.052$  for the 851 reflections above background. The ring system is essentially planar. The O-P-O bond angle in the highly strained five-membered ring is  $98.4 \pm 0.2^\circ$ . Some distortion occurs in the six-membered ring as indicated by bond angles of  $115.2$  and  $115.9^\circ$  at the  $\alpha$ -carbon atoms. The crystal structure contains infinite hydrogen bonded chains, proceeding in the  $x$  direction and generated by the  $a$  glide, linking the phosphoryl and hydroxyl oxygen atoms of adjacent molecules with an O-H...O distance of  $2.464$  Å.

### Introduction

The observation that catechol cyclic phosphate (I) can phosphorylate  $\alpha$ -chymotrypsin reversibly,



whereby the phenolic hydroxyl groups of the phosphoryl-enzyme species (II) are shown to carry out nucleophilic attack at the phosphoryl phosphorus far more effectively than the external nucleophile water, resulting in reformation of (I) (Kaiser, Lee & Boer 1971), is remarkable in view of the anticipated ring strain in this cyclic five-membered diester. Indeed, the demonstration of reversibility is particularly dramatic when it is remembered that (I) is attacked by hydroxide ion nearly  $10^7$  times faster than its acyclic analog, diphenyl phosphate (Kaiser & Kudo, 1967).