

Si toutes ces valeurs sont comparées à 2,44 et 2,51 Å qui sont les distances As—As de l'arsenic à l'état vapeur As₄ et de l'arsenic à l'état solide (variété rhomboédrique, semi-métallique) on peut avancer, notamment pour MgAs₄, que les liaisons As—As ont un caractère covalent marqué. Ceci s'accorde avec la valeur 1,21 Å que Pauling (1960) attribue au rayon atomique covalent (liaison simple) de l'arsenic et explique la résistivité électrique élevée (Gérardin, Zanne, Courtois & Aubry, 1976) de MgAs₄ comparée à celle de As semi-métal.

Références

- BRICE, J. F., COURTOIS, A., PROTAS, J. & AUBRY, J. (1976). *J. Solid State Chem.* **17**, 393–397.
BRICE, J. F., GÉRARDIN, R., ZANNE, M., GLEITZER, C. & AUBRY, J. (1975). *Mater. Res. Bull.* **10**, 1237–1242.

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
CROMER, D. T. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 36–41.
DAHLMANN, W. & VON SCHNERING, H. G. (1973). *Naturwissenschaften*, **60**, 518.
EL MASLOUT, A., ZANNE, M., JEANNOT, F. & GLEITZER, C. (1975). *J. Solid State Chem.* **14**, 85–90.
GÉRARDIN, R. & AUBRY, J. (1976). *J. Solid State Chem.* **17**, 239–244.
GÉRARDIN, R., ZANNE, M., COURTOIS, A. & AUBRY, J. (1976). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **283**, 135–138.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Birmingham: Kynoch Press.
PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3^{ème} édition. Ithaca: Cornell Univ. Press.
SCHNERING, H. G. VON & MENGE, G. (1976). *Z. anorg. allgem. Chem.* **422**, 219–225.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2094–2097

Structure Cristalline de l' α -DL-Fucopyrannose

PAR FRANÇOIS LONGCHAMBON ET HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD

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

ET PIERRE BECKER

Centre de Mécanique ondulatoire du CNRS, 23 rue du Maroc, 75019 Paris, France

(Reçu le 8 décembre 1976, accepté le 21 décembre 1976)

DL-Fucose crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 7.652(4)$, $b = 4.762(1)$, $c = 20.432(6)$ Å, $\beta = 105.50(6)^\circ$. The molecules are in the α -pyranic form. The three-dimensional structure obtained by direct methods was refined by least squares to $R = 0.045$. Bond distances, bond angles and hydrogen bonds are in good agreement with other similar determinations.

Introduction

Parmi les monosaccharides naturels, le galactose, le fucose, la *N*-acétyl-galactosamine jouent, entre autres, un rôle prépondérant dans la constitution des déterminants antigéniques des groupes sanguins H, A et B, aussi avons-nous élucidé les structures cristallines de la *N*-acétyl- α -D-galactosamine (Neuman, Gillier-Pandraud & Longchambon, 1973; Neuman, Gillier-Pandraud, Longchambon & Rabinovich, 1975), de l' α -D-galactose (Ohanessian & Gillier-Pandraud, 1976), du β -D-galactose et de l' α -L-fucose (Longchambon, Ohanessian, Avenel & Neuman, 1975). En raison de la mosaïcité des cristaux de ce dernier composé, la largeur des pics était telle que leur résolution devenait très mauvaise. Compte tenu du rôle biologique important qu'on attribue au fucose, il était indiqué d'entreprendre une nouvelle étude structurale dans de meilleures con-

ditions, en prenant comme point de départ des cristaux centrosymétriques de DL-fucose que nous avons préparés.

Description de la structure

Les monocristaux obtenus sont en forme de plaquettes allongées rectangulaires et particulièrement transparentes; leur étude sur goniomètre de Weissenberg puis sur diffractomètre automatique a fourni les informations cristallographiques présentées dans le Tableau 1.

Les mesures d'intensités diffractées pour le rayonnement $Mo K\alpha$, effectuées pour deux quadrants symétriques de l'espace réciproque, ont permis la constitution d'un ensemble de 1583 réflexions indépendantes. 126

Tableau 1. *Données cristallographiques*

α -DL-Fucose, C ₆ H ₁₂ O ₅	Masse moléculaire $M_r = 164$
Monoclinique	Groupe spatial $P2_1/c$
$a = 7,652 (4) \text{ \AA}$	$Z = 4$
$b = 4,762 (1)$	$V = 717,44 \text{ \AA}^3$
$c = 20,432 (6)$	$D_x = 1,518 \text{ g cm}^{-3}$
$\beta = 105,50 (6)^\circ$	

facteurs de structure normalisés ont été sélectionnés pour le programme *MULTAN* (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970, 1971) dont l'exploitation a conduit à la localisation des 11 atomes de carbone et d'oxygène. L'ensemble de programmes X-RAY (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) a fait apparaître les 12 atomes d'hydrogène. Après affinement sur F , le facteur $R(F)$ final est de 0,045. La molécule d' α -L-fucose est représentée sur la Fig. 1, obtenue d'après le programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Les coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène sont données dans le Tableau 2,* les coordonnées des atomes d'hydrogène dans le Tableau 3, les distances interatomiques, les angles de valence et les angles dièdres dans les Tableaux 4, 5 et 6.

Comparaison de cette structure à celles de composés analogues

La géométrie de l' α -DL-fucose sera comparée chaque fois que possible à celles de l' α -L-fucose (α -L-Fuc) et du β -D-galactose (β -Gal) (Longchambon *et al.*, 1975), à celle de l' α -D-galactose (α -Gal) (Ohanessian & Gillier-Pandraud, 1976), à celles de dérivés du galactose et d'oligosaccharides à cycle pyranique en général (Arnott & Scott, 1972).

Les distances interatomiques

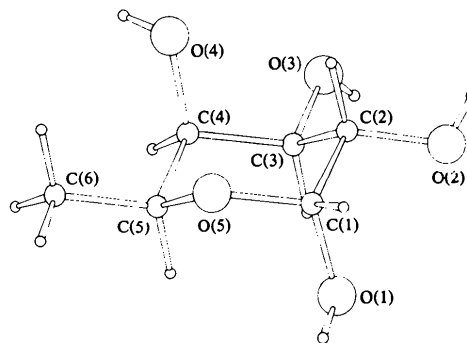
Entre atomes de carbone, la longueur moyenne des liaisons est de 1,520 Å, valeur à rapprocher de 1,523 pour α -L-Fuc, 1,524 pour β -Gal, 1,519 pour α -Gal, 1,519 pour les dérivés du galactose et 1,521 Å pour les oligosaccharides.

Entre atomes de carbone et d'oxygène non concernés par l'effet anomère, la distance moyenne 1,436 Å, identique pour l' α -DL-fucose et α -L-Fuc, est à comparer à 1,426 pour β -Gal, 1,435 pour α -Gal, 1,428 pour les dérivés du galactose et 1,425 Å pour les oligosaccharides.

Les angles de valence

La valeur moyenne des angles du cycle pyranique autres que celui de sommet O(5) est de 109,6°, les

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32393: 52 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. Molécule d' α -L-fucose.Tableau 2. *Coordonnées réduites ($\times 10^4$) des atomes de carbone et d'oxygène*

	x	y	z
C(1)	5198 (3)	7470 (5)	1650 (1)
C(2)	4790 (2)	8247 (5)	901 (1)
C(3)	3052 (3)	6812 (5)	507 (1)
C(4)	1499 (3)	7644 (5)	800 (1)
C(5)	1997 (3)	6861 (5)	1551 (1)
C(6)	598 (4)	7823 (8)	1901 (1)
O(1)	5594 (2)	4611 (4)	1716,6 (9)
O(2)	6283 (2)	7426 (4)	643,8 (8)
O(3)	2608 (2)	7567 (3)	-203,6 (7)
O(4)	1196 (2)	10596 (3)	702,3 (8)
O(5)	3688 (2)	8204 (3)	1904,4 (7)

Tableau 3. *Coordonnées réduites des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$)*

	x	y	z
HC(1)	644 (3)	829 (6)	203 (1)
HC(2)	460 (3)	43 (6)	89 (1)
HC(3)	324 (3)	469 (6)	54 (1)
HC(4)	34 (3)	647 (6)	54 (1)
HC(5)	215 (3)	469 (6)	157 (1)
HC(6)	-60 (3)	684 (6)	167 (1)
H'C(6)	105 (3)	737 (6)	240 (1)
H''C(6)	42 (4)	988 (6)	187 (1)
HO(1)	600 (3)	422 (6)	218 (1)
HO(2)	661 (4)	870 (6)	48 (1)
HO(3)	290 (4)	658 (6)	-36 (1)
HO(4)	18 (4)	1094 (6)	60 (1)

Tableau 4. *Distances interatomiques (Å)*

C(1)—C(2)	1,524 (3)	C(1)—O(1)	1,394 (3)
C(2)—C(3)	1,520 (3)	C(1)—O(5)	1,431 (3)
C(3)—C(4)	1,519 (3)	C(2)—O(2)	1,433 (3)
C(4)—C(5)	1,526 (3)	C(3)—O(3)	1,444 (2)
C(5)—C(6)	1,510 (4)	C(4)—O(4)	1,430 (3)
		C(5)—O(5)	1,451 (2)

Distance moyenne C—H 1,04
Distance moyenne O—H 0,77

Tableau 5. Angles de valence ($^{\circ}$)

O(5)—C(1)—C(2)	109,7 (1)	O(3)—C(3)—C(4)	109,4 (1)
O(5)—C(1)—O(1)	112,3 (2)	C(3)—C(4)—C(5)	108,7 (1)
C(2)—C(1)—O(1)	108,4 (2)	C(3)—C(4)—O(4)	108,5 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	109,8 (2)	O(4)—C(4)—C(5)	111,6 (2)
C(1)—C(2)—O(2)	109,4 (1)	C(4)—C(5)—O(5)	110,1 (2)
O(2)—C(2)—C(3)	110,7 (2)	C(4)—C(5)—C(6)	112,6 (2)
C(2)—C(3)—C(4)	109,8 (2)	C(6)—C(5)—O(5)	106,3 (2)
C(2)—C(3)—O(3)	111,0 (2)	C(1)—O(5)—C(5)	114,2 (2)

Tableau 6. Angles dièdres ($^{\circ}$) 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 éclipse 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)	-56,54
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	+57,51
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	-57,39
C(3)—C(4)—C(5)—O(5)	+56,86
C(4)—C(5)—O(5)—C(1)	-59,29
C(5)—O(5)—C(1)—C(2)	+58,58

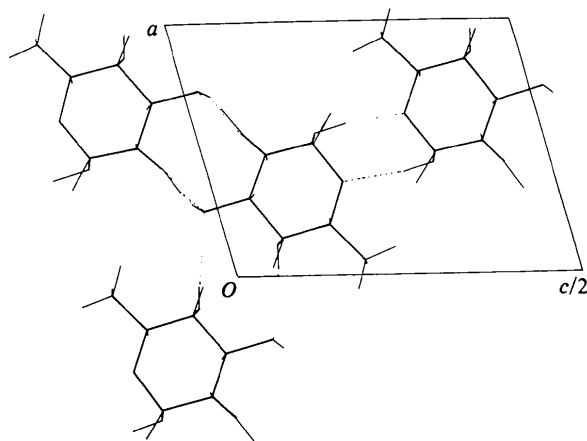
Extracycliques

O(1)—C(1)—C(2)—O(2)	-55,30
O(1)—C(1)—C(2)—C(3)	+66,35
O(2)—C(2)—C(3)—O(3)	-60,55
O(2)—C(2)—C(3)—C(4)	-181,63
O(3)—C(3)—C(4)—O(4)	-57,91
O(3)—C(3)—C(4)—C(5)	-179,41
O(4)—C(4)—C(5)—C(6)	+57,76
O(4)—C(4)—C(5)—O(5)	-62,71
C(5)—O(5)—C(1)—O(1)	-62,01
C(6)—C(5)—O(5)—C(1)	-181,56

Tableau 7. Distances interatomiques (\AA) dans la région du carbone anomérique

	C(5)—O(5)	O(5)—C(1)	C(1)—O(1)
α -DL-Fucose	1,451 (2)	1,431 (3)	1,394 (3)
α -L-Fuc	1,480 (9)	1,411 (8)	1,381 (9)
α -D-Gal	1,431 (8)	1,445 (7)	1,409 (7)
α -Pyranoses	1,444	1,421	1,417
[valeurs théoriques de Jeffrey <i>et al.</i> (1974)]			

écarts n'excédant pas $0,9^{\circ}$; cette valeur est comparable à la valeur théorique de $109^{\circ}28'$ pour l'état d'hybridation sp^3 du carbone et aux moyennes de $110,1^{\circ}$ pour α -L-Fuc, $109,6^{\circ}$ pour β -Gal, $110,1^{\circ}$ pour α -Gal et $110,3^{\circ}$ pour les dérivés du galactose.

Fig. 2. Structure de l' α -DL-fucose vue parallèlement à b .

Les angles C(4)—C(5)—C(6) et C(6)—C(5)—O(5), $112,6^{\circ}$ et $106,3^{\circ}$, présentent l'écart habituel de 5 à 9° que l'on rencontre dans les oligosaccharides. Cette déformation angulaire, $6,3^{\circ}$, permet au substituant porté par l'atome C(5) de s'éloigner du substituant porté par l'atome C(4) en direction de l'oxygène cyclique non porteur de substituant.

La région du carbone anomérique

Cette région qui comprend l'atome de carbone C(1) et les atomes d'oxygène O(1) extracyclique et O(5) intracyclique accuse un certain nombre de déformations géométriques systématiques en fonction des deux types d'anomères possibles, α ou β . Les comparaisons des distances interatomiques qui porteront sur la même anomérie, dans le cas présent α , sont résumées dans le Tableau 7. Elles font apparaître un bon accord avec les longueurs déduites par Jeffrey, Pople & Radom (1974) de calculs *ab initio* sur le méthoxyméthanol pris pour modèle théorique.

En ce qui concerne l'angle de sommet O(5), la valeur $114,2^{\circ}$, relativement importante, est en conformité avec des études récentes sur l'effet anomère (David, 1975) où il apparaît que cet angle prendrait une valeur intermédiaire entre celles théoriques des états d'hybridation sp^2 et sp^3 de O(5) pour les anomères α . De plus, pour ces mêmes composés, l'angle O(5)—C(1)—O(1) est toujours trouvé supérieur à l'angle O(1)—C(1)—C(2) (respectivement $112,3$ et $108,4^{\circ}$ pour l' α -DL-fucose).

Les angles dièdres

Le cycle pyranique adopte la conformation chaise la plus courante 1C_4 dans le cas de la molécule d' α -L-fucose présentée par la Fig. 1. Les angles dièdres intracycliques fluctuent entre $56,54^{\circ}$ et $59,29^{\circ}$ (moyenne $57,70^{\circ}$).

Le réseau des liaisons hydrogène

Le Tableau 8 et la Fig. 2 présentent le réseau des liaisons hydrogène qui relie une molécule à ses voisines. Chaque molécule est associée à quatre autres par l'intermédiaire de huit liaisons hydrogène. Parmi celles-ci, les atomes d'oxygène O(1) et O(4) interviennent une fois, l'atome O(2) deux fois, l'atome O(3) trois fois. Les liaisons entre atomes de carbone et d'oxygène correspondantes croissent en longueur dans cet ordre. L'atome O(5) accepte une liaison hydrogène. Cet ensemble de liaisons assure une bonne cohésion des molécules au sein du réseau cristallin.

Tableau 8. *Liaisons hydrogène* (Å)

O(1)–HO(1)···O(5)	1,89 (3)	2,804 (2)	$1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$
O(2)–HO(2)···O(3)	2,01 (3)	2,761 (2)	$1-x, 2-y, -z$
O(2)···HO(3)–O(3)	2,14 (3)	2,755 (2)	$1-x, 1-y, -z$
O(3)–HO(3)···O(2)			$1-x, 1-y, -z$
O(3)···HO(2)–O(2)			$1-x, 2-y, -z$
O(3)···HO(4)–O(4)	2,19 (3)	2,948 (2)	$-x, 2-y, -z$
O(4)–HO(4)···O(3)			$-x, 2-y, -z$
O(5)···HO(1)–O(1)			$1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$

Références

- ARNOTT, S. & SCOTT, W. E. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 324–335.
- DAVID, S. Journées des Glucides, Lyon, France.
- 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.
- JEFFREY, G. A., POPLE, J. A. & RADOM, L. (1974). *Carbohydr. Res.* **38**, 81–95.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LONGCHAMBON, F., OHANESSIAN, J., AVENEL, D. & NEUMAN, A. (1975). *Acta Cryst. B31*, 2623–2628.
- 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. 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 XRAY system — version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2097–2102

Stacking Patterns of Halogenated Purines: Crystal Structure of 8-Brominosine

BY HELENE STERNGLANZ, JOSEPH M. THOMAS* AND CHARLES E. BUGG

Institute of Dental Research and Department of Biochemistry, University of Alabama in Birmingham, University Station, Birmingham, Alabama 35294, USA

(Received 10 September 1976; accepted 18 December 1976)

$C_{10}H_{11}N_4O_5Br$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 39.184$ (2), $b = 7.9873$ (2), $c = 7.6271$ (3) Å, $Z = 8$, $M_r = 347.14$, $D_c = 1.931$, $D_m = 1.94$ g cm $^{-3}$, $\mu = 55.4$ cm $^{-1}$. The structure was solved by use of 2321 independent reflections measured on an automated diffractometer, and was refined by least squares to $R = 0.034$. The crystallographically independent purine moieties are stacked in a pattern that is mainly characterized by Br–purine contacts.

Introduction

Recent analyses of the base-stacking patterns in crystals of halogenated purines and pyrimidines have suggested that these systems generally display stacking patterns that involve intimate halogen–base interactions.

These results have led to suggestions that similar stacking interactions may partially account for the unusual physical (Katritzky & Waring, 1962; Berens & Shugar, 1963) and biological (Brockman & Anderson, 1963) properties of polynucleotides that contain halogenated bases. We determined the crystal structure of 8-brominosine to obtain additional information about the base-stacking patterns of halogenated purines.

* Present address: Brandeis University, Laboratory of Structural Biology, Waltham, Massachusetts 02154, USA.