

est superposé à un cycle phényle; en revanche il est analogue à celui observé dans les naphtoquinones  $\beta$  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  $\pi$  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  $\pi$  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' $\alpha$ 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' $\alpha$ 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' $\alpha$ -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)

$\alpha$ -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  $\alpha$ - and  $\beta$ -D-galactose and  $\alpha$ -D-mannose.

### Introduction

L' $\alpha$ -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' $\alpha$ -D-mannose (Longchambon, Avenel & Neuman, 1976) et, d'autre part, des anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du D-galactose

(Ohanessian & Gillier-Pandraud, 1976; Longchambon, Ohanessian, Avenel & Neuman, 1975): dans le talose, les groupements hydroxyle O(2)—H et O(4)—H occupent une position axiale sur le cycle pyranique.

Dans ce mémoire, les résultats structuraux et conformationnels obtenus pour ce composé biochimique seront comparés à ceux relatifs aux trois monosaccharides,  $\alpha$ -D-mannose,  $\alpha$ - et  $\beta$ -D-galactose.

### Données cristallographiques

Du produit commercial (Fluka, Schweiz), de texture microcristallisée, nous avons prélevé des cristaux prismatiques d' $\alpha$ -D-talose. Les paramètres de la maille orthorhombique, de groupe spatial  $P2_12_12_1$ , ont été affinés par moindres carrés (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Toutes les données cristallographiques sont consignées dans le Tableau 1.

Parmi les 2605 réflexions indépendantes, enregistrées sur diffractomètre automatique avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène, 2191 ont été retenues pour l'affinement des paramètres structuraux [ $F_o > 2\sigma(F_o)$ ]. Par l'exploitation du programme *MULTAN* (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970,

1971), la structure a été résolue et l'utilisation de l'ensemble de programmes X-RAY (Stewart *et al.*, 1972) a conduit à un  $R$  final pondéré de 0,051.

Les Tableaux 2 et 3 regroupent les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique associés aux atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène d'une même molécule. La Fig. 1 correspond à une représentation de celle-ci (*ORTEP*: Johnson, 1965). Les

Tableau 3. Coordonnées réduites des atomes d'hydrogène

Les écarts-type sont donnés entre parenthèses. Le paramètre  $U$  d'agitation thermique isotrope de ces atomes a été maintenu constant et égal à 0,050 Å<sup>2</sup>.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
HC(1)	−0,104 (4)	0,402 (3)	0,006 (2)
HC(2)	−0,167 (4)	0,520 (4)	0,188 (2)
HC(3)	−0,120 (4)	0,278 (4)	0,290 (2)
HC(4)	−0,291 (4)	0,055 (4)	0,284 (2)
HC(5)	−0,054 (4)	0,053 (4)	0,165 (2)
H1C(6)	−0,319 (4)	−0,085 (4)	0,034 (2)
H2C(6)	−0,238 (4)	−0,174 (3)	0,146 (2)
HO(1)	0,132 (4)	0,327 (3)	0,063 (2)
HO(2)	−0,446 (4)	0,374 (4)	0,123 (2)
HO(3)	−0,362 (4)	0,303 (3)	0,397 (2)
HO(4)	−0,519 (4)	0,057 (4)	0,185 (2)
HO(6)	−0,008 (4)	−0,092 (3)	−0,010 (2)

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule brute	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Masse moléculaire	180
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe spatial	$P2_12_12_1$
<i>a</i>	7,633 (1) Å
<i>b</i>	8,082 (1)
<i>c</i>	12,104 (2)
<i>V</i>	746,69 Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Densité théorique	1,602 g cm <sup>−3</sup>

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et écarts-type correspondants

C(1)—C(2)	1,527 (2)	C(1)—O(5)	1,435 (2)
C(2)—C(3)	1,523 (2)	C(2)—O(2)	1,427 (2)
C(3)—C(4)	1,530 (2)	C(3)—O(3)	1,420 (2)
C(4)—C(5)	1,531 (2)	C(4)—O(4)	1,423 (2)
C(5)—C(6)	1,518 (2)	C(5)—O(5)	1,445 (1)
C(1)—O(1)	1,400 (2)	C(6)—O(6)	1,432 (2)
Distance moyenne C—H	0,96		
Distance moyenne O—H	0,84		

Tableau 2. Coordonnées réduites et paramètres d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ ) des atomes de carbone et d'oxygène

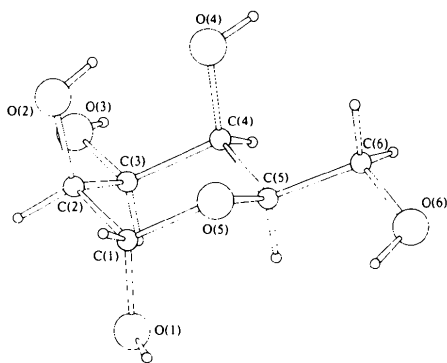
Entre parenthèses est donné l'écart-type de chaque quantité ramené à l'ordre de grandeur de la dernière décimale fournie.

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{23}$	$U_{13}$
C(1)	−0,0965 (2)	0,3442 (2)	0,0756 (1)	233 (5)	220 (5)	207 (4)	−45 (4)	−18 (4)	45 (4)
C(2)	−0,2168 (2)	0,4169 (1)	0,1640 (1)	217 (5)	184 (4)	188 (4)	−5 (4)	−5 (3)	5 (4)
C(3)	−0,2304 (2)	0,2971 (1)	0,2607 (1)	208 (4)	197 (4)	159 (4)	31 (4)	−11 (3)	−1 (4)
C(4)	−0,2940 (2)	0,1276 (1)	0,2210 (1)	222 (5)	174 (4)	191 (4)	12 (4)	21 (3)	−0 (3)
C(5)	−0,1649 (2)	0,0664 (1)	0,1332 (1)	215 (4)	184 (4)	201 (4)	16 (4)	−21 (3)	−15 (4)
C(6)	−0,2151 (2)	−0,0995 (1)	0,0837 (1)	290 (6)	174 (4)	300 (5)	−15 (4)	−35 (4)	7 (5)
O(1)	0,0737 (1)	0,3392 (2)	0,1184 (1)	196 (4)	423 (6)	334 (5)	−76 (4)	−104 (5)	65 (4)
O(2)	−0,3836 (1)	0,4533 (1)	0,1166 (1)	252 (4)	234 (4)	280 (4)	32 (3)	61 (3)	−37 (3)
O(3)	−0,3415 (2)	0,3697 (1)	0,3414 (1)	367 (5)	245 (4)	199 (3)	107 (4)	27 (3)	80 (4)
O(4)	−0,4653 (1)	0,1465 (1)	0,1762 (1)	197 (4)	236 (4)	347 (5)	−55 (3)	59 (4)	−26 (3)
O(5)	−0,1566 (1)	0,1832 (1)	0,0430 (1)	242 (4)	199 (3)	179 (3)	−24 (3)	−17 (3)	−0 (3)
O(6)	−0,0771 (2)	−0,1704 (1)	0,0190 (1)	373 (5)	216 (4)	289 (4)	11 (4)	−58 (3)	47 (4)

Tableau 5. Angles de valence (°) et écarts-type correspondants

O(5)—C(1)—C(2)	110,4 (1)	C(3)—C(4)—C(5)	107,7 (1)
O(5)—C(1)—O(1)	111,9 (1)	C(3)—C(4)—O(4)	108,4 (1)
O(1)—C(1)—C(2)	108,0 (1)	O(4)—C(4)—C(5)	111,2 (1)
C(1)—C(2)—C(3)	109,6 (1)	C(4)—C(5)—O(5)	110,0 (1)
C(1)—C(2)—O(2)	109,5 (1)	C(4)—C(5)—C(6)	113,4 (1)
O(2)—C(2)—C(3)	112,3 (1)	O(5)—C(5)—C(6)	106,9 (1)
C(2)—C(3)—C(4)	110,4 (1)	C(5)—O(5)—C(1)	113,5 (1)
C(2)—C(3)—O(3)	107,9 (1)	C(5)—C(6)—O(6)	112,5 (1)
O(3)—C(3)—C(4)	113,4 (1)		

Fig. 1. Molécule d' $\alpha$ -D-talose.

distances interatomiques, les angles de valence et les écarts-type sur ces différentes valeurs sont données dans les Tableaux 4 et 5.\*

### Description et discussion de la structure

#### Distances interatomiques et angles de valence

La valeur moyenne des liaisons C—C du talose (1,526 Å) est en bon accord avec celle publiée par Arnott & Scott (1972) (1,523 Å) et celle que nous avons calculée à partir de 54 résidus glucosyl, galactosyl et mannosyl (1,521 Å). En ce qui concerne les liaisons C—O extracycliques, C(2)—O(2), C(3)—O(3), C(4)—O(4) et C(6)—O(6), la valeur moyenne de 1,425 Å se retrouve pour tous les pyranosides considérés par Arnott *et al.*, et nous-mêmes: 1,426 Å.

Le raccourcissement de la liaison axiale extracyclique C(1)—O(1) (1,400 Å) par rapport aux liaisons précédentes est dû à l'effet anomérique. Cette valeur est comparable à la moyenne de 1,407 Å prise sur 36 dérivés  $\alpha$ -pyranosyl. Au niveau des liaisons cycliques

C(5)—O(5) et C(1)—O(5), le talose rejoint 73% des pyranosides pour lesquels C(5)—O(5) est systématiquement supérieur à C(1)—O(5).

La moyenne des angles valencielles intracycliques de sommet C (109,6°) respecte bien, d'une part, l'état d'hybridation  $sp^3$  des carbones et d'autre part, la moyenne que nous avons calculée (110,1°).

La valeur (113,5°) relative à l'angle de sommet O(5) est conforme à celle des  $\alpha$ -glycopyranosides (114,0°). Pour les oligosaccharides de type  $\alpha$ , l'angle O(5)—C(1)—O(1) est supérieur à l'angle O(1)—C(1)—C(2) (110,8 et 108,3°, moyenne évaluée sur 32 dérivés), fait que l'on retrouve pour l' $\alpha$ -D-talose (111,9 et 108,0°). Les deux angles extracycliques C(4)—C(5)—C(6) et O(5)—C(5)—C(6) diffèrent l'une de l'autre de 6,5°. Pour ces angles, le même écart peut être noté entre les valeurs moyennes calculées à partir de 53 résidus (113,1 et 106,5°).

#### Angles dièdres de conformation

Les angles dièdres intra- et extracycliques sont rassemblés dans le Tableau 6.

Le cycle pyranique de l' $\alpha$ -D-talose adopte la conformation  ${}^4C_1$ , conformation rencontrée pour tous les D-pyranoses étudiés. Les angles dièdres intracycliques varient entre 55,2 et 61,3°. Leur valeur moyenne (58,0°) est semblable à celles des anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du D-galactose (57,8°), mais supérieure à celles des deux molécules d' $\alpha$ -D-mannose (53,3 et 55,2°): le cycle pyranique de l' $\alpha$ -D-talose et des anomères du D-galactose, en conformation chaise (angles dièdres 60,0° pour la conformation idéale), est moins aplati que celui de l' $\alpha$ -D-mannose.

La conformation relative à la liaison C(5)—C(6) est *trans* par rapport à la liaison C(4)—C(5) et *gauche* par rapport à la liaison C(5)—O(5) (conformation *tg*). Au

Tableau 6. Angles dièdres de conformation intracycliques et extracycliques (°)

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.

#### Intracycliques

O(5)—C(1)—C(2)—C(3)	55,2	C(3)—C(4)—C(5)—O(5)	-58,8
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	-56,2	C(4)—C(5)—O(5)—C(1)	61,3
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	57,7	C(5)—O(5)—C(1)—C(2)	-58,9

#### Extracycliques

O(1)—C(1)—C(2)—O(2)	169,0	O(4)—C(4)—C(5)—O(5)	59,8
O(1)—C(1)—C(2)—C(3)	-67,5	O(4)—C(4)—C(5)—C(6)	-59,8
O(2)—C(2)—C(3)—O(3)	-58,7	C(6)—C(5)—O(5)—C(1)	-175,3
O(2)—C(2)—C(3)—C(4)	65,7	C(5)—O(5)—C(1)—O(1)	61,4
O(3)—C(3)—C(4)—O(4)	58,4	O(5)—C(5)—C(6)—O(6)	70,5
O(3)—C(3)—C(4)—C(5)	178,8	C(4)—C(5)—C(6)—O(6)	-168,2

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32174: 24 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.

niveau des 15 résidus galactosyl publiés, cette dernière est la plus fréquente: 67% ( $\beta$ -D-galactose: Longchambon *et al.*, 1975). 20% adoptent la conformation *gt* ( $\alpha$ -D-galactose: Ohanessian *et al.*, 1976) et 13% la conformation *gg* (*N*-acétyl- $\alpha$ -D-galactosamine: Neuman, Gillier-Pandraud, Longchambon & Rabinovich, 1975).

En ce qui concerne ces trois possibilités de conformation, nous pourrions rapprocher les dérivés glucosyl et mannosyl puisque la configuration du carbone C(4) est la même. En fait, parmi cinq résidus mannosyl connus, quatre adoptent la conformation *gg* et un la conformation *tg* (l'une des deux molécules indépendantes de l' $\alpha$ -D-mannose: Longchambon *et al.*, 1976), tandis qu'à partir de 44 glucopyranosyls étudiés, nous avons relevé 51% de conformation *gg* 48% de *tg* et 1% de *gt*.

Tableau 7. *Liaisons hydrogène auxquelles participe la molécule dont les coordonnées atomiques sont données dans les Tableaux 2 et 3*

O(1)—HO(1)···O(5)	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -z$	2,844 (2) Å	2,06 (3) Å
O(2)—HO(2)···O(4)	$x, y, z$	2,657 (2)	1,95 (3)
O(2)···HO(6)—O(6)	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -z$		
O(3)—HO(3)···O(6)	$\frac{1}{2} - x, -y, z + \frac{1}{2}$	2,757 (2)	1,89 (3)
O(3)···HO(4)—O(4)	$1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$		
O(4)—HO(4)···O(3)	$1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$	2,688 (2)	1,88 (3)
O(4)···HO(2)—O(2)	$x, y, z$		
O(5)···HO(1)—O(1)	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -z$		
O(6)—HO(6)···O(2)	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -z$	2,820 (2)	1,96 (3)
O(6)···HO(3)—O(3)	$\frac{1}{2} - x, -y, z - \frac{1}{2}$		

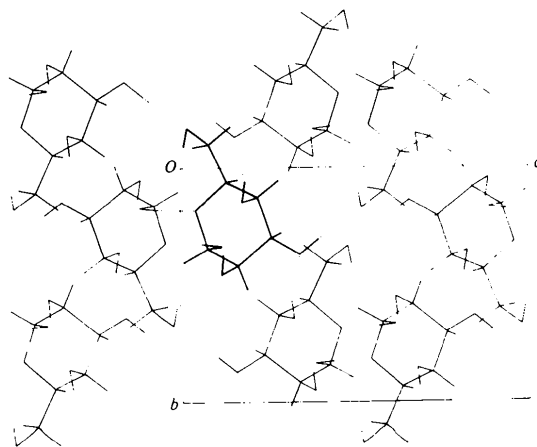


Fig. 2. Structure de l' $\alpha$ -D-talose vue parallèlement à a.

### Liaisons hydrogène

Le Tableau 7 et la Fig. 2 présentent le réseau de liaisons hydrogène auquel participe une molécule d' $\alpha$ -D-talose.

Chaque molécule s'associe à six autres voisines par l'intermédiaire de huit ponts hydrogène. L'oxygène cyclique y contribue en tant qu'accepteur et le groupement hydroxyle O(1)—H ne participe qu'à une seule liaison hydrogène en tant que donneur. L'orientation axiale des substituants O(2)—H et O(4)—H sur les carbones C(2) et C(4) en position  $\beta$  l'un par rapport à l'autre, permet l'établissement d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre ces deux groupes hydroxyle. O(2)—H intervient comme donneur dans cette chélation à cycle hexagonal. Celle-ci est interdite par la position équatoriale de C(2)—O(2) dans les molécules d' $\alpha$ - et de  $\beta$ -D-galactose ou de C(4)—O(4) dans la molécule d' $\alpha$ -D-mannose. Par contre, la conformation *gg* relative à la liaison C(5)—C(6) dans la molécule de *N*-acétyl- $\alpha$ -D-galactosamine (Neuman *et al.*, 1975) conduit à une chélation à cycle hexagonal semblable à celle de l' $\alpha$ -D-talose. Il est à remarquer que de telles chélations dont l'hydrogène n'est pas impliqué dans une seconde interaction de type intermoléculaire (liaison hydrogène bifide) se présentent en nombre très limité.

### Références

- ARNOTT, S. & SCOTT, W. E. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 324–335.
- 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.* A24, 91–96.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- LONGCHAMBON, F., AVENEL, D. & NEUMAN, A. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1822–1826.
- LONGCHAMBON, F., OHANESSIAN, J., AVENEL, D. & NEUMAN, A. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2623–2627.
- NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H., LONGCHAMBON, F. & RABINOVICH, D. (1975). *Acta Cryst.* B31, 474–477.
- OHANESSIAN, J. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2810–2813.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The X-RAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland.