

mean deviation is 0.06 (1) Å. Atoms C(2) and N(3) are tetrahedral and their substituents, *i.e.* the carboxyl methyl ester and the phenyl group, respectively, are anti *gauche* to each other with the torsional angle C(13)-C(2)N(3)C(15) equal to -133 (1)°. The remaining carboxyl methyl ester on C(6) is tilted to the same side of the molecule as the phenyl group. The torsional angle C(5)C(6)C(21)C(22) is equal to -91 (1)°. Bond lengths and angles have expected values except, perhaps, in the five-membered ring, Fig. 2.

There are no solvent molecules in the crystal and no possible hydrogen bonds. The isoquinolyl moieties in adjacent molecules related by a center of symmetry at $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ stack over each other. The parallel planes are separated by only 3.35 (2) Å. Atoms C(6), C(7), C(9) and C(10a) of one molecule lie directly over C(9'), C(10a'), C(6') and C(7'), respectively, of the other molecule, where the intermolecular distances C(6)⋯C(9') and C(7)⋯C(10a') are 3.35 (2) Å. Atoms C(6a) and C(8) of one molecule lie over the centers of the rings of the isoquinolyl moiety of the other molecule. Distances between atoms C(6a) and C(8) to atoms in the antiparallel isoquinoline range between 3.53 (2) and 3.63 (2) Å.

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1975). *ORXFLS3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DURST, T. (1965). Univ. of Munich. Unpublished.
- FINKE, J. (1984). Univ. of Munich. Unpublished.
- FISCHER, E. & HESS, O. (1884). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **17**, 559-568.
- GILARDI, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2089-2095.
- HUISGEN, R. (1983). *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, edited by A. PADWA, Vol. 1, pp. 35-52, 61-76. New York: John Wiley.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. I, 3rd ed., pp. 530-535: reduced-cell section by A. D. MIGHELL, A. SANTORO & J. D. H. DONNAY. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
- LINDNER, K. (1977). Univ. of Munich. Unpublished.
- MIGHELL, A. D. & RODGERS, J. R. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 321-326.
- ROBINSON, B. (1982). *The Fischer Indole Synthesis*. New York: John Wiley.
- ROBINSON, G. M. & ROBINSON, R. (1918). *J. Chem. Soc.* **113**, 639-645.
- TEMME, R. (1980). Univ. of Munich. Unpublished.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1100-1104

**Azido-2 Désoxy-2 β-D-Galactopyrannoside Méthylque, C₇H₁₃N₃O₅,
et Azido-2 Désoxy-2 β-D-Galactopyrannoside Ethylque, C₈H₁₅N₃O₅**

PAR N. DARBON, Y. ODDON, E. GUY, B. FERRARI ET A. A. PAVIA

Laboratoire de Chimie Bioorganique, UER des Sciences, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon, France

G. PÈPE

Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, Université d'Aix-Marseille III, Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille CEDEX 2, France

ET J. P. REBOUL

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Faculté de Pharmacie, Université d'Aix-Marseille II, 27 boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille CEDEX 5, France

(Reçu le 16 juillet 1984, accepté le 20 mars 1985)

Abstract. C₇H₁₃N₃O₅: $M_r = 219.2$, monoclinic, $C2$, $a = 16.630$ (4), $b = 8.866$ (3), $c = 6.924$ (3) Å, $\beta = 97.57$ (2)°, $V = 1011.9$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.439$, $D_m = 1.45$ (1) Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.08$ mm⁻¹, $F(000) = 464$, $T = 293$ K, final $R = 0.038$ for 1002 independent reflections. C₈H₁₅N₃O₅: $M_r = 233.2$, orthorhombic, $P22_12_1$, $a = 4.670$ (2), $b = 6.933$ (2), $c = 34.941$ (9) Å, $V = 1131.3$ Å³, $Z = 4$,

$D_x = 1.370$, $D_m = 1.36$ (1) Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.07$ mm⁻¹, $F(000) = 496$, $T = 293$ K, final $R = 0.046$ for 699 independent reflections. The conformation of the hydroxyl group O(6)-H(O6) about C(5)-C(6) is 'trans-gauche' and the pyranose ring exists in the normal chair (⁴C₁) conformation. In both crystals, molecules are associated by hydrogen bonds. C-OCH₃ [1.358 (11) Å] in the

second compound and CO-CH₃ in both compounds [1.424 (4) and 1.419 (12) Å respectively] are shorter than in related compounds.

Introduction. L'étude structurale de l'azido-2 désoxy-2 β-D-galactopyrannoside méthylique [composé (1)] et de l'azido-2 désoxy-2 β-D-galactopyrannoside éthylique [composé (2)] s'inscrit dans le cadre d'un ensemble de recherches concernant la synthèse chimique (Lacombe, Pavia & Rocheville, 1981), les propriétés conformationnelles (Pavia & Lacombe, 1981) et les propriétés biologiques d'un certain nombre de glycosides notamment les O-glycopeptides. Les acétamido-2 désoxy-2 α-D-galactopyrannosyl-L-sérine et L-thréonine ont été particulièrement étudiées (Ferrari & Pavia, 1980, 1982), en raison du fait qu'ils représentent les déterminants antigéniques de spécificité T_N (Springer & Tegtmeyer, 1981) dont l'apparition à la surface des globules rouges est souvent liée à désordres hématologiques graves (Cartron, Andreu, Cartron, Bird, Salmon & Gerbal, 1978; Cartron & Nurden, 1979). D'autre part toute une série de composés de la même famille ont été étudiés (Oddon, Ferrari, Ferrari, Guy, Pavia, Reboul & Pépe, 1983; Darbon, Oddon, Reboul, Pépe, Guy & Pavia, 1984) afin de vérifier l'importance de l'effet *exo*-anomère (Lemieux, Koto & Voisin, 1979), parmi les facteurs responsables de la conformation préférentielle d'un aglycone autour de la liaison glycosidique.

Partie expérimentale. Préparation par désacétylation du tri-O-acétyl-3,4,6 azido-2 désoxy-2 β-D-galactopyrannoside méthylique ou éthylique. Recristallisation dans un mélange acétone-chloroforme-hexane; baguettes incolores pour (1) et plaquettes incolores pour (2). Masses volumiques mesurées par flottaison des cristaux dans un mélange hexane-CCl₄. Cristal taillé approximativement sous forme de sphère de 0,15 mm. Mesures sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 avec 2θ_{max} = 70°, radiation Mo Kα, monochromateur de graphite, enregistrement des réflexions avec (sinθ)_{max}/λ = 0,807 Å⁻¹ en balayage ω-θ, une vitesse en ω de 20° min⁻¹, et une amplitude Δθ = (2 + 0,5 tgθ)°. Paramètres des mailles affinés sur le diffractomètre à l'aide de 25 réflexions indépendantes. Pour (1), 2161 réflexions enregistrées avec h = -25 à 25, k = 0 à 13, l = 0 à 10, 822 réflexions indépendantes non observées, 1002 réflexions indépendantes avec I > 2,5σ(I). Pour (2), 2548 réflexions enregistrées avec h = 0 à 7, k = 0 à 10, l = 0 à 53, 1552 réflexions indépendantes non observées, 699 réflexions indépendantes avec I > 2,5σ(I). Trois réflexions de référence (variation ≤ 3%) contrôlées toutes les 75 réflexions. Correction de Lorentz et de polarisation, absorption ignorée. Méthodes directes (MULTAN80, Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinement à l'aide du programme SHELX76

(Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion (Cromer & Mann, 1968) pour C,N,O et valeurs données par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour H. Atomes affectés de facteurs d'agitation thermique anisotrope C, N et O; H (par Fourier différence) isotropes. Fonction $\sum w|F_o| - |F_c|^2$ minimisée. Pour (1), 187 paramètres affinés, R = 0,038, wR = 0,036 avec w = 1/σ²(F_o), série différence finale: Δρ_{min} = -0,09, Δρ_{max} = 0,14 e Å⁻³, (Δ/σ)_{max} = 0,2. Pour (2), 205 paramètres affinés, R = 0,046, wR = 0,039 avec w = 1/σ²(F_o), Δρ_{min} = -0,06, Δρ_{max} = 0,13 e Å⁻³, (Δ/σ)_{max} = 0,6.

Discussion. Les coordonnées des atomes non hydrogène sont données dans le Tableau 1,* les distances et les angles dans le Tableau 2. La configuration des molécules des composés (1) et (2) apparaît sur les Figs. 1(a) et 1(b).

Cycle D-galactopyrannoside

Le cycle a une conformation chaise comme le montre la position des atomes C(1) et C(4) qui se situent de part et d'autre d'un plan moyen A contenant les atomes C(2), C(3), C(5), O(5). Les distances correspondant au dérivé (1) des atomes C(1) et C(4) au plan A sont respectivement de -0,648 (4) et 0,714 (5) Å; celles correspondant au dérivé (2) sont de -0,681 (9) et 0,682 (7) Å.

Deux autres plans ont été considérés: le plan B défini à partir des atomes O(5), C(1), C(2) et le plan C passant par les atomes C(3), C(4), C(5). Les angles de pliage sont de 128,5 (2)° entre les plans A et B et de 127,3 (2)° entre les plans A et C pour le méthyle et de 126,9 (3) et 129,3 (3)° pour l'éthyle correspondant.

Les longueurs moyennes des liaisons C-C sont de 1,521 Å [composé (1)] et de 1,518 Å [composé (2)] et celles des trois liaisons C-O non concernées par l'effet anomère sont de 1,418 et 1,413 Å. Les valeurs moyennes des angles intracycliques qui concernent les atomes de carbone sont de 109,9° pour (1) et de 109,8° pour (2). Ces distances et angles sont tout à fait comparables aux valeurs trouvées dans la littérature pour ce type de composés (Ohanessian, Longchambon & Arene, 1978). Les longueurs de liaison C(1)-O(5) 1,417 Å [produit (1)] et 1,426 Å [produit (2)] et C(1)-O(1) 1,395 Å [produit (1)] sont similaires à celles observées dans les dérivés isopropylique (Darbon *et al.*, 1984) et *tert*-butylique (Oddon *et al.*, 1983) correspondants ainsi que dans le β-D-galactopyrannoside méthylique (Sheldrick, 1977). Par contre la liaison C(1)-O(1)

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des principaux angles de torsion et des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42131: 33 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.

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique équivalente des atomes non hydrogène

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

Composé (1)	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
C(1)	7897 (2)	-1362*	2154 (6)	2,7 (1)
C(2)	7416 (2)	-1881 (6)	3757 (6)	2,7 (1)
C(3)	6664 (2)	-2733 (6)	2907 (6)	2,6 (1)
C(4)	6172 (2)	-1783 (6)	1342 (6)	2,4 (1)
C(5)	6726 (2)	-1355 (7)	-173 (5)	2,6 (1)
C(6)	6295 (3)	-383 (7)	-1782 (6)	3,2 (2)
C(1')	9247 (3)	-456 (10)	2109 (9)	4,8 (3)
N(1)	7895 (2)	-2942 (7)	5079 (5)	3,5 (2)
N(2)	8352 (3)	-2360 (7)	6410 (6)	3,8 (2)
N(3)	8790 (5)	-1967 (6)	7694 (8)	6,9 (3)
O(5)	7404 (2)	-507 (6)	728 (4)	2,8 (1)
O(1)	8526 (2)	-443 (6)	3013 (4)	3,4 (1)
O(3)	6161 (2)	-3089 (6)	4361 (5)	3,3 (1)
O(4)	5888 (2)	-459 (6)	2151 (4)	3,1 (1)
O(6)	5636 (2)	-1180 (7)	-2826 (5)	3,5 (1)
Composé (2)				
C(1)	4491 (3)	3356 (3)	6365 (4)	5,2 (2)
C(2)	5383 (3)	1665 (3)	6111 (4)	5,0 (2)
C(3)	7103 (3)	2369 (3)	5776 (4)	4,8 (2)
C(4)	5443 (2)	3896 (3)	5556 (3)	3,9 (2)
C(5)	4557 (3)	5494 (3)	5830 (3)	4,2 (2)
C(6)	2649 (3)	7018 (3)	5610 (4)	4,8 (2)
C(1')	2370 (5)	3956 (4)	6969 (4)	7,9 (3)
C(2')	919 (6)	2838 (6)	7274 (6)	10,9 (4)
N(1)	7218 (4)	278 (3)	6321 (4)	8,4 (3)
N(2)	6148 (4)	-628 (4)	6571 (4)	9,4 (3)
N(3)	5519 (6)	-1594 (4)	6811 (4)	16,2 (4)
O(5)	2895 (2)	4710 (2)	6144 (2)	6,4 (2)
O(1)	2807 (2)	2697 (2)	6654 (2)	6,7 (2)
O(3)	7898 (3)	797 (3)	5546 (4)	4,5 (2)
O(4)	2946 (2)	3071 (2)	5386 (3)	4,5 (2)
O(6)	4013 (3)	7937 (3)	5341 (4)	5,8 (2)

* La coordonnée y de l'atome C(1) a été maintenue constant afin de déterminer l'origine sur l'axe [010].

1,358 Å du composé (2) est plus faible que celle observée dans les composés analogues déjà cités. Les longueurs de liaison O(1)–C(1') 1,424 et 1,419 Å dans (1) et (2), respectivement, sont sensiblement plus faibles que celles mesurées dans les dérivés isopropylique (1,458 Å) et *tert*-butylique (1,471 Å).

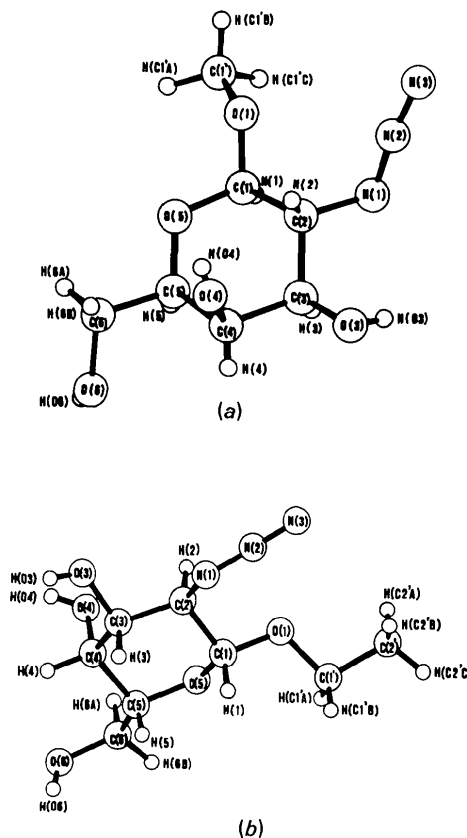


Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

	Composé (1)	Composé (2)
C(1)–C(2)	1,522 (4)	1,528 (11)
C(2)–C(3)	1,512 (4)	1,501 (15)
C(3)–C(4)	1,523 (4)	1,521 (9)
C(4)–C(5)	1,533 (4)	1,522 (9)
C(5)–O(5)	1,428 (3)	1,450 (11)
O(5)–C(1)	1,417 (4)	1,426 (9)
C(3)–O(3)	1,426 (3)	1,404 (11)
C(4)–O(4)	1,408 (4)	1,428 (6)
C(5)–C(6)	1,513 (4)	1,517 (7)
C(6)–O(6)	1,419 (4)	1,409 (15)
C(2)–N(1)	1,472 (4)	1,482 (10)
N(1)–N(2)	1,228 (4)	1,186 (14)
N(2)–N(3)	1,128 (5)	1,113 (14)
C(1)–O(1)	1,395 (4)	1,358 (11)
O(1)–C(1')	1,424 (4)	1,419 (12)
C(1')–C(2')		1,482 (18)
Angles (°)		
C(1)–C(2)–C(3)	110,8 (2)	110,4 (3)
C(2)–C(3)–C(4)	109,8 (2)	110,4 (3)
C(3)–C(4)–C(5)	108,0 (2)	109,1 (3)
C(4)–C(5)–O(5)	110,0 (2)	110,4 (3)
C(5)–O(5)–C(1)	111,9 (2)	112,1 (3)
O(5)–C(1)–C(2)	111,0 (2)	109,5 (3)
C(2)–C(3)–O(3)	111,6 (2)	109,6 (3)
C(4)–C(3)–O(3)	108,3 (2)	112,7 (3)
C(3)–C(4)–O(4)	110,8 (2)	110,3 (3)
C(5)–C(4)–O(4)	109,2 (2)	109,4 (3)
C(4)–C(5)–C(6)	112,0 (2)	114,0 (3)
O(5)–C(5)–C(6)	107,0 (2)	105,0 (3)
C(5)–C(6)–O(6)	110,5 (3)	111,5 (3)
C(1)–C(2)–N(1)	110,7 (2)	111,6 (3)
C(3)–C(2)–N(1)	106,0 (3)	106,7 (3)
C(2)–N(1)–N(2)	115,5 (3)	117,7 (4)
N(1)–N(2)–N(3)	173,2 (4)	170,0 (5)
O(5)–C(1)–O(1)	108,5 (2)	108,7 (2)
C(2)–C(1)–O(1)	107,6 (2)	109,4 (3)
C(1)–O(1)–C(1')	115,8 (3)	116,9 (4)
O(1)–C(1')–C(2')		107,6 (4)

Fig. 1. Numérotation des atomes et géométrie moléculaire obtenue à l'aide du programme ORTEPII (Johnson, 1976). (a) Composé (1), (b) composé (2).

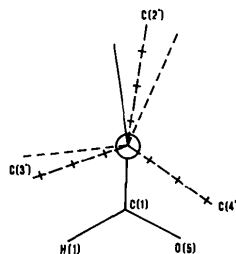


Fig. 2. Projection de Newman le long de la liaison O(1)–C(1') (— position a: dérivé éthyle; - - - position b: dérivé isopropyle; + + + position c: dérivé *tert*-butyle).

Conformation relative à la liaison extracyclique non osidique

La liaison C(6)–O(6) est *trans* par rapport à la liaison C(5)–O(5) et *gauche*, par rapport à C(4)–C(5). Cette conformation '*trans-gauche*' [C(4)–C(5)–C(6)–O(6) = $-62,6$ (3) $^\circ$ pour le dérivé (1) et $-59,9$ (4) $^\circ$ pour le dérivé (2)] est différente de celles calculées dans le *tert*-butylique (Oddon *et al.*, 1983) ($-174,5^\circ$) et dans l'isopropylique (Darbon *et al.*, 1984) ($-171,1^\circ$) correspondants.

Liaison glycosidique

La conformation du cycle est 4C_1 (D) avec ϕ [C(5)–O(5)–C(1)–O(1)] = $-177,8$ (4) [molécule (1)] et $180,0$ (4) $^\circ$ [molécule (2)]. L'angle de torsion ϕ [C(2)–C(1)–O(1)–C(1')] = $149,6$ (4) $^\circ$ du composé (1) est identique à celui observé dans l'azido-2 désoxy-2 β -D-galactopyrannoside *tert*-butylique ($149,3^\circ$) tandis que la valeur de l'angle ϕ dans le composé (2) [$164,6$ (5) $^\circ$] est plus proche de celle calculée dans l'azido-2 désoxy-2 β -D-galactopyrannoside isopropylique ($157,8^\circ$). La valeur de l'angle ψ [C(1)–O(1)–C(1')–C(2')] dans le dérivé (2) [$-170,4$ (6) $^\circ$] diffère de celle observée sur les dérivés *tert*-butylique ($+172,3^\circ$) et isopropylique ($+156,2^\circ$). Ces valeurs des angles ϕ et ψ proches de $\pm 180^\circ$ plaident en faveur d'une contribution importante de l'effet *exo*-anomère (Lemieux *et al.*, 1979). Par ailleurs la comparaison des structures cristallines des β -D-galactopyrannosides méthylique, éthylique, isopropylique et *tert*-butylique (Fig. 2) montre clairement que le remplacement progressif des hydrogènes aglyconiques par un méthyle suit l'ordre de priorité suivant:

- méthyle antipériplanaire par rapport à la liaison C(1)–O(1) (position a);
- méthyle *gauche* par rapport à C(1)–O(1) et *syn* par rapport à H(1) (position b);
- méthyle *gauche* par rapport à C(1)–O(1) et *syn* par rapport à O(5) (position c).

Groupe azido

Dans la série des quatre composés de la même famille (1) et (2), *tert*-butylique, isopropylique, les angles de torsion τ_1 [N(3)–N(2)–N(1)–C(2)] et τ_2 [N(2)–N(1)–C(2)–C(1)] ont respectivement les valeurs suivantes: $176,7$ (5) et $85,6$ (4); $180,0$ (7) et $68,1$ (5); $-177,1$ et $87,9$; $180,0$ et $149,1^\circ$. Nous voyons que seul l'azido-2 désoxy-2 β -D-galactopyrannoside isopropylique se distingue des trois autres produits avec une valeur très différente de son angle τ_2 . En effet, lorsque l'on regarde l'empilement des molécules dans le cristal on constate que pour le composé isopropylique, les dipôles formés par les groupements azido sont parallèles et en opposition. Cette conformation est stabilisée par l'interaction dipôle-dipôle.

Interactions intermoléculaires

La Fig. 3 représente la projection de la maille sur (001) suivant l'axe [001] pour le composé (1) et sur (100) suivant l'axe [100] pour le composé (2). La cohésion du cristal est assurée par deux liaisons hydrogène intermoléculaires.

Dérivé (1):

–liaison H entre H(O3) et O(1ⁱ); le calcul donne O(3)–H(O3) 0,67 (8), O(1ⁱ)...H(O3) 2,14 (9), O(3)...O(1ⁱ) 2,772 (6) Å avec O(3)–H(O3)...O(1ⁱ) 156 (6) $^\circ$ [(i) $1,5 - x, -0,5 + y, 1 - z$].

–liaison H entre H(O6ⁱⁱ) et O(3) avec O(6ⁱⁱ)–H(O6ⁱⁱ) 0,71 (9), H(O6ⁱⁱ)...O(3) 2,10 (9), O(6ⁱⁱ)...O(3) 2,805 (6) Å et O(6ⁱⁱ)–H(O6ⁱⁱ)...O(3) 169 (6) $^\circ$ [(ii) $x, y, 1 + z$].

Dérivé (2):

–liaison H entre H(O4) et O(6ⁱⁱⁱ), et nous avons O(4)–H(O4) 0,81 (14), O(6ⁱⁱⁱ)...H(O4) 1,88 (13), O(4)...O(6ⁱⁱⁱ) 2,682 (16) Å et O(4)–H(O4)...O(6ⁱⁱⁱ) 170 (4) $^\circ$ [(iii) $x, 1 - y, 1 - z$].

–liaison H entre H(O6^{iv}) et O(3) avec O(6^{iv})–H(O6^{iv}) 0,81 (5), H(O6^{iv})...O(3) 2,04 (6), O(6^{iv})...O(3) 2,782 (5) Å et O(6^{iv})–H(O6^{iv})...O(3) 152 (5) $^\circ$ [(iv) $x, -1 + y, z$].

Nous tenons à remercier M S. Lecoq du Centre de Diffractométrie Automatique (Université de Lyon I, France) pour l'assistance technique qu'il nous a apportée lors de l'enregistrement des intensités diffractées.

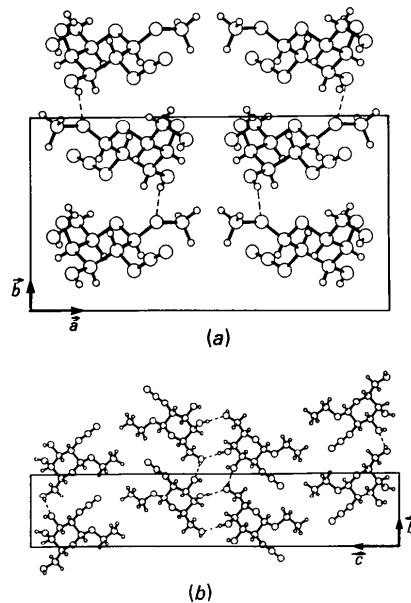


Fig. 3. Structures de (a) composé (1) et (b) composé (2).

Références

- CARTRON, J. P., ANDREU, G., CARTRON, J., BIRD, W. G., SALMON, CH. & GERBAL, A. (1978). *Eur. J. Biochem.* **92**, 111–119.
- CARTRON, J. P. & NURDEN, A. T. (1979). *Nature (London)*, **282**, 621–623.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DARBON, N., ODDON, Y., REBOUL, J. P., PÉPE, G., GUY, E. & PAVIA, A. A. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 292–294.
- FERRARI, B. & PAVIA, A. A. (1980). *Carbohydr. Res.* **79**, C1–C7.
- FERRARI, B. & PAVIA, A. A. (1982). *Bioorg. Chem.* **11**, 85–95.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LACOMBE, J. M., PAVIA, A. A. & ROCHEVILLE, J. M. (1981). *Can. J. Chem.* **59**, 473–481.
- LEMIEUX, R. U., KOTO, S. & VOISIN, D. (1979). *Anomeric Effect, Origin and Consequences*, édité par W. A. SZAREK & D. R. HORTON, *ACS Symp. Ser.* n° 87, pp. 17–29.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- ODDON, Y., FERRARI, B., GUY, E., PAVIA, A. A., REBOUL, J. P. & PÉPE, G. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1306–1309.
- OHANESSIAN, T., LONGCHAMON, F. & ARENE, F. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3666–3667.
- PAVIA, A. A. & LACOMBE, J. M. (1981). *Nouv. J. Chim.* **5**, 100–108.
- SHELDRIK, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3003–3005.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SPRINGER, G. F. & TEGTMEYER, H. (1981). *Br. J. Haematol.* **47**, 453–460.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1104–1106

Dehydroretronecine,* C₈H₁₁NO₂

BY M. F. MACKAY AND P. MITRPRACHACHON

Department of Physical Chemistry, La Trobe University, Bundoora, Victoria 3083, Australia

AND C. C. J. CULVENOR

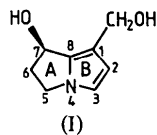
Division of Animal Health, CSIRO, Parkville, Victoria 3052, Australia

(Received 7 January 1985; accepted 25 March 1985)

Abstract. $M_r = 153.2$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 7.370$ (1), $b = 8.148$ (1), $c = 12.847$ (1) Å, $V = 771.5$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.319$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 0.69$ mm⁻¹, $F(000) = 328$, $T = 289$ (1) K. Final $R = 0.045$ for 685 observed reflections. The pyrrolizidine nucleus is planar within ± 0.04 (1) Å except for C(6) which lies on the opposite side of the plane from the C(7)-hydroxyl oxygen substituent; bond lengths in ring B indicate extensive electron delocalization. Hydrogen bonds involving only the hydroxyl substituents link the molecules into sheets perpendicular to the c axis.

Introduction. The nucleotoxic properties of the pyrrolizidine alkaloids are due to metabolic activation to the corresponding pyrrole derivatives or dehydroalkaloids (McLean, 1970; Huxtable, 1979, 1980). Dehydroretronecine (I), itself an active metabolite, is formed on hydrolysis of the dehydroalkaloids and has been prepared by oxidation of retronecine (Culvenor, Edgar, Smith & Tweeddale, 1970). This analysis was carried out so that the conformation of the pyrrolizidine

nucleus in the dehydroaminodiol could be compared with its conformation in two typical macrocyclic dehydroalkaloids, dehydrosenecionine and dehydromonocrotaline (Mackay, Sadek, Culvenor & Smith, 1983, 1984).



Experimental. Title compound, prepared by the method of Culvenor *et al.* (1970), formed colourless prisms from benzene. As the crystal proved unstable in air a crystal ca $0.52 \times 0.28 \times 0.20$ mm was sealed in a thin-walled Lindemann-glass tube for the data collection; 25 reflections used for measuring lattice parameters. Cu $K\alpha$ radiation (graphite-crystal monochromator), Rigaku-AFC four-circle diffractometer; of 782 non-equivalent reflections ($2\theta_{\text{max}} = 130^\circ$, range of hkl : 0–8, 0–9, 0–15) recorded by an ω – 2θ scan of 4° min^{-1} and with 10 s stationary background counts, 685 with $I_o > 2\sigma(I_o)$ used for structure refinement; three reference reflections monitored every 50 reflections

* 1β -Hydroxy-2,3-dihydro-1H-pyrrolizine-7-methanol.