

Another interesting feature of the crystal structure is the spatial segregation of non-polar and polar groups. In fact, they form alternating layers perpendicular to the *c* axis, one layer made up of the phenyl and the pyrrolidine rings and the other consisting largely of peptide units and water molecules.

The authors thank the University Grants Commission, India, and the Indian National Science Academy for financial assistance.

References

- ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1974). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 1129–1133.
 BENEDETTI, E. (1977). *Peptides, Proceedings of the Fifth American Peptide Symposium*, edited by M. GOODMAN & J. MEINHOFER, pp. 257–273. New York: John Wiley.
 BHAT, T. N., SASISEKHARAN, V. & VIJAYAN, M. (1979). *Int. J. Pept. Protein Res.* **13**, 170–184.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142–146.

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 FAWCETT, J. K., CAMERMAN, N. & CAMERMAN, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 658–665.
 FINNEY, J. L. (1977). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B.* **278**, 3–32.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *Biochemistry*, **9**, 3471–3479.
 KARLE, I. L. (1974). *Biochemistry*, **13**, 2155–2162.
 KARLE, I. L. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5152–5157.
 KARTHA, G., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1861–1866.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 VIJAYAN, M. (1976). *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology, Proteins*, Vol. II, edited by G. D. FASMAN, pp. 742–759. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Co.
 YANG, C. H., BROWN, J. N. & KOPPLE, K. D. (1979). *Int. J. Pept. Protein Res.* **14**, 12–20.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 601–607

Structure de la *N*-Acétyl-lactosamine (Acétamido-2 Désoxy-2 *O*- β -D-Galactopyrannosyl-4 α -D-Glucopyrannose)

PAR FRANÇOIS LONGCHAMBON, JACQUELINE OHANESSIAN ET HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD

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

ET DANIELLE DUCHET, JEAN-CLAUDE JACQUINET ET PIERRE SINAÏ

Laboratoire de Biochimie Structurale, ERA 739, UER de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans CEDEX, France

(Reçu le 9 novembre 1979, accepté le 30 septembre 1980)

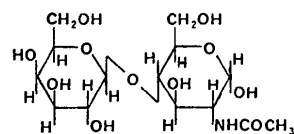
Abstract

N-Acetyllactosamine, $C_{14}H_{25}NO_{11} \cdot H_2O$, $M_r = 401$, crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with $a = 26.004$ (9), $b = 13.790$ (5), $c = 5.020$ (3) Å, $Z = 4$, $d_x = 1.479$ Mg m⁻³, $V = 1800$ Å³. The three-dimensional crystal structure obtained by direct methods was refined by least-squares calculations to a weighted *R* value of 0.079 for 1787 independent reflections. The galactosyl and the glucosyl units are in the ⁴C₁ chair conformation. Observed bond distances, bond angles and hydrogen bonds of the glucosyl, galactosyl and acetamide moieties are consistent with those of recent oligosaccharide structure deter-

minations. The intramolecular hydrogen bond, frequently observed for $\beta(1 \rightarrow 4)$ linkages between O(5) and O(3') oxygen atoms, is also present in *N*-acetyllactosamine crystals.

Introduction

La *N*-acétyl-lactosamine [β Gal(1 \rightarrow 4) α GlcNAc]



dont nous avons entrepris l'étude structurale et conformationnelle est un disaccharide de synthèse. Cette molécule est présente dans la partie glucidique de nombreuses glycoprotéines; en particulier elle est un élément des déterminants antigéniques de groupes sanguins humains A, B, H, de type 2 (Kabat, 1970). Son étude par diffraction des rayons X prolonge celles effectuées sur le β -D-galactose (Longchambon, Ohanesian, Avenel & Neuman, 1975) sur la *N*-acétyl- α -D-glucosamine (Mo & Jensen, 1975), constituants de base du disaccharide et sur le lactose et ses dérivés: α -lactose. \cdot H₂O (Fries, Rao & Sundaralingam, 1971), β -lactose (Hirotzu & Shimada, 1974), lactose.CaBr₂.7H₂O (Bugg, 1973), lactose.CaCl₂.7H₂O (Cook & Bugg, 1973).

Détermination expérimentale

La *N*-acétyl-lactosamine a été synthétisée dans le Laboratoire de Biochimie Structurale du Professeur Sinaÿ (Jacquinet & Sinaÿ, 1976; Jacquinet, Pougny, Duchet & Sinaÿ, 1977). La cristallisation de ce disaccharide s'est révélée particulièrement difficile. En effet, les cristaux obtenus par évaporation à température ambiante d'une solution dans un mélange constitué d'un tiers d'éthanol, de deux tiers de butanol et de quelques traces d'eau, sont en forme d'aiguilles prismatiques de très petite taille (1,2 × 0,08 × 0,06 mm). Les enregistrements sur goniomètre de Weissenberg ont permis une première détermination des paramètres de la maille cristalline. Il a été nécessaire de tester de nombreux cristaux pour pouvoir réaliser des mesures d'intensités diffractées suffisamment nombreuses et précises sur diffractomètre automatique à quatre cercles. Les paramètres ont également été redéterminés et affinés par moindres carrés (XRAY, Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972).

Parmi les 1945 réflexions indépendantes mesurées avec le rayonnement Cu K α , nous en avons considéré 1787 comme observées [$I \geq 2\sigma(I)$]. Le programme MULTAN 77 (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) dans lequel nous avons introduit 198 facteurs de structure normalisés ($E \geq 1,52$) soit 7,5 E par atome a permis de localiser les 26 atomes de carbone, d'azote et d'oxygène de la molécule de β Gal(1 \rightarrow 4) α GlcNAc. Un premier affinement sur les coordonnées atomiques utilisant le système XRAY (Stewart *et al.*, 1972) et une série de Fourier différence ont décelé l'existence d'une molécule d'eau. Un ensemble d'affinements suivis de séries de Fourier différences, a permis de positionner tous les atomes d'hydrogène. L'affinement des paramètres structuraux des atomes considérés comme ayant une agitation thermique anisotrope à l'exclusion des atomes d'hydrogène, a conduit à un indice résiduel $R(F) = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ final de 0,087 sans pondération et de 0,079

avec pondération pour $R(F)w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ avec $w = 1/\sigma^2(F_{rel})$.*

Le numérotage des atomes est donné sur la représentation ORTEP (Johnson, 1965) de la molécule (Fig. 1), les coordonnées atomiques sont énoncées dans

* 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 35748: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

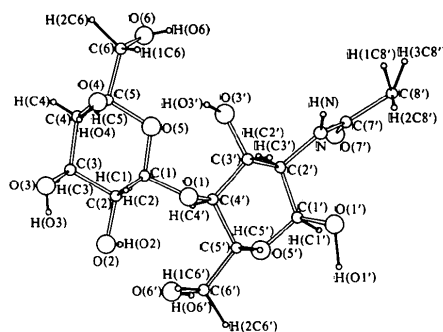


Fig. 1. Molécule de *N*-acétyl-lactosamine.

Tableau 1. Coordonnées réduites ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes individuels pour les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote

Entre parenthèses est donné l'écart-type de chaque quantité, ramené à l'ordre de grandeur de la dernière décimale fournie. $B_{eq} = \frac{1}{3}\pi^2(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
OE	8385 (4)	4381 (8)	-6618 (15)	8,1 (4)
C(1)	10942 (2)	1619 (5)	-2788 (13)	1,9 (1)
C(2)	10847 (2)	534 (5)	-2852 (13)	2,2 (1)
C(3)	10499 (3)	282 (5)	-5178 (15)	2,3 (1)
C(4)	10026 (2)	918 (5)	-5268 (14)	2,1 (1)
C(5)	10166 (3)	1975 (5)	-5075 (16)	2,5 (1)
C(6)	9716 (3)	2652 (5)	-4850 (17)	2,8 (1)
O(1)	11213 (2)	1847 (3)	-460 (9)	2,0 (1)
O(2)	11314 (2)	15 (3)	-3114 (11)	3,3 (2)
O(3)	10364 (2)	-720 (3)	-5033 (11)	3,0 (2)
O(4)	9678 (2)	683 (3)	-3143 (11)	3,0 (2)
O(5)	10476 (2)	2131 (3)	-2693 (10)	1,9 (1)
O(6)	9881 (2)	3628 (3)	-5024 (11)	3,5 (2)
C(1')	12154 (2)	4116 (5)	2119 (14)	2,2 (1)
C(2')	11643 (2)	4417 (5)	1007 (14)	2,2 (1)
C(3')	11273 (2)	3575 (5)	597 (15)	2,1 (1)
C(4')	11540 (2)	2695 (5)	-575 (14)	1,7 (1)
C(5')	12039 (3)	2462 (5)	903 (16)	2,3 (1)
C(6')	12344 (3)	1640 (6)	-247 (17)	3,1 (2)
C(7')	11560 (2)	6074 (5)	2730 (15)	2,2 (1)
C(8')	11340 (3)	6728 (5)	4892 (18)	2,7 (1)
N	11396 (2)	5165 (4)	2676 (13)	2,2 (1)
O(1')	12075 (2)	3928 (4)	4941 (10)	3,2 (2)
O(3')	10867 (2)	3921 (4)	-1098 (13)	3,6 (2)
O(5')	12356 (2)	3298 (3)	837 (9)	2,0 (1)
O(6')	12533 (2)	1841 (4)	-2899 (11)	3,2 (2)
O(7')	11886 (2)	6383 (3)	1171 (10)	2,7 (1)

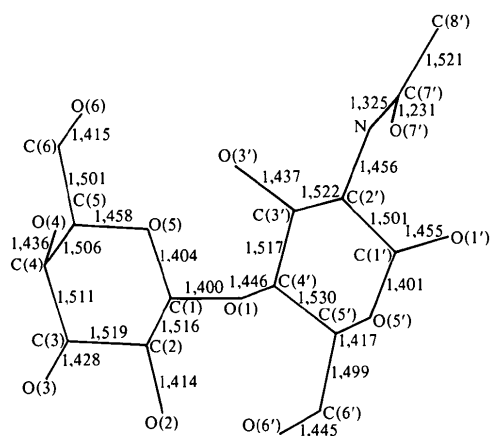


Fig. 2. Distances interatomiques (Å).

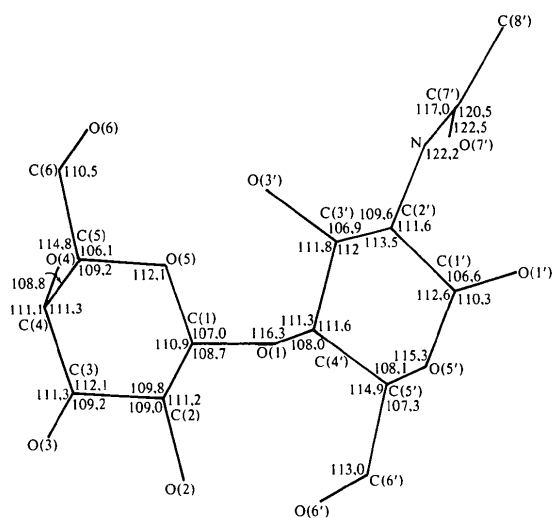


Fig. 3. Angles de valence (°).

les Tableaux 1 et 2, les distances interatomiques et les angles de valence sur les Figs. 2 et 3. Les écarts types moyens issus du programme XRAY, sont respectivement de 0,009 Å pour les liaisons C—C et C—N, de 0,008 Å pour les liaisons C—O et de 0,5° pour les angles relatifs aux atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, ainsi que pour les angles dièdres.

Description et discussion de la structure

Distances interatomiques et angles de valence

Seront considérés, d'une part les cycles galacto- et glucopyranniques et d'autre part le groupement acétamide.

Entre atomes de carbone, la longueur moyenne des liaisons est de 1,512 Å, entre atomes de carbone et d'oxygène, non concernés par 'l'effet anomère', elle est

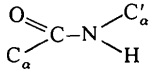
Tableau 2. Coordonnées réduites ($\times 10^3$) pour les atomes d'hydrogène

	x	y	z
H(C1)	1118 (2)	169 (4)	-417 (14)
H(C2)	1068 (2)	39 (4)	-179 (14)
H(C3)	1071 (2)	38 (4)	-643 (13)
H(C4)	985 (2)	81 (4)	-649 (13)
H(C5)	1043 (2)	221 (4)	-641 (14)
H(1C6)	959 (2)	242 (4)	-326 (14)
H(2C6)	938 (2)	261 (4)	-635 (14)
H(O2)	1147 (2)	47 (4)	-310 (13)
H(O3)	1062 (2)	-96 (4)	-471 (14)
H(O4)	968 (2)	0 (4)	-330 (14)
H(O6)	987 (2)	392 (4)	-383 (13)
H(C1')	1250 (2)	467 (4)	229 (14)
H(C2')	1169 (2)	473 (4)	-97 (14)
H(C3')	1112 (2)	339 (4)	248 (14)
H(C4')	1170 (2)	276 (4)	-215 (15)
H(C5')	1192 (2)	225 (4)	292 (16)
H(1C6')	1213 (2)	102 (5)	-74 (15)
H(2C6')	1273 (2)	161 (5)	86 (14)
H(1C8')	1151 (2)	740 (4)	482 (16)
H(2C8')	1094 (2)	663 (4)	493 (15)
H(3C8')	1131 (2)	621 (4)	590 (13)
H(O1')	1250 (2)	360 (4)	537 (13)
H(O3')	1059 (2)	344 (4)	-121 (15)
H(O6')	1276 (2)	240 (5)	-271 (17)
H(N)	1110 (2)	507 (5)	331 (16)
H(1OE)	815 (3)	415 (5)	-680 (19)
H(2OE)	846 (3)	449 (6)	-784 (16)

de 1,429 Å. Ces valeurs calculées à partir des deux cycles pyranniques, sont comparables à celles de 1,528 et 1,426 Å, correspondant respectivement aux moyennes effectuées sur un ensemble de 57 résidus monosaccharidiques à cycle pyrannique (Ohannessian, Longchambon & Arène, 1978). Les moyennes des distances entre atomes de carbone et d'hydrogène d'une part, d'oxygène et d'hydrogène d'autre part sont de 0,99 et 0,86 Å. La moyenne des angles intracycliques de sommet C, 111,1°, se trouve en bon accord avec l'état d'hybridation sp^3 du carbone. On observe une différence de 8,7° entre les angles C(4)—C(5)—C(6) et C(6)—C(5)—O(5), d'une part, et de 7,6° entre C(4')—C(5')—C(6') et C(6')—C(5')—O(5') d'autre part, compatible avec l'écart habituel de 5 à 9° rencontré pour les oligosaccharides. Ces distorsions angulaires relatives aux liaisons C(5)—C(6) et C(5')—C(6') traduisent les interactions respectives entre les substituants portés par les atomes C(4), C(5), C(4') et C(5'). Les valeurs moyennes des angles C—C—H et C—O—H sont de 108,8 et de 103,3°.

Les valeurs des distances interatomiques et des angles de valence du groupement acétamide présent dans β Gal(1→4) α GlcNac sont comparés d'une part aux moyennes calculées à partir de neuf groupes *N*-acétyles appartenant à huit composés biochimiques, et, d'autre part, aux résultats fournis par Marsh & Donohue (1967) sur les peptides libres (Tableau 3).

Tableau 3. *Etude comparative relative au groupement acétamide*

	Groupement acétamide 					Angles de valence (°)		
	Distances interatomiques (Å)							
	C _α -C	C=O	C-N	N-C' _α	C _α -C-N	C _α -C=O	O=C-N	C-N-C' _α
Molécule de <i>N</i> -acétyl-lactosamine	1,521	1,231	1,325	1,456	117,0	120,5	122,5	122,2
Moyennes sur 9 groupes <i>N</i> -acétyles (8 composés)	1,503	1,222	1,366	1,446	116,6	121,4	121,8	123,3
Moyennes pour les peptides libres	1,510	1,240	1,320	1,450	116,0	120,5	123,5	122,0

Compte tenu de la précision de la structure de β Gal(1 \rightarrow 4) α GlcNAc, on remarque que les distances et les angles concernés concordent avec les moyennes fournies. La liaison N-C'_α (1,456 Å) a une valeur proche de la longueur théorique (1,470 Å), valeur fournie par *International Tables for X-ray Crystallography* (1968), tandis que la distance C-N, 1,325 Å, est nettement raccourcie. Nous notons par ailleurs un léger allongement du carbonyle 1,231 Å, valeur théorique: 1,200 Å. Comme pour d'autres composés étudiés au laboratoire, possédant en commun un groupement acétamide libre ou substitué: *N*-acétyl- α -D-galactosamine (α -D-GalNAc) (Neuman, Gillier-Pandraud & Longchambon, 1973; Neuman, Gillier-Pandraud, Longchambon & Rabinovich, 1975), *N*-acétyl- β -D-mannosamine (β -D-ManNAc) (Neuman, Gillier-Pandraud & Longchambon, 1975), un dérivé du chromogène I (Avenel, Ohanessian & Neuman, 1976), acétamido-2 *N*-(L-aspartoyl-4)-1 désoxy-2 β -D-glucopyranosylamine (β -GlcNAc-Asn) (Ohanessian, Avenel, Neuman & Gillier-Pandraud, 1980), nous vérifions la délocalisation électronique sur les atomes d'azote, de carbone et d'oxygène. Celle-ci est également confirmée par les angles de sommet N de β Gal(1 \rightarrow 4) α GlcNAc et des autres composés oligosaccharidiques *N*-acétylés, ou peptidiques (Tableau 3). L'angle C-N-C'_α du disaccharide étudié, 122,2°, a une valeur proche de la moyenne effectuée sur huit groupes *N*-acétyles, 123,3°. Toutefois, cet angle est supérieur à son homologue pour les dérivés *O*-acétyles, C-O-C'_α (moyenne 117,2° obtenue à partir de 157 groupes appartenant à 43 dérivés mono et oligosaccharidiques).

Régions anomériques

Ces régions concernent respectivement les atomes O(5), C(1) et O(1) du cycle galactosyle et O(5'), C(1') et O(1') du cycle glucose. Elles comportent un atome de carbone lié simultanément à deux atomes d'oxygène, et sont l'objet de déformations géométriques systématiquement étudiées dans le cadre de 'l'effet anomère' et attribuées aux interactions entre paires libres des atomes d'oxygène et liaisons polarisées des atomes de carbone et d'oxygène adjacents (Romers, Altona, Buys & Havinga, 1969). On observe le raccourcissement de l'ordre de quelques centièmes d'ångström d'une ou des deux liaisons entre atomes de carbone et d'oxygène. L'amplitude de ces déformations est liée, d'une part, à la position axiale ou équatoriale de l'atome d'oxygène extérieur au cycle et d'autre part à la nature de son substituant, atome d'hydrogène, groupe méthyle ou fragment saccharidique.

Tableau 4. *Etude comparative des distances interatomiques (Å) et de l'angle de sommet O(5) dans la région anomérique*

	Distances interatomiques (Å)				Angle de sommet (°)
	C(5)——O(5)	O(5)——C(1)	C(1)——O(1)	O(1)——X	
<i>N</i> -Acétyl-lactosamine: cycle galactosyle	1,458	1,404	1,400	1,446	112,1
Moyennes sur sept structures β osidiques	1,438	1,427	1,393	1,440	111,9
Valeurs théoriques (Jeffrey <i>et al.</i> , 1974) (β pyranosides)		1,430	1,400	1,444	
	C(5)——O(5)	O(5)——C(1)	C(1)——O(1)H	O(1)H	O(5)
<i>N</i> -Acétyl-lactosamine: cycle glucose	1,417	1,401	1,455		115,3
Moyennes sur 24 structures à O(1)H axial	1,442	1,425	1,400		114,0
Valeurs théoriques (Jeffrey <i>et al.</i> , 1974) (α pyranosides)	1,444	1,421	1,417		

ques étudiées dans le cadre de 'l'effet anomère' et attribuées aux interactions entre paires libres des atomes d'oxygène et liaisons polarisées des atomes de carbone et d'oxygène adjacents (Romers, Altona, Buys & Havinga, 1969). On observe le raccourcissement de l'ordre de quelques centièmes d'ångström d'une ou des deux liaisons entre atomes de carbone et d'oxygène. L'amplitude de ces déformations est liée, d'une part, à la position axiale ou équatoriale de l'atome d'oxygène extérieur au cycle et d'autre part à la nature de son substituant, atome d'hydrogène, groupe méthyle ou fragment saccharidique.

Pour le cycle galactosyle, l'atome O(1), en position équatoriale, est engagé dans une liaison osidique. La géométrie de cette région est comparée aux moyennes calculées sur sept structures de ce type dans le Tableau 4.

Pour le cycle glucose, l'atome O(1') en position axiale est porteur d'un atome d'hydrogène. Le Tableau 4 permet la comparaison de cette région aux moyennes calculées sur 24 structures de ce type.

Pour les deux cycles, il est en outre intéressant de rapprocher les résultats expérimentaux des valeurs théoriques obtenues par des calculs *ab initio* sur le méthoxyméthanol (Jeffrey, Pople & Radom, 1974).

De ces valeurs numériques découlent les observations suivantes:

— L'angle de sommet O(5) est en bon accord avec les valeurs moyennes calculées dans chacun des cas.

— Il en est de même pour les distances interatomiques du cycle galactosyle concernées par l'effet anomère, comparées aux moyennes expérimentales, ou aux valeurs théoriques (Jeffrey *et al.*, 1974).

— L'accord est nettement moins bon pour ces mêmes distances interatomiques du cycle glucose, où il apparaît en particulier que la liaison C(1')–O(1') est exceptionnellement plus longue que la liaison intracyclique C(1')–O(5'). On retrouve un cas analogue pour l' α -D-mannose (molécule II) (Longchambon, Avenel & Neuman, 1976).

Angles dièdres de conformation

La conformation 4C_1 rencontrée le plus fréquemment pour les D pyranoses est adoptée par les deux cycles de β Gal(1 \rightarrow 4) α GlcNAc. Les valeurs des angles dièdres de conformation intra- et extracycliques sont présentées dans le Tableau 5. La convention de signe est celle de l'IUPAC–IUB Commission on Biochemical Nomenclature (1971). Pour le résidu β -D-galactopyrannosyle, la valeur moyenne des angles dièdres intracycliques, 56,0° (valeurs limites 49,4 et 63,5°), est comparable à la moyenne (57,4°) calculée pour les dérivés galactosyles (Longchambon *et al.*, 1975). La considération de ces mêmes angles pour le résidu N-acétyl-glucosaminyle met en évidence une variation de 20,5° de part et d'autre d'une valeur moyenne relativement faible de 54,0°, donc une déformation importante du cycle pyranique, particulièrement marquée au niveau des deux liaisons aboutissant à l'atome C(2') porteur du groupe acétamide. Une telle déformation n'existe pas dans α -D-GlcNAc libre (Mo & Jensen, 1975) ou engagé dans la molécule de β -GlcNAc-Asn (Ohanessian *et al.*, 1980). De plus, elle n'apparaît pas dans deux autres osamines N-acétylées β -D-ManNAc (Neuman *et al.*, 1975) et α -D-GalNAc (Neuman *et al.*, 1973, 1975). Sur 21 cycles étudiés au laboratoire on a observé une valeur moyenne de 57,6°.

La conformation relative à la liaison extracyclique C(5)–C(6) est telle que l'atome O(6) est en position *trans* par rapport à l'atome C(4) et *gauche* par rapport à l'atome O(5), comme dans le β -D-galactose (Longchambon *et al.*, 1975). Cette conformation *trans-gauche* est la plus courante: 71% pour 17 résidus galactopyrannosyles (*gg*: 12%, *gt*: 17%).

Par contre, la conformation autour de la liaison C(5')–C(6') du résidu glucose est *gauche-gauche*. Cette dernière est en bon accord avec les fréquences

Tableau 5. Angles dièdres (°) intra- et extracycliques (écart type 0,5°)

Cycle β -D-galactopyrannosyle		Cycle N-acétyl- α -D-glucopyrannosamine	
Intracycliques			
O(5)–C(1)–C(2)–C(3)	55,7	O(5')–C(1')–C(2')–C(3')	45,5
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–49,4	C(1')–C(2')–C(3')–C(4')	–42,0
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	50,3	C(2')–C(3')–C(4')–C(5')	47,7
C(3)–C(4)–C(5)–O(5)	–54,7	C(3')–C(4')–C(5')–O(5')	–56,3
C(4)–C(5)–O(5)–C(1)	62,5	C(4')–C(5')–O(5')–C(1')	62,5
C(5)–O(5)–C(1)–C(2)	–63,5	C(5')–O(5')–C(1')–C(2')	–57,8
Extracycliques			
O(1)–C(1)–C(2)–O(2)	–66,3	O(1')–C(1')–C(2')–N	48,2
O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	173,8	O(1')–C(1')–C(2')–C(3')	76,2
O(2)–C(2)–C(3)–O(3)	64,8	N–C(2')–C(3')–O(3')	69,8
O(2)–C(2)–C(3)–C(4)	–171,4	N–C(2')–C(3')–C(4')	–167,5
O(3)–C(3)–C(4)–O(4)	51,4	O(3')–C(3')–C(4')–O(1)	71,6
O(3)–C(3)–C(4)–C(5)	172,9	O(3')–C(3')–C(4')–C(5')	167,7
O(4)–C(4)–C(5)–C(6)	–50,9	O(1)–C(4')–C(5')–C(6')	61,3
O(4)–C(4)–C(5)–O(5)	68,1	O(1)–C(4')–C(5')–O(5')	–178,9
C(6)–C(5)–O(5)–C(1)	–173,3	C(6')–C(5')–O(5')–C(1')	–173,0
O(6)–C(6)–C(5)–O(5)	66,8	O(6')–C(6')–C(5')–O(5')	56,0
O(6)–C(6)–C(5)–C(4)	–172,6	O(6')–C(6')–C(5')–C(4')	–64,3
C(5)–O(5)–C(1)–O(1)	178,1	C(5')–O(5')–C(1')–O(1')	61,4

moyennes des trois conformations possibles pour 66 glucopyrannoses ou résidus glucopyrannosyles (*tg*: 47%, *gg*: 51%, *gt*: 2%).

Au niveau du groupe acétamide, la délocalisation électronique, mentionnée plus haut, entraîne la coplanéité des atomes C(2'), N, C(7'), O(7') et C(8'). L'angle entre le plan moyen de par et d'autre duquel se situent les six atomes du cycle glucopyrannique et le plan du groupement acétamide est de 60,1°. Nous retrouvons la conformation *trans*, habituellement rencontrée, autour de la liaison C(7')–N.

Liaison O-osidique

L'angle de valence C(1)–O(1)–C(4') est de 116,3°, valeur tout à fait comparable à la moyenne (116,5°) calculée sur 13 composés à liaisons osidiques α ou β entre cycles pyraniques (Neuman, Avenel & Gillier-Pandraud, 1978). L'angle entre les plans moyens des cycles galacto- et glucopyranniques est de 18,6°. β Gal(1 \rightarrow 4) α GlcNAc présentant une liaison O-osidique de type β (1 \rightarrow 4) est comparée (Tableau 6) au niveau des angles dièdres de conformation et de pseudo conformation à quatre structures faisant intervenir la molécule de lactose: α -lactose.H₂O (Fries *et al.*, 1971), β -lactose (Hirotsu & Shimada, 1974), lactose.CaCl₂.7H₂O (Cook & Bugg, 1973) et lactose.CaBr₂.7H₂O (Bugg, 1973). Ces composés se répartissent en deux groupes à l'intérieur desquels on observe une bonne cohérence des valeurs numériques d'angles dièdres: β Gal(1 \rightarrow 4) α GlcNAc montre une très grande similitude avec l' α -lactose.H₂O.

L'angle dièdre de conformation O(5)–C(1)–O(1)–C(4') de β Gal(1 \rightarrow 4) α GlcNAc (–88,1°) satisfait à la

Tableau 6. *Etude comparative à la liaison osidique*

	N-Acetyl- lactosamine. H ₂ O	α-Lactose. H ₂ O	β-Lactose	Lactose.- CaBr ₂ . 7H ₂ O	Lactose.- CaCl ₂ . 7H ₂ O
Angles de conformation (°)					
O(5)—C(1)—O(1)—C(4')	-88,1	-92,6	-70,7	-76,0	-77,0
C(2)—C(1)—O(1)—C(4')	152,0	146,2	170,3	165,2	164,4
C(1)—O(1)—C(4')—C(3')	97,8	94,6	108,0	108,3	106,5
C(1)—O(1)—C(4')—C(5')	-139,4	-143,0	-131,3	-134,9	-136,7
Angles de pseudo-conformation (°)					
O(5)—C(1)—C(4')—C(3')	5,9	-0,2	31,0	25,5	23,6
O(5)—C(1)—C(4')—C(5)	154,5	144,5	176,9	169,8	166,9
C(2)—C(1)—C(4')—C(3')	-134,7	-144,7	-98,6	-107,8	-109,9
C(2)—C(1)—C(4')—C(5')	13,8	2,6	47,3	36,5	33,4

Tableau 7. *Réseau de liaisons hydrogène*

	d(O...O) (Å)	d(H...O) (Å)	∠OHO (°)
O(2)...H(OE')—O(E')	2,894 (10)	2,23 (8)	175 (9)
O(3)...H(O6 ⁱⁱ)—O(6 ⁱⁱ)	2,767 (8)	2,09 (7)	156 (6)
O(4)—H(O4)...O(3 ⁱⁱⁱ)	2,834 (7)	2,07 (6)	137 (5)
O(5)...H(O3 ⁱⁱⁱⁱ)—O(3 ⁱⁱⁱⁱ)	2,787 (7)	1,98 (6)	139 (6)
O(6)—H(O6)...O(3 ^{iv})	2,767 (8)	2,09 (7)	156 (6)
O(1')—H(O1')...O(7 ^v)	2,804 (7)	1,63 (6)	158 (5)
O(3')...H(O3')...O(5 ⁱⁱⁱ)	2,787 (7)	1,98 (6)	139 (6)
O(3')...H(O4 ^{iv})—O(4 ^{iv})	2,834 (7)	2,07 (6)	137 (5)
O(6')...H(O6')...O(7 ^{vi})	2,914 (7)	1,99 (7)	157 (7)
O(6')...H(2OE ^{vii})—O(E ^{vii})	2,794 (12)	2,11 (8)	167 (8)
O(7')...H(O1 ^{vi})—O(1 ^{vi})	2,804 (7)	1,63 (6)	158 (5)
O(7')...H(O6 ^v)—O(6 ^v)	2,914 (7)	1,99 (7)	157 (7)
O(E')...H(OE')...O(2 ^{viii})	2,894 (10)	2,23 (8)	175 (9)
O(E')...H(2OE')...O(6 ^{ix})	2,794 (12)	2,11 (8)	167 (8)

Code de symétrie

(i) $2 - x, y - \frac{1}{2}, -z - \frac{3}{2}$	(vi) $\frac{1}{2} - x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$
(ii) $2 - x, y - \frac{1}{2}, -z - \frac{1}{2}$	(vii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z - 1$
(iii) x, y, z	(viii) $2 - x, y + 1, -z - \frac{3}{2}$
(iv) $2 - x, \frac{1}{2} + y, -z - \frac{1}{2}$	(ix) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -z - 1$
(v) $\frac{1}{2} - x, 1 - y, z + \frac{1}{2}$	

Tableau 8. *Contacts intramoléculaires (Å)*

	d(O...O) (Å)	d(H...O) (Å)	∠OHO (°)
O(2)—H(O2)...O(1) <i>x,y,z</i>	2,868 (6)	2,40 (6)	122 (6)
O(3)—H(O3)...O(2) <i>x,y,z</i>	2,840 (7)	2,40 (6)	119 (5)
O(4)—H(O4)...O(3) <i>x,y,z</i>	2,797 (7)	2,22 (6)	118 (5)
O(1')—H(O1')...O(5') <i>x,y,z</i>	2,352 (7)	2,34 (7)	75 (3)
O(6')—H(O6')...O(5') <i>x,y,z</i>	2,786 (7)	2,40 (8)	103 (5)

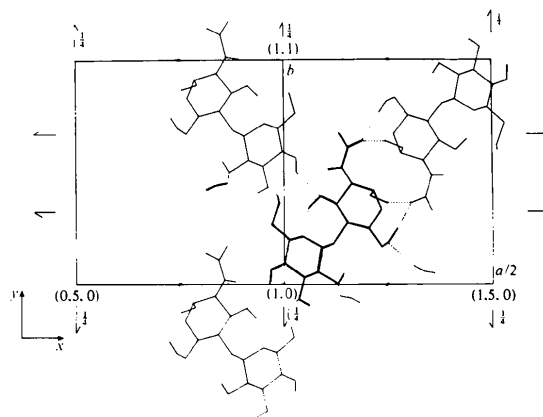


Fig. 4. Réseau des liaisons hydrogène.

moyenne ($-84,9^\circ$) calculée à partir de 14 disaccharides présentant une liaison O-osidique de type $\beta(1 \rightarrow x)$ entre deux cycles pyraniques (Ohanessian *et al.*, 1980). Conformément à l'effet exanomérique (Pérez & Marchessault, 1978), la liaison O(1)—C(4') adopte une position *gauche* par rapport à C(1)—O(5).

Liaisons hydrogène et contacts

La molécule de $\beta\text{Gal}(1 \rightarrow 4)\alpha\text{GlcNAc}$ se trouve engagée dans un système de liaisons hydrogène (Tableau 7) qui l'associe à quatre autres molécules identiques et à deux molécules d'eau. Dans ce réseau, les atomes d'oxygène O(1) pontal et O(5') appartenant au cycle glucose ne participent à aucune liaison; de même, les atomes d'hydrogène H(O2) et H(O3) ne sont

pas engagés. L'atome d'oxygène O(5) du cycle galactosyle se trouve lié au groupe hydroxyle O(3')—H(O3') de la même molécule comme dans la plupart des cas d'oligosaccharides de liaison osidique $\beta(1 \rightarrow 4)$: l' α -lactose. H₂O (Fries *et al.*, 1971), le β -lactose (Hirotsu & Shimada, 1974), le lactose. CaCl₂. 7H₂O (Cook & Bugg, 1973), le lactose. CaBr₂. 7H₂O (Bugg, 1973), le cellobiose (Chu & Jeffrey, 1968) et le cellobioside de méthyle (Ham & Dale, 1970). La présence de groupes hydrophobes ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$) dans le proche voisinage des groupes hydroxyles O(2)—H(O2), O(3)—H(O3) et de la molécule d'eau (Fig. 4) interdit ou limite la participation de ceux-ci au réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires et permet l'établissement des contacts intramoléculaires envisagés dans le Tableau 8.

Références

- AVENEL, D., OHANESSIAN, J. & NEUMAN, A. (1976). *Acta Cryst.* B32, 21–24.
- BUGG, C. E. (1973). *J. Chem. Soc.* pp. 908–913.
- CHU, S. C. & JEFFREY, G. A. (1968). *Acta Cryst.* B24, 830–838.
- COOK, W. J. & BUGG, C. E. (1973). *Acta Cryst.* B29, 907–909.
- FRIES, D. C., RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, M. (1971). *Acta Cryst.* B27, 994–1005.
- HAM, J. T. & DALE, G. W. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1373–1383.
- HIROTSU, K. & SHIMADA, A. (1974). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 47, 1872–1879.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1971). *Arch. Biochem. Biophys.* 145, 405.
- JACQUINET, J. C., POUIGNY, J. R., DUCHET, D. & SINAÏ, P. (1977). Abstr. Second Joint Conf. Chem. Inst. Canada, Am. Chem. Soc. on Carbohydrates. 44.
- JACQUINET, J. C. & SINAÏ, P. (1976). *Carbohydr. Res.* 46, 138–142.
- JEFFREY, G. A., POPLE, J. A. & RADOM, L. (1974). *Carbohydr. Res.* 38, 81–95.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KABAT, E. A. (1970). *Blood and Tissue Antigens*, edité par D. AMINOFF. New York: Academic Press.
- 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.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. (1967). *Adv. Protein Chem.* 22, 235–255.
- MO, F. & JENSEN, L. H. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2867–2873.
- NEUMAN, A., AVENEL, D. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1978). *Acta Cryst.* B34, 242–248.
- NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H. & LONGCHAMBON, F. (1973). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 277, 455–457.
- NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H. & LONGCHAMBON, F. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2628–2631.
- NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H., LONGCHAMBON, F. & RABINOVICH, D. (1975). *Acta Cryst.* B31, 474–477.
- OHANESSIAN, J., AVENEL, D., NEUMAN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1980). *Carbohydr. Res.* 80, 1–13.
- OHANESSIAN, J., LONGCHAMBON, F. & ARÈNE, F. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3666–3671.
- PÉREZ, S. & MARCHESSAULT, R. H. (1978). *Carbohydr. Res.* 65, 114–120.
- ROMERS, C., ALTONA, C., BUYS, H. R. & HAVINGA, E. (1969). *Top. Stereochem.* 4, 73–77.
- 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. (1981). B37, 607–613

Structures of Isomers of 2,4,6,8-Tetramethoxy-1,3,5,7-tetramethyl-2,4,6,8-tetraoxocyclotetra- λ^5 -phosphazane: Structure of the 2,*cis*-4,*trans*-6,*trans*-8 Isomer, Conformational Analysis and the Relation between Configuration and Conformation

BY G. J. BULLEN AND S. J. WILLIAMS

Department of Chemistry, University of Essex, Colchester CO4 3SQ, England

AND N. L. PADDOCK AND D. J. PATMORE

Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canada V6T 1Y6

(Received 30 August 1980; accepted 20 November 1980)

Abstract

The molecular rearrangement of the phosphazene [NP(OCH₃)₂]₄ by reaction with methyl iodide gives two geometric isomers of the cyclic phosphazane [CH₃N.P(O)OCH₃]₄. The less abundant product (the 2,*cis*-4,*trans*-6,*trans*-8 isomer, m.p. 485–487 K) forms monoclinic crystals with $a = 9.87(1)$, $b = 10.54(1)$,

$c = 8.47(1)$ Å, $\beta = 97.0(1)^\circ$, space group $P2_1/n$, $Z = 2$, $V = 875$ Å³, $D_m = 1.615$, $D_c = 1.625$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.49$ mm⁻¹, $F(000) = 448$; systematic absences: $h0l$ when $(h + l)$ is odd and $0k0$ when k is odd. The atomic positions in the crystal were determined by least-squares refinement from X-ray diffractometer intensities. The final $R = 0.045$ for 2328 reflexions. The molecule is centrosymmetric, the eight-