

## Structure Cristalline du $\beta$ -D-Galactose et de l' $\alpha$ -L-Fucose

PAR FRANÇOIS LONGCHAMBON, JACQUELINE OHANNESSIAN, DANIELE AVENEL ET ALAIN NEUMAN

U.E.R. de Médecine et de Biologie Humaine (Université Paris XIII), 74 rue Marcel Cachin, 93000 Bobigny, France

(Reçu le 8 avril 1975, accepté le 22 avril 1975)

Crystals of  $\beta$ -D-galactose and  $\alpha$ -L-fucose are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$  with  $a=12.655$  (2),  $b=7.771$  (1),  $c=7.701$  (1) Å for  $\beta$ -D-galactose and  $a=14.475$  (4),  $b=7.595$  (2),  $c=6.675$  (2) Å for  $\alpha$ -L-fucose. Both structures have been determined by direct methods and refined by least-squares calculations to  $R$  values of 0.03 for  $\beta$ -D-galactose and 0.08 for  $\alpha$ -L-fucose. Bond distances and bond angles of the two compounds are compared with those of other galactosyl rings. The molecules are held together in each case by an extensive network of hydrogen bonds.

### Introduction

De nombreux travaux (Kabat, 1970) ont montré que le disaccharide  $\beta$ -D-galactosyl-(1  $\rightarrow$  3 ou 1  $\rightarrow$  4)- $N$ -acétyl-D-glucosamine sert de molécule 'précurseur' à laquelle des unités  $\alpha$ -L-fucose,  $N$ -acétyl- $\alpha$ -D-galactosamine ou  $\alpha$ -D-galactose s'adjoignent pour édifier les déterminants antigéniques spécifiques des groupes sanguins H, A et B. Des glycoprotéines déjà bien étudiées, soit d'origine sérique comme l'orosomucoïde (glycoprotéine  $\alpha_1$ ) ou la  $\gamma$ M-immunoglobuline (Hickman, Kornfeld, Osterland & Kornfeld, 1972), soit d'origine glandulaire comme la thyroglobuline (Arima, Spiro & Spiro, 1972) renferment en proportion variable les résidus galactosyl et fucosyl. A la suite de notre étude structurale de la  $N$ -acétyl- $\alpha$ -D-galactosamine (NAGal) (Neuman, Gillier-Pandraud & Longchambon, 1973; Neuman, Gillier-Pandraud, Longchambon & Rabinovich, 1975) qui entre également dans la constitution d'autres composés biologiques fondamentaux, il était intéressant d'entreprendre celle du  $\beta$ -D-galactose ( $\beta$ Gal) et de l' $\alpha$ -L-fucose (6-déoxy- $\alpha$ -L-galactose) ( $\alpha$ Fuc).

### Partie expérimentale

Les cristaux de  $\beta$ Gal, transparents et prismatiques, ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans

un mélange eau-pyridine. Ceux de  $\alpha$ Fuc, également transparents et prismatiques, se sont développés suivant le même procédé à partir d'un mélange eau-éthanol.

### Description de la structure

Les paramètres des deux mailles cristallines orthorhombiques, déterminés en premier lieu à partir d'enregistrements sur goniomètre de Weissenberg, ont été recalculés d'après les données fournies par un diffractomètre automatique à monocristaux. Ils ont été affinés par moindres carrés pour le premier monosaccharide. Les données cristallographiques sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques

$\alpha$ Fucose $C_6H_{12}O_5$	$\beta$ Galactose $C_6H_{12}O_6$
Masse moléculaire 164	Masse moléculaire 180
Orthorhombique	Orthorhombique
$a=14,475$ (4) Å	$a=12,655$ (2) Å
$b=7,595$ (2)	$b=7,771$ (1)
$c=6,675$ (2)	$c=7,701$ (1)
$V=733,81$ Å <sup>3</sup>	$V=757,33$ Å <sup>3</sup>
Groupe spatial $P2_12_12_1$	Groupe spatial $P2_12_12_1$
$Z=4$	$Z=4$
Densité théorique = 1,485	Densité théorique = 1,579

Tableau 2.  $\beta$ -D-Galactose: coordonnées réduites et paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène

$$T = \exp [-2\pi^2(U_{11}a^*h^2 + U_{22}b^*k^2 + U_{33}c^*l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl) \times 10^{-4}].$$

	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{23}$	$U_{31}$
C(1)	0,3525 (2)	0,8200 (2)	0,7718 (2)	315 (8)	236 (8)	176 (7)	8 (7)	0 (7)	-1 (7)
C(2)	0,4182 (1)	0,9604 (2)	0,6867 (2)	311 (8)	196 (7)	176 (7)	2 (7)	-4 (7)	17 (7)
C(3)	0,3967 (1)	0,9619 (2)	0,4916 (2)	368 (9)	205 (8)	177 (7)	2 (7)	-10 (7)	-16 (7)
C(4)	0,4113 (2)	0,7826 (2)	0,4141 (2)	354 (9)	247 (9)	178 (7)	-7 (7)	-34 (7)	22 (7)
C(5)	0,3400 (1)	0,6575 (2)	0,5136 (2)	340 (9)	217 (8)	213 (8)	-5 (7)	-55 (7)	17 (7)
C(6)	0,3495 (2)	0,4733 (2)	0,4522 (3)	457 (11)	229 (8)	316 (9)	26 (8)	-40 (9)	58 (8)
O(1)	0,3804 (1)	0,8045 (2)	0,9463 (2)	401 (7)	368 (7)	172 (6)	73 (6)	-2 (5)	-24 (5)
O(2)	0,3888 (1)	1,1243 (1)	0,7549 (2)	443 (7)	193 (6)	237 (6)	-25 (5)	-50 (6)	43 (5)
O(3)	0,4604 (1)	1,0840 (2)	0,4032 (2)	630 (9)	295 (7)	221 (6)	141 (7)	4 (7)	-58 (6)
O(4)	0,5194 (1)	0,7315 (2)	0,4288 (2)	371 (7)	349 (7)	214 (6)	-39 (6)	26 (5)	44 (6)
O(5)	0,3711 (1)	0,6586 (2)	0,6931 (2)	366 (7)	199 (6)	191 (5)	8 (5)	-29 (5)	-6 (5)
O(6)	0,2860 (1)	0,3631 (2)	0,5581 (2)	436 (8)	237 (6)	421 (8)	51 (6)	-121 (6)	-23 (6)

Les intensités diffractées, 831 réflexions indépendantes dont 756 ont servi de base à l'affinement, ont été mesurées dans le cas du  $\beta$ Gal pour la radiation Cu  $K\alpha$ . Dans le cas du  $\alpha$ Fuc, sur les 870 réflexions mesurées avec la radiation Mo  $K\alpha$ , 662 ont été retenues pour l'affinement. Ces deux structures, obtenues à l'aide du programme *MULTAN* (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970, 1971) ont été affinées suivant la procédure X-RAY (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972).

Le facteur  $R$  final a comme valeur 0,03 pour  $\beta$ Gal et 0,08 pour  $\alpha$ Fuc. Cette dernière valeur, relativement élevée, est attribuable à une mosaïcité des cristaux peu favorable à une bonne précision des mesures.\*

Les Figs. 1 et 2 donnent les représentations des molécules de  $\beta$ Gal et  $\alpha$ Fuc d'après le programme *ORTEP* (Johnson, 1965), et le numérotage des atomes. Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique sont regroupés dans les Tableaux 2, 3, 4, 5, les distances interatomiques, les angles de valence et les angles dièdres dans les Tableaux 6, 7, 8.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31086: 22 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3.  $\beta$ -D-Galactose: coordonnées réduites des atomes d'hydrogène

	$x$	$y$	$z$
HC(1)	0,277 (2)	0,847 (3)	0,757 (3)
HC(2)	0,490 (2)	0,940 (4)	0,713 (4)
HC(3)	0,327 (2)	0,992 (3)	0,476 (4)
HC(4)	0,385 (2)	0,787 (3)	0,295 (4)
HC(5)	0,268 (2)	0,691 (3)	0,503 (3)
HC(6)	0,417 (2)	0,443 (4)	0,448 (4)
H'C(6)	0,323 (2)	0,470 (3)	0,330 (4)
HO(6)	0,334 (2)	0,299 (4)	0,625 (3)
HO(1)	0,323 (2)	0,738 (4)	1,000 (4)
HO(2)	0,426 (2)	1,148 (4)	0,853 (4)
HO(3)	0,503 (2)	1,144 (4)	0,480 (4)
HO(4)	0,531 (2)	0,679 (4)	0,322 (4)

Tableau 4.  $\alpha$ -L-Fucose: coordonnées réduites et paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène

	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{23}$	$U_{31}$
C(1)	0,2517 (6)	0,6651 (8)	0,3897 (10)	346 (48)	195 (31)	314 (42)	46 (30)	85 (35)	27 (32)
C(2)	0,2255 (5)	0,8082 (7)	0,5399 (10)	280 (42)	211 (32)	225 (35)	62 (29)	57 (30)	-18 (27)
C(3)	0,1229 (5)	0,8494 (8)	0,5260 (10)	347 (47)	162 (31)	238 (35)	53 (27)	-7 (30)	-16 (30)
C(4)	0,0670 (5)	0,6826 (8)	0,5571 (11)	262 (46)	246 (34)	357 (47)	18 (30)	-75 (36)	-22 (32)
C(5)	0,0977 (5)	0,5480 (8)	0,3998 (11)	226 (43)	281 (33)	345 (41)	34 (32)	-48 (30)	29 (35)
C(6)	0,0513 (7)	0,3696 (10)	0,4230 (16)	472 (56)	274 (39)	507 (57)	-203 (38)	-137 (45)	-61 (43)
O(1)	0,2404 (4)	0,7301 (5)	0,1979 (8)	494 (40)	203 (25)	447 (31)	97 (22)	101 (28)	-0,30 (25)
O(2)	0,2823 (4)	0,9593 (6)	0,4942 (8)	418 (34)	242 (24)	494 (32)	-179 (23)	-168 (25)	-72 (25)
O(3)	0,0962 (3)	0,9821 (6)	0,6669 (7)	239 (29)	246 (23)	426 (30)	66 (22)	14 (22)	-111 (24)
O(4)	0,0806 (4)	0,6173 (6)	0,7566 (7)	419 (35)	317 (24)	274 (26)	23 (22)	56 (23)	58 (24)
O(5)	0,1978 (3)	0,5128 (5)	0,4220 (6)	192 (27)	173 (23)	359 (25)	12 (18)	18 (19)	40 (21)

## Discussion et comparaison des structures

Les résultats obtenus pour les distances et les angles sont confrontés, d'une part, aux valeurs moyennes calculées par Berman, Chu & Jeffrey (1967), et Fries, Rao & Sundaralingam (1971) dans le cas général des oligosaccharides à cycle pyranique, et, d'autre part, à ceux de six autres oligosaccharides dont la parti-

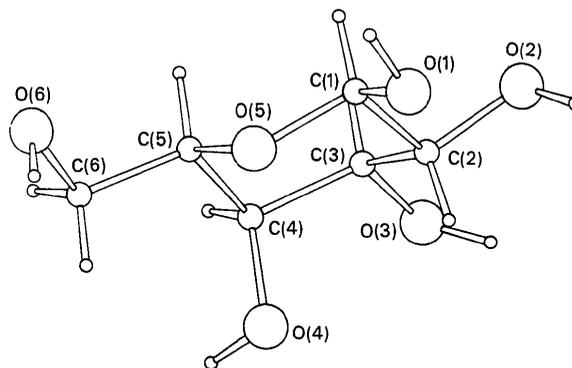


Fig. 1. Molécule de  $\beta$ -D-galactose.

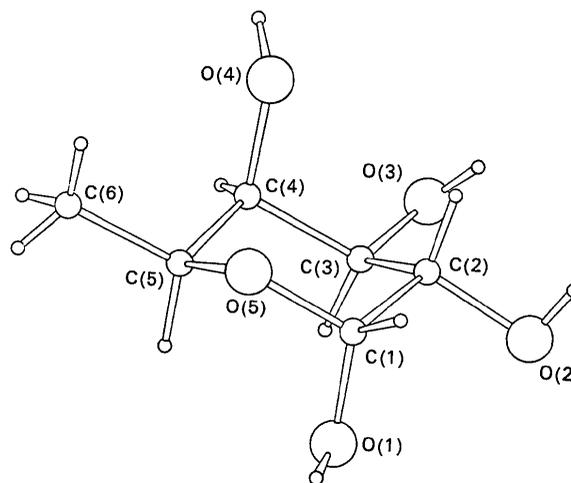


Fig. 2. Molécule d' $\alpha$ -L-fucose.

cularité est de contenir un résidu galactosyl. Ce sont: le méthyl- $\alpha$ -D-galactopyrannoside (Gatehouse & Poppleton, 1971), la N-acétyl- $\alpha$ -D-galactosamine (Neuman *et al.*, 1973, 1975), le plantéose. H<sub>2</sub>O (Rohrer, 1972), le raffinose.5H<sub>2</sub>O (Berman, 1970), l' $\alpha$ -lactose.H<sub>2</sub>O

Tableau 5.  $\alpha$ -L-Fucose: coordonnées réduites des atomes d'hydrogène

	x	y	z
HC(1)	0,315 (7)	0,639 (11)	0,433 (13)
HC(2)	0,239 (7)	0,782 (10)	0,680 (14)
HC(3)	0,095 (7)	0,883 (10)	0,390 (13)
HC(4)	-0,001 (7)	0,742 (11)	0,564 (13)
HC(5)	0,092 (6)	0,590 (10)	0,256 (13)
HC(6)	0,027 (8)	0,345 (12)	0,322 (14)
H'C(6)	-0,016 (8)	0,390 (11)	0,414 (15)
H''C(6)	0,068 (7)	0,320 (12)	0,528 (15)
HO(1)	0,273 (7)	0,665 (11)	0,128 (13)
HO(2)	0,309 (7)	0,960 (13)	0,600 (13)
HO(3)	0,138 (6)	0,981 (12)	0,752 (13)
HO(4)	0,037 (6)	0,625 (12)	0,850 (13)

Tableau 6. Distances interatomiques pour les molécules de  $\beta$ -D-galactose et d' $\alpha$ -L-fucose

	$\alpha$ Fucose	$\beta$ Galactose
C(1)-C(2)	1,526 (9) Å	1,520 (2) Å
C(2)-C(3)	1,520 (10)	1,527 (2)
C(3)-C(4)	1,517 (10)	1,527 (2)
C(4)-C(5)	1,530 (10)	1,532 (3)
C(5)-C(6)	1,520 (11)	1,512 (3)
C(1)-O(1)	1,381 (9)	1,395 (2)
C(1)-O(5)	1,411 (8)	1,413 (2)
C(2)-O(2)	1,443 (8)	1,427 (2)
C(3)-O(3)	1,431 (8)	1,419 (2)
C(4)-O(4)	1,434 (9)	1,428 (2)
C(5)-O(5)	1,480 (9)	1,438 (2)
C(6)-O(6)		1,430 (2)
Distance moyenne C-H	0,96	0,95
Distance moyenne O-H	0,84	0,94

Tableau 7. Angles de valence pour les molécules de  $\beta$ -D-galactose et d' $\alpha$ -L-fucose

	$\alpha$ Fucose	$\beta$ Galactose
O(5)-C(1)-C(2)	110,2 (6)°	111,2 (1)°
O(5)-C(1)-O(1)	111,6 (6)	107,1 (1)
C(2)-C(1)-O(1)	108,9 (5)	109,8 (1)
C(1)-C(2)-C(3)	110,4 (6)	109,4 (1)
C(1)-C(2)-O(2)	106,6 (6)	109,9 (1)
O(2)-C(2)-C(3)	112,3 (5)	108,0 (1)
C(2)-C(3)-C(4)	109,9 (5)	110,8 (1)
C(2)-C(3)-O(3)	111,6 (5)	112,1 (1)
O(3)-C(3)-C(4)	110,7 (6)	110,7 (1)
C(3)-C(4)-C(5)	107,9 (6)	108,2 (1)
C(3)-C(4)-O(4)	110,0 (6)	109,8 (1)
O(4)-C(4)-C(5)	111,4 (5)	110,4 (1)
C(4)-C(5)-O(5)	109,6 (6)	108,4 (1)
C(4)-C(5)-C(6)	113,3 (4)	113,4 (1)
C(6)-C(5)-O(5)	105,2 (5)	106,5 (1)
C(1)-O(5)-C(5)	112,2 (5)	111,8 (1)
C(5)-C(6)-O(6)		110,1 (2)

Tableau 8. Angles dièdres de conformation, intracycliques et extracycliques, des molécules de  $\beta$ -D-galactose et d' $\alpha$ -L-fucose

L'angle dièdre  $A_2A_1B_1B_2$  est positif si dans la représentation de Newman relative à la liaison  $A_1B_1$ , la liaison  $A_1A_2$  éclipe la liaison  $B_1B_2$  après rotation de cet angle dans le sens des aiguilles d'une montre.

	$\alpha$ Fucose	$\beta$ Galactose
Intracycliques		
O(5)-C(1)-C(2)-C(3)	+56,6°	+54,90°
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-56,1	-52,36
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	+57,2	+55,54
C(3)-C(4)-C(5)-O(5)	-59,0	-60,37
C(4)-C(5)-O(5)-C(1)	+62,1	+65,33
C(5)-O(5)-C(1)-C(2)	-59,8	-62,86
Extracycliques		
O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	+56,2	-68,34
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-66,1	+173,25
O(2)-C(2)-C(3)-O(3)	+61,8	+63,83
O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	+185,9	+188,09
O(3)-C(3)-C(4)-O(4)	+59,2	+59,96
O(3)-C(3)-C(4)-C(5)	+179,0	+180,57
O(4)-C(4)-C(5)-C(4)	-55,3	-58,13
O(4)-C(4)-C(5)-O(5)	+61,9	+59,87
C(5)-O(5)-C(1)-O(1)	+61,3	-182,81
C(6)-C(5)-O(5)-C(1)	+184,3	+187,65
O(5)-C(5)-C(6)-O(6)		+57,18
C(4)-C(5)-C(6)-O(6)		+176,26

(Fries *et al.*, 1971), le méthyl 6-O-acétyl- $\beta$ -D-galactopyrannoside (Lindberg, Garegg & Swahn, 1973).

### Les distances interatomiques

Les moyennes des valeurs des liaisons entre atomes de carbone ( $\beta$ Gal: 1,524,  $\alpha$ Fuc: 1,523 Å) sont comparables à la moyenne trouvée pour les dérivés du galactose (1,520 Å) et pour les oligosaccharides (1,520 et 1,523 Å).

Parmi les liaisons entre atomes de carbone et d'oxygène, nous distinguerons deux types:

- les liaisons extracycliques C(2)-O(2), C(3)-O(3), C(4)-O(4) communes à  $\alpha$ Fuc et à  $\beta$ Gal, et C(6)-O(6) n'existant que pour ce dernier. Leur moyenne 1,426 Å pour  $\beta$ Gal et 1,436 Å pour  $\alpha$ Fuc, est en accord avec 1,427 Å, moyenne pour les dérivés du galactose.

- les liaisons C(5)-O(5), C(1)-O(5) et C(1)-O(1). Pour cette dernière, on observe un raccourcissement systématique par rapport aux valeurs précédentes: 1,395 Å pour  $\beta$ Gal, 1,381 Å pour  $\alpha$ Fuc et 1,398 Å pour les dérivés du galactose. Avec les liaisons C(5)-O(5) et C(1)-O(5), deux cas peuvent se présenter: ou bien elles sont de longueur semblable, ou bien C(1)-O(5) est systématiquement inférieure à C(5)-O(5). C'est cette dernière éventualité qui se trouve vérifiée pour  $\beta$ Gal [C(1)-O(5): 1,413, C(5)-O(5): 1,438 Å] et pour  $\alpha$ Fuc (respectivement 1,411 et 1,480 Å). Dans ce dernier cas, la différence entre ces deux valeurs, de l'ordre de  $8\sigma$ , est particulièrement accentuée.

Tous ces résultats sur les longueurs des liaisons C-O sont en accord avec l'étude plus générale des oligosaccharides à cycle pyranique.

### Les angles de valence

Les moyennes calculées sur les angles intracycliques autres que celui de sommet O(5) sont conformes à la valeur théorique liée à l'état d'hybridation  $sp^3$  du carbone ( $109,6^\circ$  pour  $\beta$ Gal et  $\alpha$ Fuc,  $110,1^\circ$  pour les dérivés du galactose).

L'angle de sommet O(5) a pour valeur  $111,8^\circ$  pour  $\beta$ Gal,  $112,2^\circ$  pour  $\alpha$ Fuc,  $112,8^\circ$  (moyenne) pour les six dérivés du galactose, valeurs comparables à la moyenne publiée pour les glycopyranosides ( $114^\circ$  environ) (Sundaralingam, 1968).

Les deux angles extracycliques de sommet C(5) diffèrent l'un de l'autre systématiquement de  $5$  à  $9^\circ$ .

	$\beta$ Gal	$\alpha$ Fuc	Dérivés galactosyl (moyenne)
C(4)-C(5)-C(6)	$113,4^\circ$	$113,3^\circ$	$113,6^\circ$
C(6)-C(5)-O(5)	$106,5^\circ$	$105,2^\circ$	$106,2^\circ$

Cette distorsion angulaire qui se retrouve également pour tous les pyranosides, éloigne l'un de l'autre les substituants portés par les atomes C(4) et C(5).

On remarque d'autre part que l'angle O(5)-C(1)-O(1) de  $\beta$ Gal est inférieur à l'angle O(1)-C(1)-C(2) (valeurs respectives  $107,1$  et  $109,8^\circ$ ); ceci se rencontre systématiquement pour les anomères  $\beta$  des pyranosides connus. La constatation inverse que l'on peut faire pour les anomères  $\alpha$ , est vérifiée par  $\alpha$ Fuc (valeurs respectives  $111,6$  et  $108,9^\circ$ ).

### Les angles dièdres

Les cycles pyraniques adoptent les conformations les plus courantes:  ${}^4C_1$  pour  $\beta$ -D-galactose et  ${}^1C_4$  pour  $\alpha$ -L-fucose.

Les angles dièdres intracycliques varient entre les valeurs limites  $52,3^\circ$  et  $65,3^\circ$  (moyenne  $58,6^\circ$ ) pour  $\beta$ Gal,  $56,1^\circ$  et  $62,1^\circ$  (moyenne  $58,5^\circ$ ) pour  $\alpha$ Fuc. La valeur moyenne de ces angles dièdres est de  $57,4^\circ$  dans les dérivés galactosyl.

Pour  $\beta$ Gal, la conformation relative à la liaison C(5)-C(6) est telle que la liaison C(6)-O(6) se trouve en position *gauche* par rapport à la liaison C(5)-O(5) et en position *trans* par rapport à la liaison C(4)-C(5), conformation notée *gt*. Il est alors possible de comparer la fréquence des différentes possibilités de conformation parmi les dix dérivés galactosyl connus

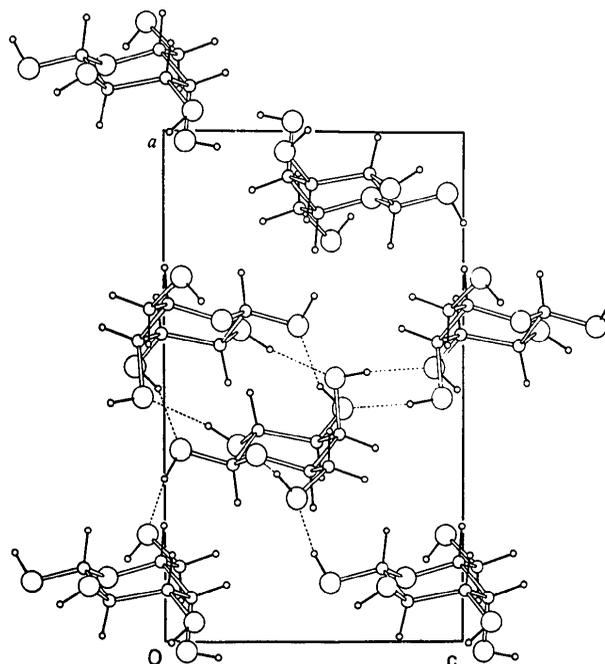


Fig. 3. Structure du  $\beta$ -D-galactose vue parallèlement à l'axe  $b$

Tableau 9. *Liaisons hydrogène du  $\beta$ -D-galactose*

Participation aux liaisons hydrogène des atomes d'oxygène d'une même molécule. L'opération de symétrie indiquée permet de déduire le deuxième groupement hydroxyle à partir de son équivalent dans la molécule d'origine.

O(1)-HO(1)···O(6)	$(\frac{1}{2}-x, 1-y, z+\frac{1}{2})$	2,621 (2) Å	1,65 (3) Å
O(1)···HO(3)-O(3)	$(1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-z)$	2,887 (2)	2,02 (3)
O(2)-HO(2)···O(4)	$(1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-z)$	2,824 (2)	1,93 (3)
O(2)···HO(6)-O(6)	$(x, y-1, z)$	2,727 (2)	1,82 (3)
O(3)-H(3)···O(1)	$(1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-z)$		
O(3)···HO(4)-O(4)	$(1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z)$	2,813 (2)	1,89 (3)
O(4)-HO(4)···O(3)	$(1-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z)$		
O(4)···HO(2)-O(2)	$(1-x, y+\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-z)$		
O(6)-HO(6)···O(2)	$(x, y+1, z)$		
O(6)···HO(1)-O(1)	$(\frac{1}{2}-x, 1-y, z-\frac{1}{2})$		

Tableau 10. *Liaisons hydrogène de l' $\alpha$ -L-fucose*

O(1)-HO(1)···O(5)	$(\frac{1}{2}-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z)$	2,754 (7) Å	1,97 (8) Å
O(1)···HO(2)-O(2)	$(\frac{1}{2}-x, 2-y, -\frac{1}{2}+z)$	2,741 (8)	2,54 (10)
O(2)-HO(2)···O(1)	$(\frac{1}{2}-x, 2-y, \frac{1}{2}+z)$		
O(2)···HO(3)-O(3)	$(\frac{1}{2}-x, 2+y, -\frac{1}{2}+z)$	2,838 (8)	2,03 (9)
O(3)-HO(3)···O(2)	$(\frac{1}{2}-x, 2-y, \frac{1}{2}+z)$		
O(4)-HO(4)···O(3)	$(-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z)$		
O(5)···HO(1)-O(1)	$(\frac{1}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}+z)$		

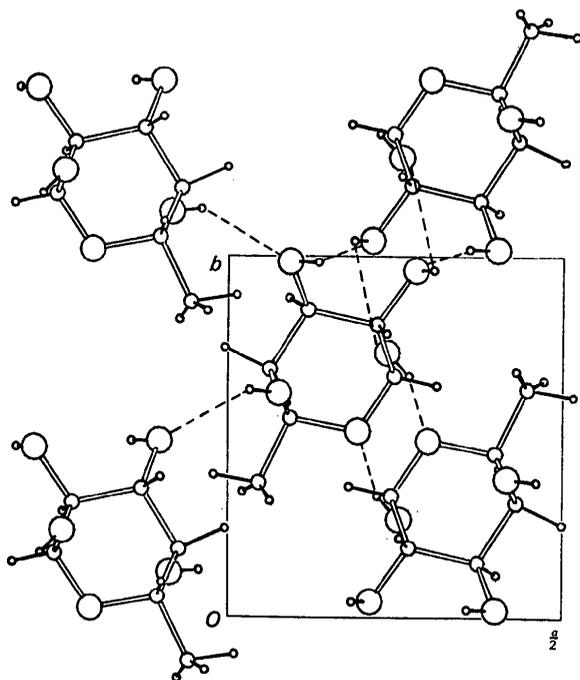


Fig. 4. Structure de l' $\alpha$ -L-fucose vue parallèlement à l'axe  $c$ .

outre les six précédemment cités, l' $\alpha$ -D-galactose  $\text{CaBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Cook & Bugg, 1973), la  $\beta$ -D-galactosamine.HCl (Takai, Wanatabe, Ashida & Kakudo, 1972), le méthyl 6-bromo-6-déoxy- $\alpha$ -D-galactopyranoside (Kimura & Kubo, 1959), et le  $\beta$ -D-galactose qui fait l'objet de cette étude, et, également, parmi 42 pyranosides publiés.

La conformation *gauche-gauche* (*gg*) est adoptée par 37,6% des pyranosides et 20% des dérivés galactosyl, la conformation *trans-gauche* (*tg*) par respectivement 2,7% et 10%, la conformation *gauche-trans* (*gt*) par 59,5% et 70%. Cette comparaison de dérivés connus du galactose, malgré leur nombre restreint (10), fait apparaître la conformation *gt* comme nettement plus probable pour eux que pour les pyranosides en général, de par les interactions possibles entre les atomes O(4) et O(6).

#### Liaisons hydrogène

Le Tableau 9 ainsi que la Fig. 3 présentent le réseau des liaisons hydrogène dans les cristaux de  $\beta$ -D-galactose. Chaque molécule s'associe à huit autres molécules voisines, par dix liaisons de cette nature. Aucune n'aboutit à l'oxygène cyclique, chaque groupement hydroxyle intervient dans deux liaisons.

Dans la molécule de  $\beta$ Gal, la conformation *gt* autour de la liaison C(5)-C(6) interdit l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre les

deux groupements hydroxyle O(4)-H et O(6)-H. Ce comportement rejoint celui de la majorité des dérivés du galactose dont NAGal et le résidu galactosyl du plantéose constituent une exception.

Le réseau des liaisons hydrogène dans les cristaux de l' $\alpha$ -L-fucose est présenté par le Tableau 10 et la Fig. 4.

Une même molécule se trouve liée à six autres molécules voisines par huit ponts hydrogène. L'atome d'oxygène cyclique participe à ce système en acceptant une liaison et tous les groupes hydroxyle y contribuent par deux liaisons, à l'exception de O(4)-H qui n'est lié qu'une seule fois.

Les intensités du  $\beta$ -D-galactose ont été collectées sur le diffractomètre du laboratoire de Madame Pascard à l'Institut des Substances Naturelles de Gif sur Yvette. Nous la remercions ainsi que ses collaborateurs pour leur aide efficace et sympathique.

#### Références

- ARIMA, T., SPIRO, M. J. & SPIRO, R. G. (1972). *J. Biol. Chem.* **247**, 1825-1835.
- BERMAN, H. M. (1970). *Acta Cryst.* **26**, 290-299.
- BERMAN, H. M., CHU, S. S. C. & JEFFREY, G. A. (1967). *Science*, **157**, 1576-1577.
- COOK, J. & BUGG, C. E. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 19, 6442-6446.
- FRIES, D. C., RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, M. (1971). *Acta Cryst.* **27**, 994-1005.
- GATEHOUSE, B. M. & POPPLETON, B. J. (1971). *Acta Cryst.* **27**, 654-660.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91-96.
- HICKMAN, S., KORNFELD, R., OSTERLAND, C. K. & KORNFELD, S. (1972). *J. Biol. Chem.* **247**, 2156-2163.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KABAT, E. A. (1970). *Blood and Tissue Antigens*, edited by DAVID AMINOFF. New York: Academic Press.
- KIMURA, K. & KUBO, M. (1959). *J. Chem. Phys.* **30**, 151.
- LINDBERG, B., GAREGG, P. J. & SWAHN, C. G. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 380-381.
- NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H. & LONGCHAMBON, F. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **277**, 455-457.
- NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H., LONGCHAMBON, F. & RABINOVICH, D. (1975). *Acta Cryst.* **31**, 474-477.
- ROHRER, D. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 425-433.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). *The X-RAY System*, Technical Report TR-192 of the Computer Center, Univ. of Maryland, June 1972.
- SUNDARALINGAM, M. (1968). *Biopolymers*, **6**, 189-213.
- TAKAI, M., WATANABE, S., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2370-2376.