

References

- Allen, F. H., Kennard, O. & Taylor, R. (1983). *Acc. Chem. Res.* 16, 146-153.
- Beddoes, R. L., Dalton, L., Joule, J. A., Mills, O. S., Street, J. D. & Watt, C. I. F. (1986). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, p. 787.
- Boer, J. L. de & Duisenberg, A. J. M. (1984). *Acta Cryst.* A40, C410.
- Bolhuis, F. van (1971). *J. Appl. Cryst.* 4, 263-264.
- Cromer, D. T. & Liberman, D. (1970). *J. Chem. Phys.* 53, 1891-1898.
- Cromer, D. T. & Mann, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321-324.
- Enraf-Nonius (1988). *CAD-4 Manual*. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Hall, S. R. & Stewart, J. M. (1990). Editors. *Xtal3.0 Reference Manual*. Univ. of Western Australia, Australia, and Maryland, USA.
- Law, K. W., Lai, T. F., Sammes, M. P., Katritzky, A. R. & Mak, T. C. W. (1984). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 111-117.
- Le Page, Y. (1982). *J. Appl. Cryst.* 15, 255-259.
- Le Page, Y. (1987). *J. Appl. Cryst.* 20, 264-269.
- Le Page, Y. (1988). *J. Appl. Cryst.* 21, 983-984.
- Leusink, F. R., ten Have, R., van den Berg, K. J. & van Leusen, A. M. (1992). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1401-1402.
- McCandlish, L. E., Stout, G. H. & Andrews, L. C. (1975). *Acta Cryst.* A31, 245-249.
- Meetsma, A. (1992). Extended version of *PLUTO*. Univ. of Groningen, The Netherlands.
- Motherwell, W. D. S. & Clegg, W. (1978). *PLUTO*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- Olthof-Hazekamp, R. (1990). *Xtal3.0 Reference Manual*, edited by S. R. Hall, & J. M. Stewart. Univ. of Western Australia, Australia, and Maryland, USA.
- Pelletier, S. W., DeCamp, W. H., Finer-Moore, J. & Micóvić, I. V. (1980). *Acta Cryst.* B26, 3040-3044.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* A46, 467-473.
- Spek, A. L. (1982). *The EUCLID package*. In *Computational Crystallography*, edited by D. Sayre, p. 528. Oxford: Clarendon Press.
- Spek, A. L. (1988). *J. Appl. Cryst.* 21, 578-579.
- Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* A46, C34.

Acta Cryst. (1993). C49, 828-830

Structure du (2*S*,6'*R*)-2-Amino-2-(1,2,3,4-di-*O*-isopropylidène- α -D-galactopyranos-6-yl)acétate de Méthyle

A. CHIARONI AND C. RICHE

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS,
91198 Gif sur Yvette CEDEX, France

E. M. EL HADRAMI, J.-P. LAVERGNE AND P. VIALLEFONT

URA CNRS 468, Université Montpellier II, Sciences
et Techniques du Languedoc, 34095 Montpellier
CEDEX 2, France

(Reçu le 23 septembre 1992, accepté le 26 octobre 1992)

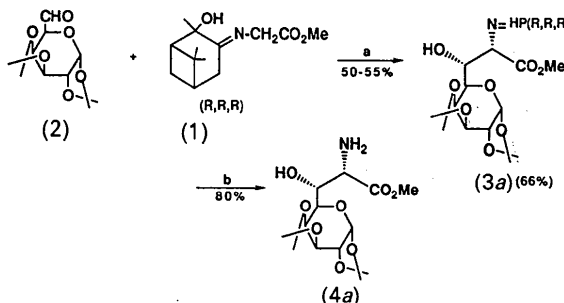
Abstract

The relative stereochemistry of the major synthetic product β -glycosyl- β -hydroxy- α -amino ester has been established as 2*S*,6'*R*. The two molecules of the asymmetric

unit adopt a similar conformation whereby an intramolecular hydrogen bond N—H...O—H fixes the amino ester in a planar conformation. All intermolecular hydrogen bonds linking *A* to *A*, *B* to *B*, *A* to *B* and *B* to *A* form infinite chains along the *a* axis.

Commentaire

Nous avons décrit récemment la première synthèse de *C*-glycosyl- β -hydroxy- α -amino esters (El Hadrami, Lavergne, Viallefont, Riche & Chiaroni, 1992). L'action de l'énolate chiral dérivé de la glycine, préparé par action du tertibutylate de potassium sur la base de Schiff (1), sur la fonction aldéhyde du 1,2:3,4-di-*O*-isopropylidène- α -D-galacto-hexadialdo-1,5 pyranose (2) est diastéréosélective. Elle conduit à deux diastéréoisomères dans la proportion 2:1. Le composé majoritaire (3a) a pu être isolé; il conduit après hydrolyse par l'acide citrique au β -glycosyl- β -hydroxy- α -amino ester (4a) dont la structure cristalline a été déterminée dans le but de préciser la stéréochimie de la chaîne.



a: ^tBuOK/THF, 195 K. b: acide citrique 15%, RT, 4 jours

La structure est représentée sur la Fig. 1 avec la configuration absolue déduite de celle du galactose de départ. La configuration absolue des atomes de carbone C2 et C3 est respectivement *S* et *R*. Les deux molécules indépendantes de l'unité asymétrique sont dans des conformations pratiquement identiques. Une comparaison systématique des longueurs de liaison, des angles de valence et des angles de torsion donne respectivement un écart type de 0,012 Å, 0,7 et 2,3°. Une liaison hydrogène intramoléculaire N7—H...O8 [N7A...O8A 2,715(6), N7B...O8B 2,706(6) Å] assure la planéité de l'ensemble N7, C2, C1, O8, O9 et C15 [écart maximum 0,034 (*A*) et 0,046 Å (*B*)].

L'empilement cristallin est représenté sur la Fig. 2. Les molécules *A* entre elles (*B* entre elles) forment des chaînes infinies le long de l'axe *a* reliées par des liaisons hydrogène entre l'amine N7 et l'hydroxyle O6 [N7—H...O6: N7A...O6A (1+x, y, z) 3,076(6), N7B...O6B (x-1, y, z) 3,074(5) Å]. Les molécules *A* et *B* sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène O6A—H...N7B [1-x, y+1/2, 2-z; 2,767(6) Å] et O6B—H...N7A [2-x, y-1/2, 2-z; 2,743(5) Å]. Ces liaisons hydrogène ne forment pas un dimère mais une chaîne infinie le long de

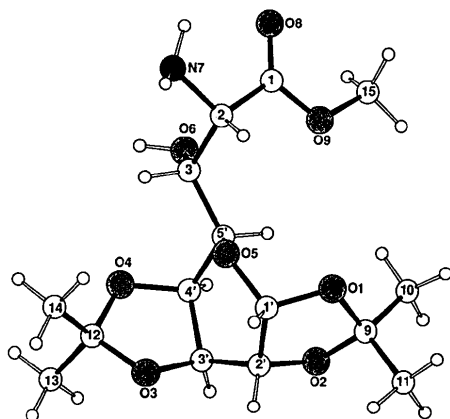
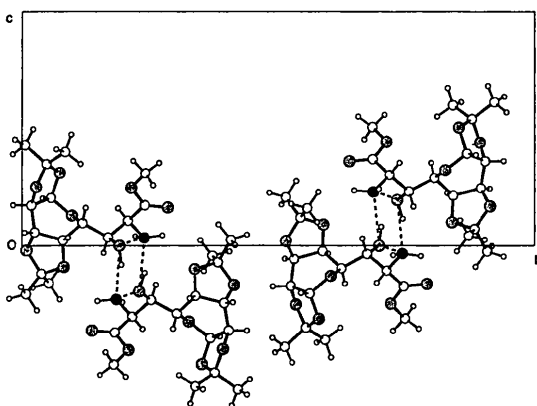


Fig. 1. Vue de la molécule montrant la numérotation des atomes.

Fig. 2. Vue de l'empilement cristallin suivant *a*. Les liaisons hydrogène sont indiquées par des lignes en pointillés.

l'axe *a*. Les deux molécules indépendantes *A* et *B* forment un dimère relié par des liaisons faibles de van der Waals entre les parties hydrophobes (isopropylidène). Les contacts les plus courts sont C13*A*...C13*B* [4,066(9) Å], C11*A*...C11*B* [4,220(9) Å] et H3'*B*...H2'*A* [2,77 Å].

Partie expérimentale

Données cristallines

C₁₅H₂₅NO₈

M_r = 347,36

Monoclinique

*P*2₁

a = 5,648 (2) Å

b = 26,369 (8) Å

c = 11,868 (4) Å

β = 90,19 (2)°

V = 1767,5 (10) Å³

Z = 4

D_x = 1,31 Mg m⁻³

Cu *K*α radiation

λ = 1,5418 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

θ = 10,05–21,24°

μ = 0,86 mm⁻¹

T = 293 K

Prisme

0,30 × 0,20 × 0,05 mm

Incolore

Collection des données

Diffractomètre Nonius

CAD-4

*R*_{int} = 0,021

θ_{max} = 59,90°

Balayage θ/2θ

Pas de correction

d'absorption

2827 réflexions mesurées

2689 réflexions

indépendantes

2028 réflexions observées

[*I* > 3,0σ(*I*)]

h = -6 → 6

k = 0 → 29

l = 0 → 13

3 réflexions de référence

fréquence: 60 min

variation d'intensité: au-

cune

Affinement

Affinement basé sur les *F*

R = 0,038

wR = 0,051

S = 0,98

2028 réflexions

226 paramètres

Paramètres des atomes

d'hydrogène en position

théorique

w = 1/[σ²(*F*) + 0,0016*F*²]

(Δ/σ)_{max} = 0,09

Δρ_{max} = 0,17 e Å⁻³

Δρ_{min} = -0,16 e Å⁻³

Facteurs de diffusion de

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV, Tableau

2,2B)

Collection des données: Nonius CAD-4 software. Réduction des données: *NONIUS* (Riche, 1989). Programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Les dessins ont été obtenus à l'aide de *R3M* (Riche, 1983) et *ORTEP* (Johnson, 1965). Programme(s) pour la préparation du manuscrit: *ACTACIF* (Riche, 1992).

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (Å²)

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Molécule A				
C1'	1,2100 (8)	0,5578 (2)	0,7932 (4)	0,045 (5)
C2'	1,0165 (9)	0,5201 (2)	0,8249 (4)	0,047 (5)
C3'	0,9168 (9)	0,5268 (2)	0,9412 (4)	0,049 (5)
C4'	0,8700 (7)	0,5821 (2)	0,9753 (4)	0,039 (4)
C5'	1,0043 (7)	0,6195 (2)	0,9018 (3)	0,035 (4)
C3	1,0591 (8)	0,6693 (2)	0,9630 (3)	0,035 (4)
C2	1,2029 (8)	0,7076 (2)	0,8915 (3)	0,040 (4)
C1	1,0372 (9)	0,7409 (2)	0,8242 (4)	0,047 (5)
C9	0,9368 (9)	0,5496 (2)	0,6469 (4)	0,050 (5)
C10	0,7671 (12)	0,5868 (3)	0,5952 (5)	0,078 (7)
C11	1,0058 (13)	0,5081 (2)	0,5660 (5)	0,077 (7)
C12	1,0714 (9)	0,5395 (2)	1,1193 (4)	0,048 (5)
C13	0,9338 (12)	0,5102 (2)	1,2069 (5)	0,074 (7)
C14	1,3132 (12)	0,5534 (3)	1,1605 (7)	0,097 (9)
C15	0,7402 (12)	0,7427 (3)	0,6862 (6)	0,093 (8)
O1	1,1433 (5)	0,5754 (1)	0,6850 (2)	0,049 (3)
O2	0,8299 (6)	0,5298 (1)	0,7460 (3)	0,052 (3)
O3	1,0946 (8)	0,5107 (1)	1,0186 (3)	0,066 (4)
O4	0,9399 (7)	0,5838 (1)	1,0896 (3)	0,055 (4)
O5	1,2287 (5)	0,5988 (1)	0,8688 (2)	0,041 (3)
O6	0,8455 (6)	0,6919 (1)	0,9981 (3)	0,045 (3)
O8	1,0240 (9)	0,7860 (2)	0,8340 (3)	0,082 (5)
O9	0,9104 (6)	0,7148 (1)	0,7499 (3)	0,061 (4)
N7	1,3517 (8)	0,7391 (2)	0,9655 (3)	0,054 (5)
Molécule B				
C1'	0,3049 (8)	0,3665 (2)	0,6045 (4)	0,044 (4)
C2'	0,5093 (9)	0,4024 (2)	0,6372 (4)	0,050 (5)
C3'	0,6067 (9)	0,3937 (2)	0,7543 (4)	0,048 (5)
C4'	0,6368 (8)	0,3385 (2)	0,7853 (4)	0,041 (4)
C5'	0,5011 (7)	0,3022 (2)	0,7100 (3)	0,035 (4)
C3	0,4400 (7)	0,2524 (2)	0,7676 (3)	0,034 (4)
C2	0,2955 (8)	0,2149 (2)	0,6963 (3)	0,038 (4)
C1	0,4565 (9)	0,1814 (2)	0,6286 (4)	0,048 (5)
C9	0,5733 (9)	0,3758 (2)	0,4580 (4)	0,055 (5)
C10	0,7325 (12)	0,3383 (3)	0,3991 (6)	0,085 (8)

C11	0,5086 (14)	0,4203 (3)	0,3852 (5)	0,087 (8)	C14—C12—O3	108,6 (5)	107,7 (4)
C12	0,4337 (8)	0,3813 (2)	0,9291 (4)	0,046 (5)	C14—C12—O4	110,8 (4)	111,7 (4)
C13	0,5601 (10)	0,4064 (2)	1,0257 (5)	0,064 (6)	O3—C12—O4	106,2 (4)	106,3 (4)
C14	0,1800 (10)	0,3701 (3)	0,9574 (6)	0,091 (9)	C1'—O1—C9	110,4 (3)	109,6 (4)
C15	0,7608 (11)	0,1801 (3)	0,4921 (5)	0,085 (8)	C2'—O2—C9	107,1 (3)	106,4 (4)
O1	0,3636 (6)	0,3505 (2)	0,4939 (3)	0,057 (4)	C3'—O3—C12	108,4 (4)	109,4 (4)
O2	0,6893 (6)	0,3917 (1)	0,5586 (3)	0,054 (3)	C4'—O4—C12	110,8 (3)	110,5 (3)
O3	0,4349 (8)	0,4123 (1)	0,8314 (3)	0,068 (4)	C1'—O5—C5'	113,7 (3)	113,7 (3)
O4	0,5598 (6)	0,3365 (1)	0,9005 (3)	0,054 (4)	C1—O9—C15	116,5 (4)	116,0 (4)
O5	0,2796 (5)	0,3242 (1)	0,6755 (3)	0,042 (3)			
O6	0,6529 (5)	0,2291 (1)	0,8045 (2)	0,045 (3)	O5—C1'—C2'—C3'	-12,2 (4)	-14,8 (4)
O8	0,4706 (8)	0,1365 (2)	0,6373 (3)	0,075 (5)	C1'—C2'—C3'—C4'	42,6 (4)	42,5 (4)
O9	0,5854 (6)	0,2083 (1)	0,5548 (3)	0,058 (4)	C2'—C3'—C4'—C5'	-18,4 (4)	-16,9 (4)
N7	0,1476 (8)	0,1832 (2)	0,7695 (3)	0,051 (4)	C3'—C4'—C5'—O5	-33,9 (4)	-35,1 (4)
					C4'—C5'—O5—C1'	68,8 (4)	66,6 (4)
					C5'—O5—C1'—C2'	-43,4 (4)	-39,9 (4)
					O1—C1'—C2'—O2	-14,7 (4)	-16,3 (4)
					C1'—C2'—O2—C9	27,4 (4)	29,8 (4)
					C2'—O2—C9—O1	-29,7 (4)	-32,2 (4)
					O2—C9—O1—C1'	20,2 (4)	21,5 (4)
					C9—O1—C1'—C2'	-3,3 (4)	-3,1 (4)
					O3—C3'—C4'—O4	-24,5 (4)	-22,9 (4)
					C3'—C4'—O4—C12	13,2 (4)	14,9 (4)
					C4'—O4—C12—O3	3,1 (4)	-1,0 (4)
					O4—C12—O3—C3'	-19,8 (4)	-14,6 (4)
					C12—O3—C3'—C4'	27,4 (4)	23,5 (4)
					O3—C3'—C4'—O4	-24,5 (4)	-22,9 (4)
					C1'—O5—C5'—C3	-168,8 (4)	-170,2 (4)
					O4—C4'—C5'—C3	-35,8 (4)	-36,6 (4)
					O5—C5'—C3—C2	57,0 (4)	56,7 (4)
					O5—C5'—C3—O6	-180,0 (4)	-179,5 (4)
					C4'—C5'—C3—C2	178,2 (5)	178,1 (5)
					C4'—C5'—C3—O6	-58,8 (4)	-58,1 (4)
					C5'—C3—C2—C1	89,0 (4)	88,4 (4)
					C5'—C3—C2—N7	-149,9 (5)	-150,8 (5)
					O6—C3—C2—N7	87,3 (4)	86,0 (4)
					C3—C2—C1—O8	118,2 (5)	117,6 (5)
					C3—C2—C1—O9	-63,5 (4)	-62,6 (4)
					N7—C2—C1—O8	-2,9 (4)	-3,7 (4)
					C2—C1—O9—C15	177,0 (6)	174,9 (6)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

	Molécule A	Molécule B
C1'—C2'	1,526 (7)	1,541 (7)
C1'—O1	1,414 (5)	1,419 (6)
C1'—O5	1,408 (5)	1,404 (5)
C2'—C3'	1,502 (7)	1,510 (7)
C2'—O2	1,432 (6)	1,410 (6)
C3'—C4'	1,537 (6)	1,512 (7)
C3'—O3	1,424 (6)	1,424 (6)
C4'—C5'	1,521 (6)	1,517 (6)
C4'—O4	1,413 (5)	1,436 (5)
C5'—C3	1,531 (6)	1,519 (6)
C5'—O5	1,436 (5)	1,438 (5)
C3—C2	1,550 (6)	1,536 (6)
C3—O6	1,410 (5)	1,419 (5)
C2—C1	1,509 (7)	1,503 (6)
C2—N7	1,470 (6)	1,467 (6)
C1—O8	1,199 (7)	1,189 (7)
C1—O9	1,327 (6)	1,343 (6)
C9—C10	1,500 (8)	1,510 (9)
C9—C11	1,508 (8)	1,503 (8)
C9—O1	1,422 (6)	1,425 (6)
C9—O2	1,423 (6)	1,422 (6)
C12—C13	1,514 (8)	1,503 (7)
C12—C14	1,495 (8)	1,502 (8)
C12—O3	1,422 (6)	1,419 (6)
C12—O4	1,427 (6)	1,422 (6)
C15—O9	1,425 (8)	1,446 (7)
C2'—C1'—O1	104,4 (4)	103,7 (4)
C2'—C1'—O5	113,3 (4)	114,4 (4)
O1—C1'—O5	110,3 (3)	110,1 (4)
C1'—C2'—C3'	114,9 (4)	114,1 (4)
C1'—C2'—O2	104,3 (4)	104,6 (4)
C3'—C2'—O2	107,6 (4)	108,5 (4)
C2'—C3'—C4'	114,8 (4)	114,2 (4)
C2'—C3'—O3	107,0 (4)	107,0 (4)
C4'—C3'—O3	103,6 (4)	104,6 (4)
C3'—C4'—C5'	112,2 (4)	114,1 (4)
C3'—C4'—O4	103,6 (3)	103,5 (4)
C5'—C4'—O4	113,1 (3)	112,5 (3)
C4'—C5'—C3	112,6 (3)	113,3 (3)
C4'—C5'—O5	110,6 (3)	110,5 (3)
C3—C5'—O5	106,2 (3)	106,2 (3)
C5'—C3—C2	113,8 (3)	115,4 (3)
C5'—C3—O6	109,3 (3)	108,7 (3)
C2—C3—O6	109,7 (3)	109,8 (3)
C3—C2—C1	110,1 (4)	110,6 (4)
C3—C2—N7	109,9 (4)	110,1 (3)
C1—C2—N7	109,9 (4)	109,2 (4)
C2—C1—O8	124,4 (5)	125,3 (4)
C2—C1—O9	112,5 (4)	111,6 (4)
O8—C1—O9	123,1 (5)	123,1 (5)
C10—C9—C11	112,3 (5)	113,0 (5)
C10—C9—O1	109,9 (4)	109,2 (4)
C10—C9—O2	107,8 (4)	107,9 (4)
C11—C9—O1	109,6 (4)	109,6 (4)
C11—C9—O2	111,8 (4)	111,2 (4)
O1—C9—O2	105,2 (4)	105,5 (4)
C13—C12—C14	111,8 (5)	111,5 (5)
C13—C12—O3	110,6 (4)	111,5 (4)
C13—C12—O4	108,7 (4)	108,1 (4)

L'affinement en deux blocs fixe l'origine dans le groupe spatial $P2_1$. Coordonnées des atomes d'hydrogène sur O6 et N7 affinées. Facteur de température des atomes d'hydrogène égal à $1,10 \times U_{eq}$ de l'atome porteur.

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotropes, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances et angles des atomes d'hydrogène et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 55799: 14 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: PA1031]

Références

- El Hadrami, E. M., Laverigne, J.-P., Viallefont, P., Riche, C. & Chiaroni, A. (1992). *Synth. Commun.* Sous presse.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Riche, C. (1983). *R3M*. Représentation et manipulation de modèles moléculaires. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Riche, C. (1989). *NONIUS*. Programme pour réduction des données pour diffractomètre Nonius CAD-4. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Riche, C. (1992). *ACTACIF*. Logiciel de préparation des fichiers CIF. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86*. Programme pour la solution des structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.