

Structure Cristalline de Complexes Moléculaires en Série Naphtoquinonique. II. Structure du Complexe 2 : 1 entre la Dichloro-2,3 Naphtoquinone-1,4 et l' α -Naphtol

PAR A. THOZET

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 600,
Université Claude Bernard Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

ET J. GAULTIER

Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline, Associé au CNRS, Université de Bordeaux I,
33405 Talence, France

(Reçu le 28 juin 1976, accepté le 21 septembre 1976)

A 2:1 molecular complex between 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (CL 23 NQ) and α -naphthol (α N) has been obtained. It crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $a = 7.720$ (2), $b = 11.664$ (2), $c = 15.348$ (2) Å, $\beta = 112.18$ (5)°, $Z = 4$ for one CL 23 NQ molecule and half an α N molecule. The crystal structure has been solved by direct methods, and refined to $R = 0.051$ for the 1894 reflexions recorded with an automatic single-crystal diffractometer. No special difference has been found between the molecular structure of the complex product and the pure component crystals. Yet it is to be noted that the C(21)–O(21) bond is abnormally short. Its length is a weighted average between C–OH and C–H bonds. In the crystal structure, columns of molecules spread along the b direction: two CL 23 NQ, one α N, two CL 23 NQ, . . . There are two types of interaction between α N and CL 23 NQ, and between two CL 23 NQ. In both cases, there is an interaction between the rings. Along the c direction, Cl . . . O bonds can be set up, creating a periodic bond chain (p.b.c.). This bond is very strong (2.95 Å). Moreover there exist hydrogen bonds between a quinone O and the phenol O of α -naphthol. Between sheets parallel to (100), there are van der Waals contacts.

Dans le cadre général de l'étude de l'activité antivitaminique K, nous nous préoccupons du processus d'interaction entre une naphtoquinone et un phénol. Nous présentons ici un nouveau complexe entre la dichloro-2,3 naphtoquinone-1,4 (CL 23 NQ) et l' α -naphtol (α N).

cristaux blancs indique que la composition du complexe obtenu n'est pas équimoléculaire.

L'analyse pondérale confirme cette hypothèse et donne la composition suivante: deux molécules quinoniques pour une molécule de naphtol. Le Tableau 1 rassemble les résultats.

Préparation et stoechiométrie

Deux solutions équimoléculaires de CL 23 NQ et de α N dans le toluène ont été mélangées à la température ambiante, la coloration rouge-sombre qui apparaît instantanément indique une complexation importante des deux composants. La lente évaporation du mélange provoque l'apparition de cristaux fortement colorés ayant la forme d'une aiguille; la présence simultanée de

Détermination de la structure

Une étude préliminaire effectuée à l'aide des chambres de Weissenberg et de Buerger nous a conduit au groupe spatial et aux paramètres cristallins. Les mesures d'intensités ont été effectuées avec le diffractomètre automatique Siemens de l'Institut Laue–Langevin de Grenoble. La correction de Lorentz–polarisation a été effectuée sur les réflexions mesurées. Compte tenu des dimensions du cristal (0,2 × 0,2 × 0,25 mm), l'absorption a été négligée. Les données angulaires de 13 références obtenues lors des mesures d'intensité ont servi à affiner les paramètres cristallins.

Tableau 1. Résultats de l'analyse pondérale

	Composition théorique			Composition trouvée
	CL 23 NQ 1 α N	2CL 23 NQ 1 α N	CL 23 NQ 2 α N	
C, %	64,71	60,23	69,91	61,12
H, %	3,26	2,70	3,91	2,84
O, %	12,93	13,37	12,42	13,37
Cl, %	19,10	23,71	13,76	23,50

Données cristallographiques

Monoclinique, $P2_1/c$; $a = 7,720$ (3), $b = 11,644$ (3), $c = 15,348$ (4) Å, $\beta = 112,18$ (5)°; $V = 1277$ Å³; $d_x^* =$

* Pour une molécule de chloro-2,3-naphtoquinone-1,4 et une demie molécule d' α -naphtol dans l'unité asymétrique.

1,56 g cm⁻³; $F(000) = 760$; nombre de réflexions mesurées 1894; angle θ maximum 70°.

L'hypothèse de départ a été recherchée classiquement par méthode directe. La procédure *MULTAN* a été appliquée à 335 facteurs de structure normalisés de valeur supérieure à 1,5, la séquence de départ étant la

Tableau 2. *Coordonnées atomiques avec écarts types* ($\times 10^4$)

Molécule de chloro-2,3 naphthoquinone-1,4

	x	y	z
C(1)	920 (6)	-1581 (5)	4243 (3)
C(2)	-999 (7)	-2087 (4)	3917 (3)
C(3)	-1981 (6)	-2115 (4)	4463 (3)
C(4)	-1246 (6)	-1649 (4)	5441 (3)
C(5)	1513 (7)	-865 (5)	6736 (3)
C(6)	3349 (8)	-488 (5)	7084 (4)
C(7)	4376 (7)	-471 (5)	6525 (4)
C(8)	3598 (7)	-829 (5)	5601 (4)
C(9)	1744 (6)	-1205 (4)	5236 (3)
C(10)	704 (6)	-1230 (4)	5805 (3)
O(1)	1726 (5)	-1473 (4)	3709 (2)
O(4)	2221 (5)	-1627 (4)	5897 (2)
Cl(2)	-1846 (2)	-2594 (1)	2791 (1)
Cl(3)	-4210 (2)	-2647 (1)	4078 (1)

Molécule d' α -naphthol

C(24)	-2149 (10)	4544 (6)	5189 (5)
C(23)	-3101 (11)	3987 (6)	4367 (5)
C(22)	-2347 (11)	3911 (6)	3679 (5)
C(21)	-648 (10)	4377 (5)	3798 (4)
C(25)	400 (9)	4963 (5)	4656 (4)
C(21)	155 (13)	4350 (7)	3218 (5)

Tableau 3. *Coefficients d'agitation thermique anisotrope avec écarts types* ($\times 10^4$)

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
Molécule de chloro-2,3 naphthoquinone-1,4						
C(1)	172 (10)	83 (5)	43 (3)	19 (6)	89 (9)	49 (9)
C(2)	195 (11)	76 (5)	35 (2)	-2 (5)	67 (8)	36 (8)
C(3)	144 (10)	72 (4)	45 (3)	8 (6)	64 (8)	3 (8)
C(4)	171 (20)	80 (5)	37 (2)	28 (5)	72 (8)	46 (8)
C(5)	230 (12)	82 (5)	40 (3)	12 (6)	68 (9)	51 (9)
C(6)	241 (13)	87 (5)	49 (3)	-3 (7)	11 (10)	8 (10)
C(7)	182 (12)	85 (5)	69 (4)	4 (7)	34 (11)	3 (11)
C(8)	166 (11)	83 (5)	64 (3)	22 (7)	77 (10)	23 (10)
C(9)	153 (10)	63 (4)	42 (3)	19 (5)	70 (8)	43 (8)
C(10)	163 (10)	62 (4)	36 (2)	20 (5)	61 (8)	41 (8)
O(1)	226 (9)	161 (5)	51 (2)	17 (5)	147 (7)	34 (7)
O(4)	195 (8)	159 (5)	45 (2)	17 (5)	116 (7)	23 (7)
Cl(2)	294 (4)	121 (2)	40 (1)	-40 (1)	86 (3)	-16 (3)
Cl(3)	175 (3)	119 (2)	68 (1)	-20 (2)	80 (3)	-72 (3)
Molécule d' α -naphthol						
C(24)	415 (20)	94 (6)	84 (4)	40 (8)	182 (16)	97 (3)
C(23)	396 (21)	106 (7)	106 (6)	57 (10)	158 (18)	121 (20)
C(22)	463 (22)	92 (6)	67 (4)	31 (8)	39 (15)	107 (19)
C(21)	476 (22)	84 (6)	59 (4)	40 (7)	148 (15)	134 (18)
C(25)	389 (18)	66 (5)	58 (3)	39 (7)	153 (13)	115 (15)
O(21)	474 (29)	115 (9)	60 (5)	-3 (11)	234 (20)	27 (26)

suivante: 162 +, 130 +, 131 +; 032 *a*, 2,1,12 *b*, 416 *c*, 356 *d*.

Une seule parmi les 16 séries obtenues a présenté des figures de mérite satisfaisantes. La série de Fourier correspondante, calculée à partir des valeurs *E*, a montré sans ambiguïté les atomes de la structure. Elle confirme la stoechiométrie 2 : 1 précédemment annoncée et rend compte de l'existence d'un désordre statistique: la molécule de CL 23 NQ est en position générale, la molécule d' α N est symétrique par rapport à un centre de symétrie. Il en résulte une 'molécule moyenne' possédant deux atomes d'oxygène.

Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs de température ont été précisés par méthode de moindres carrés (Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson, 1966), en utilisant l'approximation des blocs diagonaux.

Un schéma de pondération pour minimiser la fonction $\Sigma w(F_o - F_c)^2$ est le suivant: $\sqrt{w} = 1$ si $|F_o| < \sqrt{|F_o(\max)|}/3$; $\sqrt{w} = |F_o(\max)|/3F_o$ si $|F_o| > |F_o(\max)|/3$.

Tableau 4. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^3$) *et facteurs de température isotropes des atomes hydrogène*

Les écarts types sont entre parenthèses.				
	x	y	z	B_{iso}
Molécule de chloro-2,3 naphthoquinone-1,4				
H(5)	69 (8)	-73 (5)	716 (4)	4,0
H(6)	390 (8)	-19 (5)	776 (4)	4,5
H(7)	574 (8)	-20 (5)	680 (4)	4,8
H(8)	435 (7)	-70 (5)	514 (4)	3,8
Molécule d' α -naphthol				
H(21)	-280 (9)	470 (6)	578 (5)	6,3
H(22)	-447 (10)	387 (6)	428 (5)	7,6
H(23)	-303 (9)	361 (6)	316 (5)	6,8

Tableau 5. *Longueurs des liaisons* (Å) *et écarts types*

Molécule de chloro-2,3 naphthoquinone-1,4			
C(1)—C(2)	1,494 (7)	C(9)—C(1)	1,479 (6)
C(2)—C(3)	1,326 (7)	C(1)—O(1)	1,208 (6)
C(3)—C(4)	1,492 (6)	C(4)—O(4)	1,206 (6)
C(4)—C(10)	1,477 (7)	C(2)—Cl(2)	1,706 (5)
C(10)—C(5)	1,392 (6)	C(3)—Cl(3)	1,710 (5)
C(5)—C(6)	1,384 (8)	C(5)—H(5)	1,08 (6)
C(6)—C(7)	1,372 (8)	C(6)—H(6)	1,02 (6)
C(7)—C(8)	1,379 (8)	C(7)—H(7)	1,03 (7)
C(8)—C(9)	1,396 (8)	C(8)—H(8)	1,08 (6)
C(9)—C(10)	1,392 (7)		
Molécule d' α -naphthol			
C(21)—C(25)	1,43 (1)	C(25')—C(25)	1,41 (1)
C(21)—C(22)	1,37 (1)	C(21)—O(21)	1,26 (1)
C(22)—C(23)	1,39 (1)	C(22)—H(22)	0,85 (7)
C(23)—C(24)	1,36 (1)	C(23)—H(23)	1,02 (8)
C(24)—C(25')	1,40 (1)	C(24)—H(24)	1,21 (7)

Tableau 6. Angles de liaisons (°) et écarts types

Molécule de chloro-2,3 naphthoquinone-1,4

C(9)—C(1)—C(2)	116,6 (4)	C(2)—C(1)—O(1)	120,9 (4)
C(1)—C(2)—C(3)	121,9 (5)	C(1)—C(2)—Cl(2)	115,3 (4)
C(2)—C(3)—C(4)	122,4 (5)	Cl(2)—C(2)—C(3)	122,7 (4)
C(3)—C(4)—C(10)	116,6 (4)	C(2)—C(3)—Cl(3)	122,1 (4)
C(4)—C(10)—C(5)	119,2 (4)	Cl(3)—C(3)—C(4)	115,5 (4)
C(10)—C(5)—C(6)	119,4 (5)	C(3)—C(4)—O(4)	120,5 (5)
C(5)—C(6)—C(7)	120,8 (5)	O(4)—C(4)—C(10)	122,9 (5)
C(6)—C(7)—C(8)	120,6 (5)	C(10)—C(5)—H(5)	122 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	119,3 (5)	C(6)—C(5)—H(5)	118 (3)
C(8)—C(9)—C(10)	120,1 (5)	C(5)—C(6)—H(6)	118 (3)
C(9)—C(10)—C(5)	119,8 (4)	H(6)—C(6)—C(7)	121 (3)
C(9)—C(10)—C(4)	121,1 (4)	C(6)—C(7)—H(7)	119 (3)
C(10)—C(9)—C(1)	121,0 (4)	H(7)—C(7)—C(8)	120 (4)
C(8)—C(9)—C(1)	118,9 (4)	C(7)—C(8)—H(8)	120 (3)
O(1)—C(1)—C(9)	122,5 (5)	H(8)—C(8)—C(9)	120 (3)

Molécule d' α -naphtol

C(25)—C(21)—C(22)	119,6 (6)
C(21)—C(22)—C(23)	121,9 (7)
C(22)—C(23)—C(24)	120,1 (7)
C(23)—C(24)—C(25')	120,1 (6)
C(24)—C(25')—C(25)	120,8 (6)
C(25')—C(25)—C(21)	117,4 (6)
C(21)—C(25)—C(21')	121,7 (6)
C(25)—C(21)—O(21)	113,8 (7)
O(21)—C(21)—C(22)	126,7 (7)
C(21)—C(22)—H(22)	121 (5)
H(22)—C(22)—C(23)	117 (5)
C(22)—C(23)—H(23)	126 (4)
H(23)—C(23)—C(24)	112 (4)
C(23)—C(24)—H(24)	112 (4)
H(24)—C(24)—C(25')	117 (3)

Tableau 7. Ecarts (Å) des atomes par rapport au plan du cycle phényle de la molécule de naphthoquinone

C(1)	0,009 (5)	C(8)	-0,002 (6)
C(2)	-0,125 (5)	C(9)	0,004 (5)
C(3)	-0,139 (5)	C(10)	-0,003 (5)
C(4)	-0,027 (5)	O(1)	0,137 (4)
C(5)	0,000 (5)	O(4)	0,037 (4)
C(6)	0,002 (6)	Cl(2)	-0,222 (2)
C(7)	-0,001 (6)	Cl(3)	-0,233 (2)

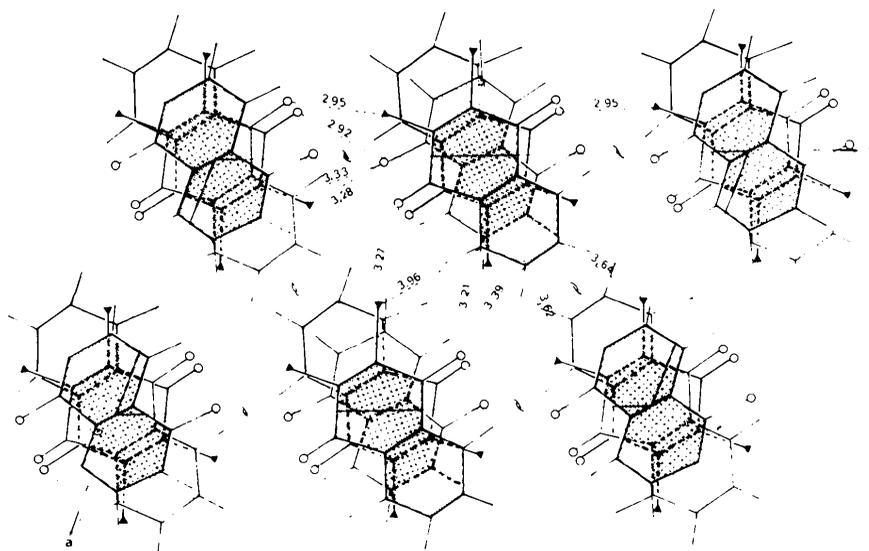
Tableau 8. Ecarts (Å) des atomes par rapport au plan du cycle phényle de la molécule d' α -naphtol

C(21)	0,001 (6)	C(24)	0,002 (7)
C(22)	0,000 (7)	C(25)	-0,002 (6)
C(23)	-0,002 (8)	O(21)	0,000 (9)

En fin d'affinement nous avons introduit les atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de carbone. Après trois derniers cycles d'affinement, le R est égal à 5,08.*

Les Tableaux 2 et 3 rassemblent les résultats de l'affinement: coordonnées atomiques et coefficients d'agitation anisotrope. Le Tableau 4 présente les résultats concernant les atomes hydrogène, les Figs. 1, 2 et 3 donnent les projections suivant les trois directions principales. Les Tableaux 5 et 6 rassemblent les longueurs et angles de liaison, les Tableaux 7 et 8 les écarts des atomes par rapport aux plans des cycles phényle.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32158: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Fig. 1. Projection de la structure selon la direction b .

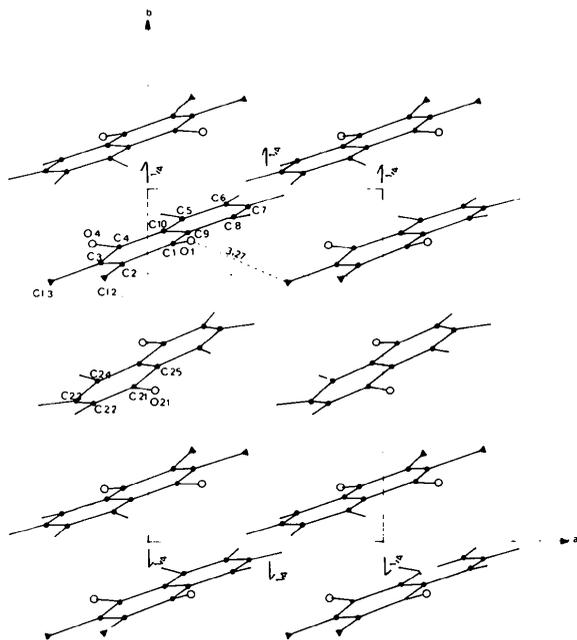


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (100).

Description et discussion

Géométrie des molécules

(i) Seul le cycle phényle de la CL 23 NQ peut être considéré comme plan, les écarts des atomes au plan

moyen ($-0,2199x + 0,9334y - 0,2835z = 3,0522$) n'excédant pas $0,005 \text{ \AA}$ ($\chi^2 = 1$). L'enchaînement quinonique est très déformé, particulièrement au niveau de C1(2)–C(2)–C(3)–C1(3): les deux atomes de carbone sont situés à $0,13 \text{ \AA}$, les deux atomes de chlore à $0,22 \text{ \AA}$ au-dessous du plan phényle; l'atome d'oxygène O(1) est également hors du plan, à $0,14 \text{ \AA}$ en dessous. Cette déformation spectaculaire rend compte de l'aptitude du noyau quinonique à être déformé selon l'axe des orbitales des atomes de carbone et d'oxygène. La raison en est la réalisation des interactions de superposition et les contraintes stériques qui en dérivent.

L'application des tests d'hypothèse montre que les écarts des longueurs et des angles de liaisons aux valeurs théoriques ne sont pas très significatifs. Il semble toutefois que dans le cycle phényle les longueurs se répartissent autour des valeurs $1,378 \text{ \AA}$ pour l'enchaînement C(5)–C(6)–C(7)–C(8), $1,393 \text{ \AA}$ pour l'enchaînement C(5)–C(10)–C(9)–C(8). De même dans le cycle quinonique les liaisons consécutives à caractère simple sont différentes ($1,478, 1,493 \text{ \AA}$). Des observations du même ordre peuvent être faites quant à la répartition des valeurs angulaires.

La molécule, vis à vis des longueurs et des angles de liaisons, conserve indiscutablement la symétrie axiale de la molécule isolée, les différences entre longueurs chimiquement équivalentes sont inférieures à $0,004 \text{ \AA}$. Les deux groupements carbonyles de longueur moyenne $1,207 \text{ \AA}$, la double liaison caractérisée C(2)–C(3) ($1,326 \text{ \AA}$), les liaisons intermédiaires à caractère simple ($\bar{l} = 1,493 \text{ \AA}$) montrent que dans cette molécule

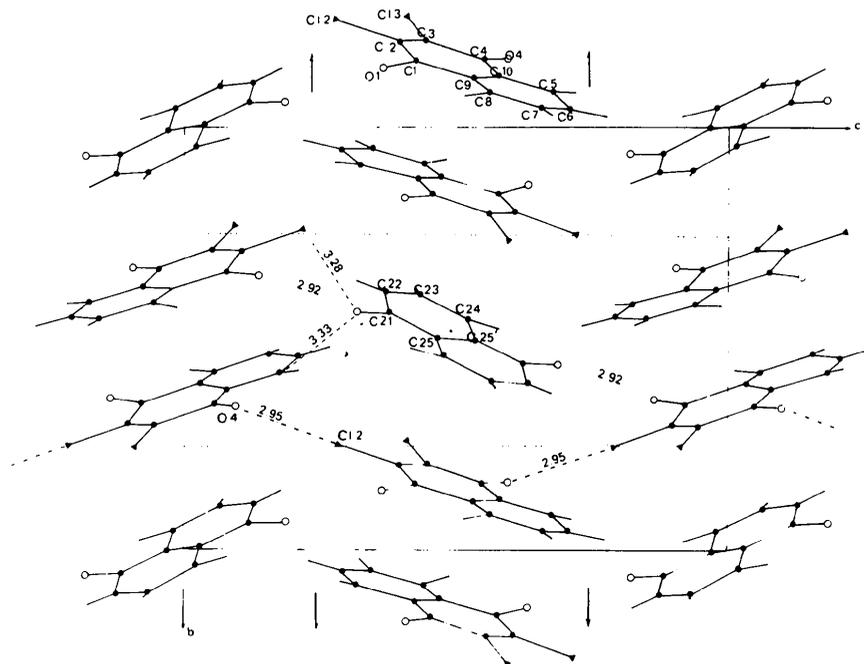


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan (001).

la conjugaison est relativement faible, plus faible que dans la naphthoquinone-1,4 (Gaultier, 1966; Thozet & Gaultier, 1977), ou la plupart des naphthoquinones substituées. La molécule est très semblable à celle observée par Breton-Lacombe (1977) dans le cristal de dichloronaphthoquinone: la complexation ne modifie pas de façon apparente la conformation moléculaire.

(ii) La molécule d' α -naphthol est symétrique par rapport à un centre de la maille; la distribution des groupes hydroxyles est donc statistique: le facteur d'occupation est 0,5 pour chacun des sites. De ce fait, les paramètres atomiques sont un peu moins précis que ceux de la molécule de CL 23 NQ.

Tous les atomes, y compris l'atome O(21) sont dans le plan d'équation:

$$-0,3188x + 0,8588y - 0,4010z = 3,0715$$

($\delta < 0,002$; $\chi^2 = 0,21$).

La conformation du noyau carboné rappelle celle du noyau naphthalène (Cruickshank, 1957), mais la symétrie n'est pas conservée: une différence nette apparaît, en effet, entre les longueurs des deux liaisons C(21)–C(25) et C(21)–C(25') ou encore C(21)–C(25), C(25)–C(24). La conformation est plus proche de celle de la naphthohydroquinone (Gaultier & Hauw, 1967) qui présente sensiblement les mêmes caractères.

La longueur de la liaison C(21)–O(21), 1,26 Å, n'est courte qu'apparemment; compte tenu du désordre de position, cette valeur est la moyenne pondérée des longueurs de liaisons C–OH et C–H.

Organisation structurale

(i) *Direction d'allongement du cristal (b)*. La Fig. 2 montre la projection de la structure selon direction [010]. Nous voyons nettement des piles de molécules avec l'ordre suivant: une α N, deux CL 23 NQ, une α N, etc. Les interactions sont alors de deux types: entre l' α -naphthol et la naphthoquinone d'une part et entre deux molécules naphthoquinoniques d'autre part. La Fig. 4 nous montre la projection de la molécule de naphthoquinone sur le plan de l' α N; il y a liaison entre le cycle quinonique et un cycle phényle de l' α N. Les deux molécules ne sont pas parallèles; l'angle est égal à 9,53°. Les distances des atomes de naphthoquinone au plan de l' α N ne sont pas toutes égales; elles varient de 3,27 à 3,58 Å. Ces longueurs nous indiquent que les interactions sont faibles au niveau des atomes C(3) et C(2); par contre, pour les autres atomes du cycle quinonique, les interactions sont fortes. Ce type de superposition se retrouve dans le complexe entre l'hexaméthylbenzène et le chloranil: la disposition relative des deux cycles est la même (Harding & Wallwork, 1955).

La Fig. 5 montre la projection d'une molécule de CL 23 NQ sur le plan du cycle phényle d'une autre molécule de CL 23 NQ. Celles-ci, reliées par un centre de symétrie, sont parallèles. L'arrangement correspond

au meilleur recouvrement entre partie donneur et partie accepteur des molécules, compatible avec le principe de l'empilement compact. Il diffère de celui présenté par la naphthoquinone-1,4 où chaque groupement carbonyle

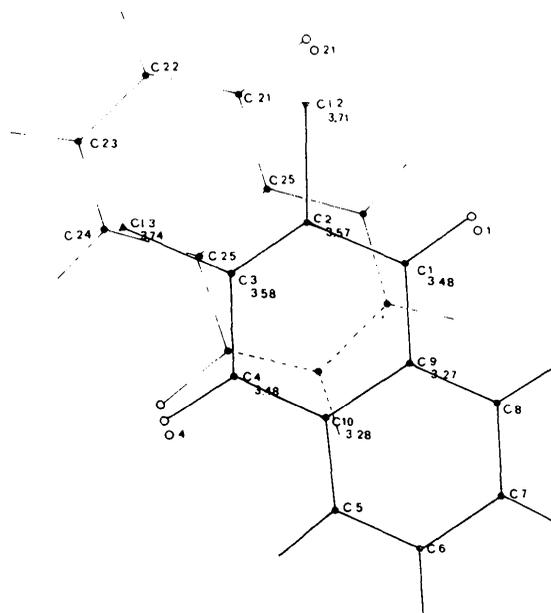


Fig. 4. Projection de la molécule de CL 23 NQ sur le plan de α N. Les distances des atomes de CL 23 NQ au plan de α N sont données.

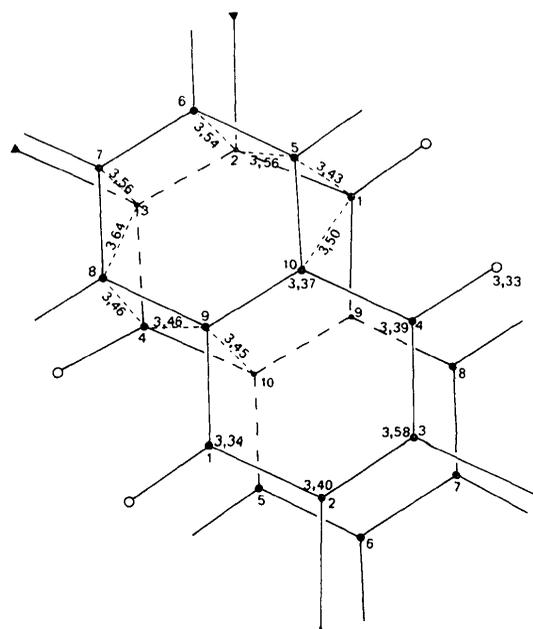


Fig. 5. Projection de la molécule de CL 23 NQ sur le plan du cycle phényle de son homologue par centre de symétrie. Les distances entre atomes sont données ainsi que les distances des atomes au plan de projection.

est superposé à un cycle phényle; en revanche il est analogue à celui observé dans les naphtoquinones β substituées (Gaultier, Hauw & Breton-Lacombe, 1969). Cette remarque confirme donc que le mode de recouvrement est fonction de la présence de substituants en position 2 ou 3. La distance de 3,38 Å entre plan moyen du cycle phényle montre que l'interaction entre nappe π n'est pas négligeable. On remarque toutefois la tendance de l'enchaînement Cl(2)—C(2)—C(3)—Cl(3) à s'écarter de la molécule superposée pour réaliser une distance voisine de 3,50 Å au niveau de la liaison double C(2)—C(3).

(ii) *Direction c.* Les molécules de Cl 23 NQ homologues par le plan de glissement sont associées par p.b.c. Cl...O dont le vecteur moyen est la direction c. La distance qui sépare un atome de chlore et un atome d'oxygène est particulièrement courte: 2,95 Å; c'est l'une des plus courtes examinées jusqu'ici (Schvoerer, Gaultier & Hauw, 1973). L'angle C(2)—Cl(2)...O(4, II) est égal à 164° et l'angle Cl...O(4, II)...C(4, II) est égal à 135,5°.

La liaison halogène-carbonyle a été analysée en détail et est bien connue actuellement (Schvoerer, 1975), c'est une liaison du type dipole-dipole induit à faible caractère transfert de charge. Il est probable que les interactions au niveau des nappes π ont tendance à accroître l'électronégativité du chlore vis à vis de l'oxygène activant de façon spectaculaire la liaison Cl...O.

Les molécules d' α N et de Cl 23 NQ sont liées par liaison hydrogène. La longueur est 2,95 Å ce qui correspondrait à une liaison relativement faible. Il ne

faut pas oublier que les résultats concernant l'oxygène de la molécule d' α N sont faussés par le désordre de position, l'existence de deux sites équivalents entraînant l'existence de deux liaisons. En fait, la liaison qui existe réellement doit être plus forte que celle observée.

(iii) *Direction a.* Suivant cette direction, la cohésion est assurée par forces de van der Waals classiques. On peut noter l'interaction Cl(3, I)—O(1, I + a) caractérisée par la distance 3,28 Å et l'angle C(3, I)—Cl(3, I)...O(1, I + a) de 135°.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 system. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed. Utrecht: Oosthoek.
- BRETON-LACOMBE, M. (1977). *Acta Cryst.* A paraître.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 504–508.
- GAULTIER, J. (1966). Thèse, Bordeaux.
- GAULTIER, J. & HAUW, C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1016–1024.
- GAULTIER, J., HAUW, C. & BRETON-LACOMBE, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 231–237.
- HARDING, T. T. & WALLWORK, S. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 787–794.
- SCHVOERER, M. (1975). Thèse, Bordeaux.
- SCHVOERER, M., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1973). 1er Congr. eur. Cristallogr. (Bordeaux).
- THOZET, A. & GAULTIER, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1052–1057.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1063–1066

Deux Déterminations Indépendantes de la Structure Cristalline de l' α -D-Talopyrannose

PAR JACQUELINE OHANESSIAN ET DANIELLE AVENEL

UER de Médecine et Biologie Humaine (Université Paris XIII), 74 rue Marcel Cachin, 93000 Bobigny, France

ET JAN A. KANTERS ET DICK SMITS

Structural Chemistry Group, Rijksuniversiteit Utrecht, Padualaan 8, Utrecht, Pays-Bas

(Reçu le 6 juillet 1976, accepté le 21 septembre 1976)

α -D-Talose crystallizes in space group $P2_12_12_1$ with $a = 7.633(1)$, $b = 8.082(1)$, $c = 12.104(2)$ Å and $Z = 4$. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares calculations with Mo $K\alpha$ data to a final R value of 0.05 for 2191 reflexions. The pyranose ring is in the C_1 chair conformation and the primary hydroxyl group in the *trans-gauche* conformation. One intramolecular hydrogen bond is found between O(2)—H and O(4)—H. The detailed stereochemistry is compared with those of α - and β -D-galactose and α -D-mannose.

Introduction

L' α -D-talose dont nous avons étudié la structure cristalline, constitue une suite logique aux recherches

entreprises au laboratoire. En effet, ce monosaccharide est à rapprocher, d'une part, de l' α -D-mannose (Longchambon, Avenel & Neuman, 1976) et, d'autre part, des anomères α et β du D-galactose