

- AUBRY, A., PROTAS, J., BOUSSARD, G. & MARRAUD, M. (1980a). *Acta Cryst.* **B36**, 321–326.
- AUBRY, A., PROTAS, J., BOUSSARD, G. & MARRAUD, M. (1980b). *Acta Cryst.* **B36**, 2825–2827.
- BALASUBRAMANIAN, D., LAKSHMINARAYANAN, A. V., SABESAN, M. N., TEGONI, G., VENKATESAN, K. & RAMACHANDRAN, G. N. (1971). *Int. J. Protein Res.* **3**, 25–33.
- BOUSSARD, G., MARRAUD, M. & AUBRY, A. (1979). *Biopolymers*, **18**, 1297–1331.
- BOUSSARD, G., MARRAUD, M. & NÉEL, J. (1974). *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **71**, 1081–1091.
- IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *Biochemistry*, **9**, 3471–3479.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., WOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1974). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- SHELDRIK, G. M. (1976). Programmes pour la détermination de la structure cristalline. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1477–1480

Dichloro-6,6 Désoxy-6 Di-*O*-isopropylidène-1,2:3,4 (C-5-*S*)-C-Méthylène-5,6 α -D-Galactopyrannose

PAR A. AUBRY ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy CEDEX, France

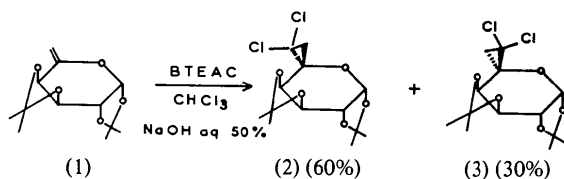
ET P. DUCHAUSSOY, P. DI CESARE ET B. GROSS

Laboratoire de Chimie Organique III, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 558, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy CEDEX, France

(Reçu le 5 juin 1980, accepté le 24 février 1981)

Abstract. $C_{13}H_{18}Cl_2O_5$, $M_r = 324$, orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 11.234$ (1), $b = 16.129$ (1), $c = 16.966$ (1) Å, $Z = 8$, $D_c = 1.40$ Mg m $^{-3}$. The final reliability index is 0.043 for 1718 independent reflections. The configuration agrees with $\alpha_D = -13^\circ$ ($c = 1$, $CHCl_3$).

Introduction. Le traitement du désoxy-6 di-*O*-isopropylidène-1,2:3,4 *L-arabino*-hexéno-5 pyrannose (1) en solution dans le chloroforme par une solution de soude aqueuse à 50% en présence d'une quantité catalytique de chlorure de benzyl(triéthyl)ammonium (BTEAC) fournit les deux dichlorocyclopropanes: le désoxy-6 (C-5-*R*)-C-(dichlorométhylène)-5,6 di-*O*-isopropylidène-1,2:3,4 α -D-galactopyrannose (2) et le dichloro-6,6 désoxy-6 di-*O*-isopropylidène-1,2:3,4 (C-5-*S*)-C-méthylène-5,6 α -D-galactopyrannose (3).



Ces deux composés constituent une étape clé dans la synthèse, effectuée à partir d'oses abondants et bon marché, en l'occurrence le D-galactose, de sucres rares ayant une chaîne ramifiée ou allongée, par ouverture électrophile du cycle cyclopropanique. Ces oses sont des constituants des oligosaccharides synthétisés par de nombreux microorganismes et doués souvent de propriétés biochimiques intéressantes, antibiotiques par exemple.

L'étude de la structure cristalline du composé (3) a permis de lever l'incertitude à propos de la configuration de l'atome de carbone C(5) et a fourni des renseignements sur le sens de l'addition du dichlorocarbène. Ainsi le composé (3) minoritaire résulte de l'attaque du dichlorocarbène sur le côté le plus encombré.

Les cristaux du composé (2) étant de très mauvaise qualité, sa structure n'a pu être résolue.

Le composé (3) cristallise avec deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. (La numérotation atomique utilisée est portée sur la Fig. 2.)

Les cristaux se détruisant à la lumière, quatre fragments monocristallins, de dimensions inférieures à 0,3 mm, ont été successivement utilisés pour enregistrer le réseau réciproque. Les mesures ont été arrêtées dès

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires et écarts-type ($\times 10^4$), et coefficients d'agitation thermique équivalents

Molécule A				Molécule B					
	x	y	z	B _{eq} (Å ²)	x	y	z	B _{eq} (Å ²)	
Cl(1)	7775 (2)	9128 (2)	8610 (1)	5,37 (6)	Cl(101)	6200 (2)	8938 (3)	3021 (2)	5,99 (7)
Cl(2)	5325 (2)	8766 (2)	8964 (1)	5,69 (7)	Cl(102)	4102 (2)	8113 (2)	3651 (2)	6,05 (7)
O(1)	5073 (4)	8486 (3)	7279 (2)	3,7 (2)	O(101)	5068 (4)	6615 (3)	2928 (3)	3,9 (2)
O(2)	4530 (5)	7189 (3)	6808 (3)	5,3 (2)	O(102)	5704 (5)	5565 (3)	3768 (3)	4,9 (2)
O(3)	6154 (5)	7176 (3)	6018 (3)	4,5 (2)	O(103)	7508 (5)	5526 (3)	3197 (3)	4,6 (2)
O(4)	6222 (6)	9381 (4)	5749 (3)	5,4 (2)	O(104)	6531 (6)	6248 (3)	1313 (3)	5,9 (2)
O(5)	6976 (6)	9685 (3)	6937 (3)	5,4 (2)	O(105)	6270 (6)	7567 (3)	1670 (3)	5,4 (2)
C(1)	4734 (8)	8041 (5)	6606 (4)	4,2 (2)	C(101)	5475 (7)	5783 (5)	2973 (5)	4,2 (2)
C(2)	5673 (7)	7992 (5)	5944 (4)	3,9 (2)	C(102)	6680 (7)	5627 (5)	2676 (4)	4,1 (2)
C(3)	6670 (8)	8606 (5)	6029 (5)	4,1 (2)	C(103)	7138 (8)	6322 (5)	2050 (4)	4,0 (2)
C(4)	7091 (7)	8797 (5)	6879 (4)	3,9 (2)	C(104)	6841 (7)	7205 (5)	2325 (5)	3,9 (2)
C(5)	6267 (7)	8434 (5)	7486 (4)	3,6 (2)	C(105)	5983 (7)	7207 (4)	3005 (4)	3,6 (2)
C(6)	6510 (7)	8991 (5)	8324 (4)	3,9 (2)	C(106)	5594 (7)	8002 (5)	3366 (5)	4,5 (2)
C(7)	6667 (9)	7720 (5)	8003 (5)	4,8 (2)	C(107)	6399 (9)	7438 (5)	3835 (5)	4,0 (2)
C(8)	5228 (8)	6663 (5)	6293 (5)	5,1 (2)	C(108)	6843 (8)	5172 (5)	3837 (5)	5,2 (3)
C(9)	5748 (11)	5954 (6)	6779 (6)	6,6 (4)	C(109)	7403 (12)	5400 (8)	4603 (6)	6,4 (3)
C(10)	4432 (10)	6367 (7)	5615 (6)	6,1 (3)	C(110)	6683 (11)	4223 (6)	3712 (7)	6,8 (3)
C(11)	6770 (8)	10024 (5)	6183 (5)	4,5 (3)	C(111)	6395 (8)	7063 (5)	997 (5)	4,6 (3)
C(12)	7928 (9)	10287 (7)	5804 (6)	5,6 (3)	C(112)	5287 (13)	7072 (11)	517 (8)	9,6 (5)
C(13)	5895 (12)	10721 (7)	6313 (8)	7,4 (4)	C(113)	7478 (11)	7316 (7)	524 (6)	6,4 (3)

que la décroissance des intensités de contrôle atteignait 15%. Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique CAD-4 Nonius muni d'un monochromateur au graphite en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Sur les 3281 réflexions enregistrées dans le domaine de Bragg compris entre 1° et 70° , 1718 réflexions indépendantes, satisfaisant au critère statistique $I > 3\sigma(I)$, ont été conservées pour résoudre la structure. Le mode de balayage ω - θ a été

utilisé. Les réflexions ont été renormalisées et corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ($\mu R = 0,53$).

La structure a été déterminée à l'aide de la chaîne de programmes *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). L'affinement des paramètres structuraux, sans schéma de pondération, par une méthode de moindres carrés avec matrice complète des équations normales (Busing, Martin &

Tableau 2. Angles de torsion ($^\circ$) et écarts-type

Molécule A		Molécule B	
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	36 (1)	C(101)–C(102)–C(103)–C(104)	35 (1)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	–10 (1)	C(102)–C(103)–C(104)–C(105)	–9 (1)
C(3)–C(4)–C(5)–O(1)	–36,5 (8)	C(103)–C(104)–C(105)–O(101)	–40,6 (9)
C(4)–C(5)–O(1)–C(1)	63,7 (8)	C(104)–C(105)–O(101)–C(101)	67,2 (8)
C(5)–O(1)–C(1)–C(2)	–34,4 (9)	C(105)–O(101)–C(101)–C(102)	–37,6 (8)
O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	–15,2 (9)	O(101)–C(101)–C(102)–C(103)	–12,5 (9)
H(C1)–C(1)–C(2)–H(C2)	–24 (6)	H(C101)–C(101)–C(102)–H(C102)	–20 (8)
H(C2)–C(2)–C(3)–H(C3)	–77 (6)	H(C102)–C(102)–C(103)–H(C103)	–58 (7)
H(C3)–C(3)–C(4)–H(C4)	–10 (6)	H(C103)–C(103)–C(104)–H(C104)	–6 (6)
C(1)–O(2)–C(8)–O(3)	22,3 (8)	C(101)–O(102)–C(108)–O(103)	28,4 (8)
O(2)–C(8)–O(3)–C(2)	–34,2 (7)	O(102)–C(108)–O(103)–C(102)	–36,0 (7)
C(8)–O(3)–C(2)–C(1)	32,2 (7)	C(108)–O(103)–C(102)–C(101)	30,5 (7)
O(3)–C(2)–C(1)–O(2)	–17,5 (7)	O(103)–C(102)–C(101)–O(102)	–12,9 (7)
C(2)–C(1)–O(2)–C(8)	–2,7 (8)	C(102)–C(101)–O(102)–C(108)	–9,7 (8)
O(1)–C(1)–O(2)–C(8)	–126,9 (7)	O(101)–C(101)–C(102)–C(108)	–132,1 (6)
O(1)–C(1)–C(2)–O(3)	102,7 (7)	O(101)–C(101)–C(102)–O(103)	106,4 (7)
C(3)–O(4)–C(11)–O(5)	31,6 (8)	C(103)–O(104)–C(111)–O(105)	32,4 (8)
O(4)–C(11)–O(5)–C(4)	–26,3 (9)	O(104)–C(111)–O(105)–C(104)	–26,8 (9)
C(11)–O(5)–C(4)–C(3)	11,3 (8)	C(111)–O(105)–C(104)–C(103)	11,2 (8)
O(5)–C(4)–C(3)–O(4)	7,7 (8)	O(105)–C(104)–C(103)–O(104)	9,8 (8)
C(4)–C(3)–O(4)–C(11)	–24,0 (8)	C(104)–C(103)–O(104)–C(111)	–25,4 (8)
C(2)–C(3)–O(4)–C(11)	147,7 (6)	C(102)–C(103)–O(104)–C(111)	148,0 (7)
C(2)–C(3)–C(4)–O(5)	–124,5 (7)	C(102)–C(103)–C(104)–O(105)	–125,5 (7)
C(4)–C(5)–C(6)–Cl(1)	4 (1)	C(104)–C(105)–C(106)–Cl(101)	3 (1)
O(1)–C(5)–C(6)–Cl(2)	–3,2 (9)	O(101)–C(105)–C(106)–Cl(102)	–0,3 (9)

Levy, 1962) conduit à $R = 0,043$.* Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été affinées après avoir été déterminées à partir de synthèses de Fourier différence. Les atomes, autres que d'hydrogène, ont été affectés d'un tenseur d'agitation thermique anisotrope et les atomes d'hydrogène d'un coefficient d'agitation thermique isotrope égal à celui de l'atome auquel ils sont liés.

Le Tableau 1 donne les coordonnées fractionnaires de chaque atome, leurs écarts-type et les facteurs d'agitation thermique équivalents donnés par la relation $B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$.

Discussion. Les deux molécules indépendantes étant de conformation voisine, la Fig. 1 ne montre que la vue stéréoscopique de l'une d'entre-elles (Johnson, 1965). La Fig. 2 donne les distances interatomiques et angles valentiels dans les deux molécules (les écarts-type sont de 0,009 Å sur les distances et de 0,5° sur les angles en moyenne) qui sont en bon accord avec ceux relevés dans des composés voisins (Hung-Yin Lin, Sundaralingam & Jackobs, 1973; Aubry, Protas, Duchaussoy, Di Cesare & Gross, 1980).

Le Tableau 2 présente les angles de torsion des molécules qui sont sensiblement équivalents dans les deux molécules. Les deux cycles pyraniques sont proches de la configuration idéale 'bateau croisé' du cyclohexane (Hendrickson, 1967).

On peut cependant noter une certaine déformabilité des molécules, notamment autour de l'atome C(1), mise en évidence sur la Fig. 3.

L'examen des distances interatomiques intermoléculaires montre l'absence de liaison hydrogène et les contacts de van der Waals possibles entre les molécules. La configuration correspond au pouvoir rotatoire $\alpha_D = -13^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃).

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des coordonnées atomiques fractionnaires des atomes d'hydrogène et des distances intermoléculaires les plus courtes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36027: 15 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.

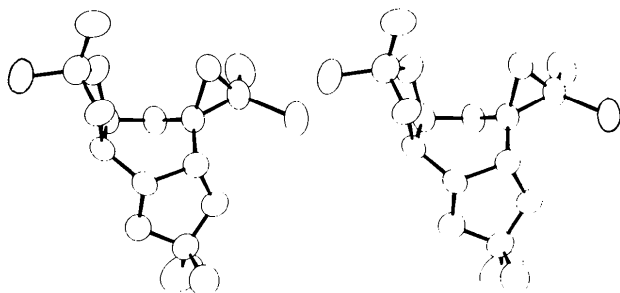


Fig. 1. Vue stéréoscopique des molécules.

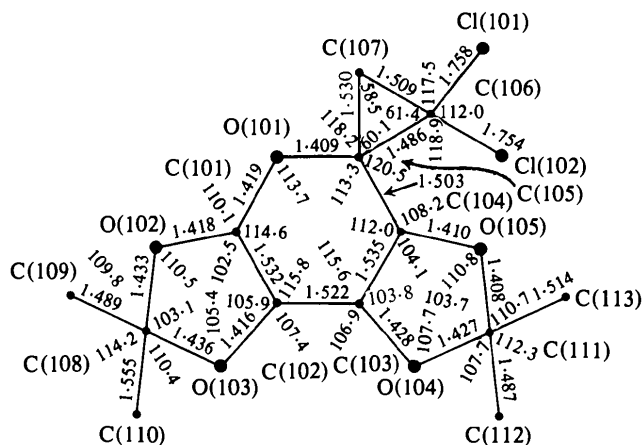
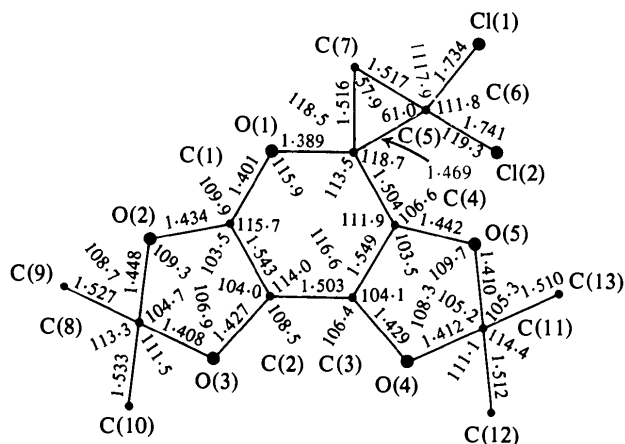


Fig. 2. Caractéristiques géométriques des molécules (Å et deg). O(1)–C(5)–C(6) 114,4, C(4)–C(5)–C(7) 120,7, C(5)–C(6)–Cl(1) 120,6, C(7)–C(6)–Cl(2) 117,6, O(3)–C(8)–C(9), 109,7, O(2)–C(8)–C(10) 108,6, O(5)–C(11)–C(12) 110,6, O(4)–C(11)–C(13) 109,8; O(101)–C(105)–C(106) 114,1, C(104)–C(105)–C(107) 120,8, C(105)–C(106)–Cl(101) 119,3, C(107)–C(106)–Cl(102) 119,3, O(102)–C(108)–C(110) 108,7, O(103)–C(108)–C(109) 110,0, O(105)–C(111)–C(112) 110,8, O(104)–C(111)–C(113) 111,2.

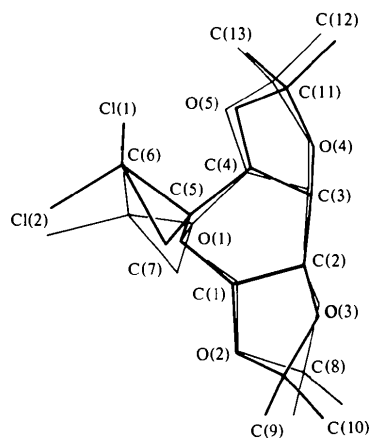


Fig. 3. Superposition des projections des deux molécules sur les plans définis respectivement par les atomes O(1), O(2), C(2) et O(101), O(102), C(102).

Références

- AUBRY, A., PROTAS, J., DUCHAUSOY, P., DI CESARE, P. & GROSS, B. (1980). *Acta Cryst.* B36, 187–189.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- HENDRICKSON, J. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* 89, 7047–7061.
- HUNG-YIN LIN, G., SUNDARALINGAM, M. & JACKOBS, J. (1973). *Carbohydr. Res.* 29, 439–449.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

International Union of Crystallography

Acta Cryst. (1981). B37, 1480.

Structure Reports

Volume 45A of *Structure Reports* has recently been published. It covers the literature for metals and inorganic compounds for 1979 (vi + 445 pages), and costs 136 Dutch guilders for subscribers with standing orders. The full price

for individual copies is 160 guilders but personal subscribers may buy a copy for their own use at 80 guilders. Volume 44B should be published later in 1981.

Orders should be placed direct with the publisher, D. Reidel Publishing Company, PO Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands, or with Polycrystal Book Service, PO Box 11567, Pittsburgh, PA 15238, USA, or with any bookseller. Trade orders should be sent to Reidel.

Book Reviews

Works intended for notice in this column should be sent direct to the Book-Review Editor (J. H. Robertson, School of Chemistry, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, England). As far as practicable books will be reviewed in a country different from that of publication.

Acta Cryst. (1981). B37, 1480–1481.

Structure and bonding. Vol. 37. Structural problems.

Edited by J. D. DUNITZ *et al.* Pp. 216. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1979. Price DM 88.00, US \$48.40.

This recent volume in the series *Structure and Bonding* consists of three articles related to structural inorganic chemistry. Although the topics are diverse, the first two contributions on Jahn–Teller effects and cubic structure types will be of more interest to crystallographers than the last article on polyhalogens. Nevertheless, all three chapters are presented in a well organized format and are in keeping with the standard of excellence established in this series.

The first contribution in this volume is *Local and Cooperative Jahn–Teller Interactions in Model Structures* by D. Reinen and C. Friebel. As the title suggests, this article presents a detailed discussion and theoretical treatment of the well known Jahn–Teller effect in which octahedral coordination with σ -antibonding E_g ground states may result in geometrical distortion. The authors' model structures are limited to octahedral coordination of equal ligands. The first part of the article is a descriptive review of the local Jahn–Teller effect with several examples. Greater detail is given to describing cooperative Jahn–Teller phenomena that can occur as a result of lattice environment effects for both isolated and bridged octahedra. Some of the factors related to 'cooperative' Jahn–Teller deformation include orbital ordering (related to lattice orientation of the polyhedra), effects of counter-ion type, and the concentration of affected metal ions (such as d^9 Cu²⁺) in a host lattice. The subject is

developed further with a detailed examination of Jahn–Teller distortions in various nitro complexes and, in a separate section, a discussion of octahedral distortion in host-lattice structures. Various other examples are also given. Overall, the authors have provided a well balanced descriptive and theoretical account of Jahn–Teller effects observed by various spectroscopic and structural methods. This article will prove especially interesting and useful for structural inorganic chemists specializing in solid-state chemistry of transition-metal complexes.

The second chapter is *The Frameworks (Bauverbände) of the Cubic Structure Types* by E. E. Hellner. This extensive article (80 pages) is an ambitious approach to organizing all cubic structure types into a descriptive system of construction patterns or frameworks (*Bauverbände*). The *Bauverbände* notation consists of a symbol for one of the sixteen invariant cubic lattice complexes (a capital letter) along with additional indicators for the particular coordination polyhedron. Ideally, the *Bauverbände* classification symbol should not only permit the reconstruction of the structure type, but it should also show the relationship between different types. Under this system the structure types are grouped into families, main classes, and subclasses. In developing his subject, the author describes in some detail the homogeneous and heterogeneous sphere packings in the cubic system as well as the relations between structure types. The bulk of the article consists of examples used to explain the classification system. Since as many as two hundred different compounds are considered, it is fortunate for the reader that a good formula index is included at the end of the chapter. Finally, the numerous excellent illustrations in the article are indispensable to the reader's