

STRUCTURE CRISTALLINE DE LA *O*- α -D-MANNOPYRANOSYL-(1 \rightarrow 3)-L-THRÉONINE*

NICOLE DARBON, YVES ODDON, JEAN-MICHEL LACOMBE ET ANDRÉ A. PAVIA[†]

Laboratoire de Chimie Bioorganique, U.E.R. des Sciences, 33, rue Louis Pasteur, F-84000 Avignon (France)

(Reçu le 20 juillet 1983; accepté le 12 août 1983)

ABSTRACT

The structure of *O*- α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-L-threonine, determined by direct method and refined to a final R value of 0.038, shows a monoclinic cell having space group $P2_1$, a 7.732 (2), b 8.628 (3), c 9.939 (2) Å, and β 112.45 (2) $^\circ$. Both X-ray crystallography and 400-MHz 1H -n.m.r. data are in agreement with a conformation of the threonine molecule in which $H\alpha$ and $H\beta$ are in a nearly *gauche-gauche* relationship. Such orientation is basically different from that reported earlier for threonine by X-ray analysis, in which $H\alpha$ and $H\beta$ were shown to be in an antiperiplanar relationship.

SOMMAIRE

La structure de la *O*- α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-L-thréonine, résolue par méthode directe et affinée jusqu'à une valeur finale de R 0,038 indique une maille monoclinique ayant un groupe spatial $P2_1$ a 7,732 (2), b 8,628 (3), c 9,939 (2) Å et β 112,45 (2) $^\circ$. Les résultats de l'étude par diffraction de rayons-X et par r.m.n.- 1H à 400 MHz sont en accord avec une orientation de la molécule de thréonine dans laquelle les protons $H\alpha$ et $H\beta$ sont en relation *gauche-gauche*. Cette conclusion diffère de celle déduite de l'étude de la thréonine par rayons-X dans laquelle les protons $H\alpha$ et $H\beta$ sont en position antipériplanaire.

INTRODUCTION

Les chaînes oligosaccharidiques des glycoprotéines sont fixées au squelette peptidique par différentes liaisons covalentes¹⁻⁴, les plus souvent rencontrées étant 2-acétamido-1-*N*-(4-L-aspartoyl)-2-désoxy- β -D-glucopyranosylamine, *O*-(2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-L-sérol et -L-thréonine, *O*- β -D-

*Dédicé au Professor Raymond U. Lemieux.

[†]À qui toute correspondance doit être adressée.

galactopyranosyl-(1→5)-L-hydroxylysine et *O*- β -D-xylopyranosyl-(1→3)-L-sérine²⁰. Parmi les moins répandues se trouve la *O*-(α -D-mannopyranosyl)-(1→3)-L-thréonine (1). Ce dernier type de liaison a été mis en évidence ou suggéré⁵⁻⁹ dans de nombreuses glycoprotéines de parois des cellules végétales, ou d'enzymes comme l'invertase ou la glucoamylase (*Aspergillus niger*). Le composé 1 a été synthétisé dans notre laboratoire¹⁰ et étudié¹¹ par spectroscopie de r.m.n.-¹³C. Dans ce travail nous en rapportons la structure cristalline. C'est à notre connaissance le premier exemple de glycopeptide de configuration anomérique α étudié par diffraction de rayons-X. La comparaison de cette structure avec celle de la thréonine elle-même¹² met en évidence le rôle fondamental qu'un résidu glycosyle peut jouer sur la conformation de l'acide aminé. La conformation décrite dans ce travail est très proche de celle trouvée par spectroscopie de r.m.n.-¹H pour ce même glycopeptide et pour la thréonine dans les peptides^{13,14} Thr-Thr ou Thr-His, tous en solution aqueuse. Elle est par contre très différente de celle de la thréonine à l'état solide¹².

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le composé 1 sous forme de poudre a été dissous dans un mélange eau-1,2-diméthoxyéthane-éthanol. Des aiguilles transparentes se sont formées à température ambiante par évaporation lente.

Les paramètres cristallins ont été affinés sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 (Centre de Diffractométrie, Université Lyon I, France) à l'aide de 25 réflexions indépendantes. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le Tableau I. L'enregistrement des réflexions a été effectué en balayage ω - θ avec la radiation CuK α issue d'un monochromateur de graphite. Les mesures ont été corrigées de facteurs de Lorentz et polarisation; 1182 réflexions indépendantes d'intensité $I > 2,5 \sigma(I)$ [$\sigma(I)$ étant l'erreur due au comptage statistique] ont été retenues pour la détermination et l'affinement de la structure.

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Formule moléculaire	C ₁₀ H ₁₉ O ₈ N
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	P ₂ 1
Dimensions de la maille (Å)	
<i>a</i>	7,732 (2) Å
<i>b</i>	8,628 (3) Å
<i>c</i>	9,939 (2) Å
β	112,45 (2)°
Volume de la maille (Å ³)	612,8
<i>Z</i>	2
Masse volumique calculée (g · cm ⁻³)	1,525
Masse volumique mesurée (g · cm ⁻³)	1,51 (2)
F(000)	300
Coefficient d'absorption linéaire μ (CuK α , cm ⁻¹)	12,0

La structure a été résolue par les méthodes directes de phasage à l'aide du programme MULTAN¹⁵ dans le cadre d'une hypothèse non centrée. Les facteurs de structure normalisés $E \geq 1,2$ ont été retenus pour la détermination de phase de l'ensemble des facteurs de structure. La carte de densité électronique correspondant à la meilleure figure de mérite a fait apparaître le squelette de la molécule.

TABLEAU II

COORDONNÉES RÉDUITES DES ATOMES DE CARBONE, D'AZOTE ET D'OXYGÈNE ($\times 10^4$)^a ET DES ATOMES D'HYDROGÈNE ($\times 10^3$)^a

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C-1	4596(5)	1218 ^b	6656(4)
C-2	3720(6)	-129(6)	7174(5)
C-3	4815(6)	-448(6)	8769(5)
C-4	6862(6)	-707(7)	9040(4)
C-5	7634(6)	654(7)	8471(4)
C-6	9582(6)	297(7)	8545(5)
C-7	884(6)	3523(7)	5281(4)
C-8	2446(6)	4758(7)	5877(4)
C-9	4364(6)	3969(6)	6443(5)
C-10	5968(6)	5008(8)	7363(6)
N	2094(5)	5740(7)	6975(4)
O-5	6528(4)	952(6)	6970(3)
O-1	4302(4)	2610(6)	7281(3)
O-2	3761(4)	-1477(6)	6347(3)
O-3	4035(6)	-1759(6)	9204(5)
O-4	7884(6)	-828(7)	10567(4)
O-6	10479(5)	1605(7)	8228(4)
O-7-1	973(5)	2676(6)	4307(4)
O-7-2	-352(4)	3506(6)	5822(3)
H(C-1)	401(7)	135(8)	557(6)
H(C-2)	249(12)	19(11)	708(9)
H(C-3)	480(11)	35(11)	926(9)
H(C-4)	697(9)	-157(9)	854(7)
H(C-5)	770(9)	139(9)	902(8)
H(C-6-1)	956(8)	-55(8)	789(6)
H(C-6-2)	1032(10)	6(10)	952(8)
H(C-8)	241(8)	532(8)	510(6)
H(C-9)	453(8)	369(8)	563(6)
H(C-10-1)	600(10)	589(10)	695(8)
H(C-10-2)	722(8)	446(8)	759(6)
H(C-10-3)	597(10)	533(10)	836(8)
H(N-1)	278(13)	504(12)	736(10)
H(N-2)	71(14)	604(13)	676(10)
H(N-3)	303(13)	655(13)	715(11)
H(O-2)	244(15)	-172(15)	548(11)
H(O-3)	451(14)	-188(14)	1007(12)
H(O-4)	853(16)	-178(14)	1080(13)
H(O-6)	1196(14)	147(14)	876(12)

^aLes écarts-types sont donnés entre parenthèses. ^bLa coordonnée *y* de l'atome C-1 a été maintenue constante afin de déterminer l'origine sur l'axe *b*.

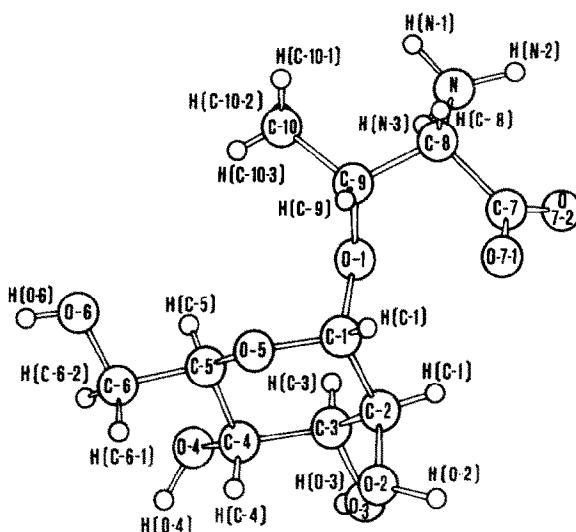


Fig. 1. Représentation¹⁷ ORTEP et numérotation des atomes du composé 1.

L'affinement par moindres carrés des paramètres relatifs aux atomes de carbone, d'azote et d'oxygène a été fait à l'aide du programme¹⁶ SHELX. Une série de Fourier-différence nous a permis de positionner l'ensemble des atomes d'hydrogène.

Quelques cycles d'affinement, sur l'ensemble des atomes (les atomes d'hydrogène étant affectés de facteurs d'agitation thermique isotropes et les atomes non hydrogène de facteurs d'agitation thermique anisotropes) permettent d'atteindre un indice résiduel $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0,041$ et un indice résiduel pondéré $Rw = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0,038$. La pondération des facteurs de structure est calculée à l'aide du schéma $w = 1/[\sigma^2(F_o) + K(F_o^2)]$ avec $K = 0,02$ et le facteur statistique $S = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(n - p)]^{1/2} = 1,12$ (n est le nombre de réflexions et p le nombre de paramètres affinés). Les valeurs des paramètres atomiques avec leurs écarts-type sont portés sur le Tableau II*.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Une représentation de la molécule dessinée à l'aide du programme¹⁷ ORTEP (Fig. 1) montre la numérotation des atomes. Les distances interatomiques et angles de valence sont donnés dans le Tableau III et les angles de torsion dans le Tableau IV.

Cycle D-mannopyranosyle. — La conformation chaise $^4C_1(D)$ du cycle

*Les tableaux des facteurs de structure et de paramètres d'agitation thermique sont déposés auprès de Elsevier Science Publishers B.V., BBA Data Deposition, P.O. Box 1527, Amsterdam, Pays-Bas. Pour les obtenir, indiquer la référence No. BBA/DD/286/Carbohydr. Res., 130 (1984) 55-64.

TABLEAU III

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE VALENCE DES ATOMES NON-HYDROGÈNE^a

<i>Distance (Å)</i>			
C-1-C-2	1,530(4)	C-5-O-5	1,431(3)
C-2-C-3	1,510(4)	C-6-O-6	1,421(4)
C-3-C-4	1,517(4)		
C-4-C-5	1,521(4)	C-7-C-8	1,548(4)
C-5-C-6	1,511(4)	C-8-C-9	1,531(4)
C-1-O-1	1,410(3)	C-9-C-10	1,521(4)
C-1-O-5	1,423(3)	C-7-O-7-1	1,235(4)
C-2-O-2	1,431(3)	C-7-O-7-2	1,262(4)
C-3-O-3	1,424(3)	C-8-N	1,486(4)
C-4-O-4	1,422(3)	C-9-O-1	1,449(3)

<i>Angles (degrés)</i>			
C-1-C-2-C-3	110,4(2)	O-5-C-5-C-6	106,0(2)
C-2-C-3-C-4	110,0(2)	C-5-C-6-O-6	112,9(3)
C-3-C-4-C-5	110,6(2)		
C-4-C-5-O-5	111,3(2)	O-7-1-C-7-O-7-2	127,1(3)
C-5-O-5-C-1	114,7(2)	O-7-1-C-7-C-8	116,0(3)
O-5-C-1-C-2	111,5(2)	O-7-2-C-7-C-8	116,8(3)
O-5-C-1-O-1	111,9(2)	C-7-C-8-N	109,8(2)
C-2-C-1-O-1	109,4(2)	C-7-C-8-C-9	109,8(2)
C-1-C-2-O-2	108,3(2)	N-C-8-C-9	114,0(2)
C-3-C-2-O-2	109,2(2)	C-8-C-9-C-10	114,4(2)
C-2-C-3-O-3	109,3(2)	C-8-C-9-O-1	109,3(2)
C-4-C-3-O-3	111,3(2)	C-10-C-9-O-1	109,2(2)
C-3-C-4-O-4	108,5(2)		
C-5-C-4-O-4	108,5(2)	C-1-O-1-C-9	112,9(2)
C-4-C-5-C-6	110,5(3)		

^aLes écart-types sont donnés entre parenthèses.

pyranosyle est confirmée par la position des atomes C-1 et -4 qui se situent de part et d'autre du plan moyen passant par les atomes C-2, C-3, C-5, O-5 ayant pour équation $-0,2357x + 0,9060y + 0,3515z - 1,3971 = 0$. Les distances des atomes C-1 et -4 au plan moyen sont de 0,629 et -0,659 Å. Les angles de pliage sont respectivement de 130,7(2) et 130,3(2)° entre les plans (O-5, C-1, C-2) et (C-3, C-4, C-5) avec le plan (C-2, C-3, C-5, O-5). La moyenne des distances interatomiques des liaisons C-C est le 1,518(4) Å et celles des 4 liaisons C-O non concernées par l'effet anomère est de 1,427(3) Å. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles calculées par Ohanessian *et al.*¹⁸ sur 57 résidus pyranniques dans le sophorose (1,522 et 1,426 Å). Les longueurs de liaisons C-1-O-5 [1,423(3) Å] et C-1-O-1 un peu plus courte [1,410(3) Å] sont similaires à celles observées dans le maltitol¹⁹, dans la O-(β -D-xylopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-L-sérine²⁰ et dans le méthyl- α -D-mannopyranoside²¹.

TABLEAU IV

ANGLES DIÈDRES^a DE CONFORMATION DE LA *O*- α -D-MANNOPYRANOSYL-(1 \rightarrow 3)-L-THREONINE

<i>Intracycliques</i>		<i>Extracycliques</i>	
O-5-C-1-C-2-C-3	54,4	O-1-C-1-C-2-O-2	170,5
C-1-C-2-C-3-C-4	-54,3	O-5-C-1-C-2-O-2	-65,2
C-2-C-3-C-4-C-5	54,6	O-1-C-1-C-2-C-3	-69,9
C-3-C-4-C-5-O-5	-54,4	C-1-C-2-C-3-O-3	-176,8
C-4-C-5-O-5-C-1	56,0	O-2-C-2-C-3-O-3	-57,8
C-5-O-5-C-1-C-2	-55,8	O-2-C-2-C-3-C-4	64,7
		O-3-C-3-C-4-O-4	-65,2
<i>Groupement thréonine</i>		O-3-C-3-C-4-C-5	175,9
		C-2-C-3-C-4-O-4	173,5
C-7-C-8-C-9-C-10	-166,6	O-4-C-4-C-5-O-5	-173,3
C-7-C-8-C-9-O-1	-43,8	O-4-C-4-C-5-O-6	69,2
N-C-8-C-9-C-10	-43,0	C-3-C-4-C-5-C-6	-171,9
N-C-8-C-9-O-1	79,9	C-6-C-5-O-5-C-1	176,2
C-8-C-9-O-1-C-1	116,3	O-6-C-6-C-5-O-5	67,9
C-10-C-9-O-1-C-1	-117,9	O-6-C-6-C-5-C-4	-171,4
C-9-O-1-C-1-C-2	-156,1	C-5-O-5-C-1-O-1	67,0
C-9-O-1-C-1-O-5	79,8		
O-7-C-7-C-8-C-9	-57,0		
O-7-2-C-7-C-8-C-9	124,0		
O-7-1-C-7-C-8-N	176,8		
O-7-2-C-7-C-8-N	-2,1		

^aEn degrés.

Conformation relative à la liaison extracyclique non osidique. — La liaison C-6-O-6 est *gauche* par rapport à la liaison C-5-O-5 et *trans* par rapport à la liaison C-4-C-5. Cette orientation “*gauche-trans*” (C-4-C-5-C-6-O-6) = -171,4° et (O-5-C-5-C-6-O-6) = +67,9° est analogue à celle observée par Longchambon *et al.*²² pour l’ α -D-mannopyranose.

Liaison glycosidique. — La notion d’effet *exo*-anomérique a été introduite par Lemieux *et al.*²³ pour expliquer l’existence d’orientations privilégiées autour de la liaison glycosidique. Il traduit la préférence pour un atome de carbone aglyconique C-x à adopter une orientation gauche par rapport à la fois à l’atome d’oxygène du cycle O-5 et à celui d’hydrogène H-1. Dans cette orientation la liaison O-1-C-x devient antipériplanaire à la liaison C-1-C-2 du cycle pyranose.

La description complète des conformations repose sur les angles de torsion autour des liaisons C-1-O-1 et O-1-C-x dénotés ϕ et ψ respectivement. Dans 1, la valeur de l’angle ϕ (C-9-O-1-C-1-C-2) = -156,1°, proche de la valeur théorique de $\pm 180^\circ$, va dans le sens d’une contribution importante de l’effet *exo*-anomérique²⁴. L’angle équivalent plus souvent utilisé dans la chimie des glucides est ϕ' (C-9-O-1-C-1-H-1) = -35°. Les orientations autour de la liaison O-1-C-9, mesurées par les angles ψ_1 , ψ_2 et ψ_3 sont les suivantes: ψ_1 (C-10-C-9-O-1-C-1) = +116,3°, ψ_2 (C-8-C-9-O-1-C-1) = -117,9° ou ψ_3 (H-9-C-9-O-1-C-1) +3°. Les valeurs des angles ψ_1 et ψ_2 confirment totalement les hypothèses proposées par Pavia *et al.*¹⁰ à

partir des déplacements chimiques de C-1 et CH₃-Thr en spectroscopie r.m.n.-¹³C. La valeur de ces angles très proche de 120° démontre l'absence d'interaction gauche C-1-C-10 ou C-1-C-8 et justifie le déblindage relatif des atomes de carbone C-1 et du groupe méthyle de la thréonine (C-10) par opposition aux composés équivalents¹⁰ d'anomérie β ou à des composés comme le *tert*-butyl-2-azido-2-désoxy- β -D-galactopyranoside dont la structure cristalline et le spectre de r.m.n.-¹³C ont été reportés récemment²⁵. Un autre paramètre important de la structure glycosidique est l'angle de valence τ (C-1-O-1-C-9) qui est égal à +112,9°, sensiblement plus faible que dans d'autres α -glycosides. La distance entre H-1 et -9 est de 2,05 Å, elle est plus courte que celle entre le même H-1 et -2 (2,26 Å).

Groupement L-thréonine. — Les longueurs des liaisons C-7-O-7-1 1,235(4) et C-7-O-7-2 1,262(4) Å montrent que la fonction acide se trouve sous la forme d'ion carboxylate, tandis que la fonction Fourier-différence confirme la forme NH₃⁺ de la fonction amine. Ces distances sont comparables à celles observées dans la syn-cristallisation de la L-thréonine et la L-allothréonine²⁶ (1,232 et 1,227 Å) et dans la L-thréonine¹² (1,236 et 1,253 Å).

La conformation de l'aminoacide est donnée par χ_1 (N-C-8-C-7-O-7-1) et χ_2 (N-C-8-C-7-O-7-2) décrivant la torsion des deux liaisons C-O autour de C-8-C-7. Les valeurs de χ_1 et χ_2 sont +176,8 et -2,1°. Ces valeurs correspondent à celles observées pour la glycyl-DL-thréonine monohydrate²⁷ (+175,6 et -9,2° pour la molécule A, et 176,6 et -1,5° pour la molécule B) et pour la glycyl-L-thréonine dihydrate²⁸ (+169,7 et -8,1°). Par contre elles sont légèrement différentes de celles du cristal de L-thréonine-L-allothréonine²⁶ (162,9 et -18,1°) et de la L-thréonine¹² (156,1 et -26,1°).

La conformation autour de la liaison C-8-C-9 est mesurée par les angles de torsion ω_1 [N-C-8-C-9-O-1] et ω_2 [N-C-8-C-9-C-10]. Ces angles, respectivement +79,9 et -43,0°, sont en accord avec ceux observés pour le monohydrate de glycyl-DL-thréonine²⁷ (70,0 et -48,5°), mais ils sont fondamentalement différents de ceux obtenus pour les structures du cristal de L-thréonine-L-allothréonine²⁶ (-59,3 et 181,0°) et de la L-thréonine¹² (-58,0 et 185,5°). Les projections de Newman (Figs. 2A et B) illustrent ces différences de conformation.

Étude en r.m.n.-¹H. — La structure de la molécule à l'état solide représentée dans la Fig. 2B est en très bon accord avec les résultats de l'étude en r.m.n.-¹H d'une solution dans l'eau à 360 MHz. Les irradiations sélectives ont permis d'iden-

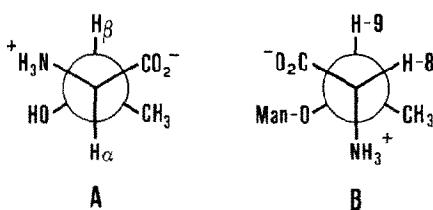


Fig. 2. Représentation de Newman de la L-thréonine (A) et du composé 1 (B).

TABLEAU V

RÉSEAU DE LIAISONS HYDROGÈNE

i	j	k	Opération de symétrie	Distance (\AA)			Angle i, j, k (degrés)
				ik	jk	ij	
O-2-H(O-2)	...	O-7-2	$-x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$	2,693(4)	1,65	1,07	162
O-4-H(O-4)	...	O-6	$2 - x, -\frac{1}{2} + y, 2 - z$	2,606(4)	1,70	0,94	158
N-H(N-3)	...	O-2	$x, 1 + y, z$	2,903(4)	2,05	0,97	146
N-H(N-2)	...	O-7-1	$-x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$	2,779(4)	1,94	1,04	136

tifier la plupart des signaux des protons de la molécule et notamment H-1 à δ 5,02 ($J_{1,2}$ 1,7 Hz), H-2 à 3,98 ($J_{2,3}$ 3,4 Hz), H-3 à 3,90 ($J_{3,4}$ 10,0 Hz) et H-4 triplet à 3,75 ($J_{3,4} \approx J_{4,5}$ 10,0 Hz). La grandeur de ces constantes de couplage confirme la structure mannopyranose et la conformation $^4C_1(D)$ du cycle pyranosyle. Les signaux

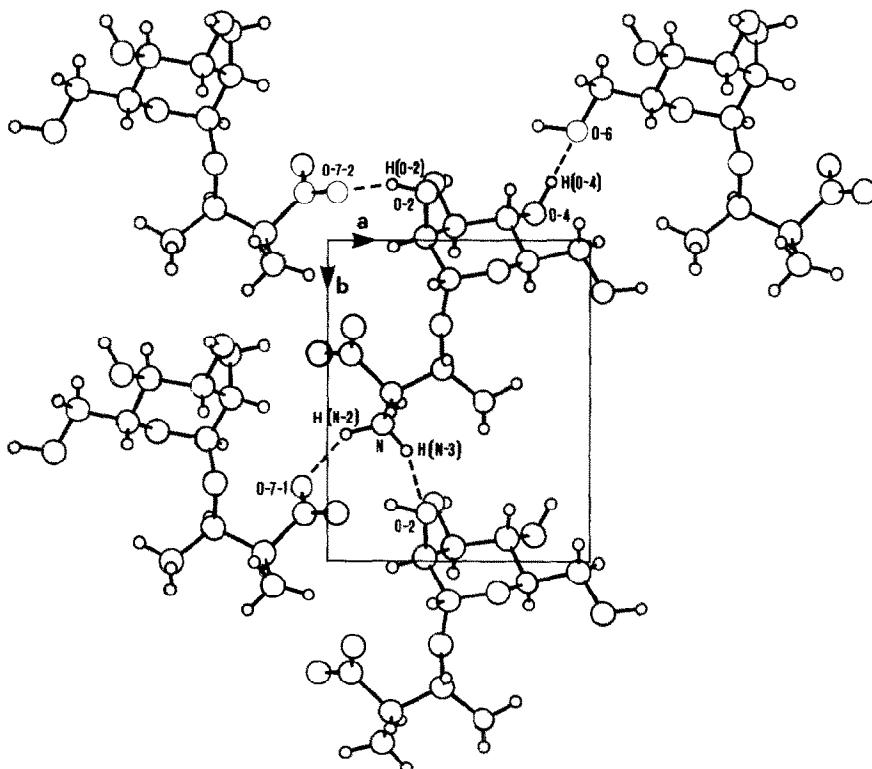


Fig. 3. Projection de la structure cristalline de 1 suivant le plan ($a \rightarrow, b \rightarrow$). Les atomes de la molécule représentés en traits gros ont pour coordonnées les valeurs données dans le Tableau II. Réseau des liaisons hydrogène.

relatifs au résidu de thréonine ont été identifiés sur la base de leur déplacement chimique et de leur multiplicité. La valeur des constantes de couplage a été contrôlée par double irradiation: CH_3 doublet à δ 1.52 ($J_{9,10}$ 6,7 Hz), H-8 doublet à 3,92 ($J_{8,9}$ 2,7 Hz) et H-9 octet à 4,58. La constante de couplage H-8-H-9 2,7 Hz est en accord avec une conformation de la molécule dans laquelle H-8-H-9 ont une configuration *quasi-orthogonale*. Une telle constante élimine la possibilité d'une libre rotation autour de la liaison C-8-C-9. Dans cette hypothèse la constante de couplage moyenne serait sensiblement plus importante que celle observée^{13,29,30}.

Réseau de liaisons hydrogène. — La Fig. 3 permet de mettre en évidence l'orientation et l'empilement de la molécule ainsi que les liaisons hydrogène. Le réseau de liaisons hydrogène du composé 1 est présenté dans le Tableau V. La cohésion dans le cristal est assurée par l'existence de quatre liaisons hydrogène intermoléculaires: les atomes O-2, O-4 et N contribuent comme donneurs alors que O-7-1, O-7-2, O-6 et O-2 participent comme accepteurs.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier M. G. Fontaine (Laboratoire de Chimie Bioorganique, Faculté des Sciences d'Avignon, France) pour sa contribution technique aux travaux de regraphie.

REFERENCES

- 1 E. F. WALBORG, JR., *ACS Symp. Ser.*, 80 (1978) 5-20.
- 2 N. SHARON, *Complex Carbohydrates, Their Chemistry, Biosynthesis and Functions*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1975, pp. 65-83.
- 3 R. D. MARSHALL ET A. NEUBERGER, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 25 (1970) 407-478.
- 4 R. G. SPIRO, *Adv. Protein Chem.*, 27 (1973) 349-467.
- 5 D. R. LINEBACK, *Carbohydr. Res.*, 7 (1968) 106-108.
- 6 J. H. PAZUR, H. R. KNULL ET D. L. SIMPSON, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 40 (1970) 110-116.
- 7 H. GREILING, P. VOGEL, R. KISTERS ET H.-D. OHLENBUSCH, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 350 (1969) 517-518.
- 8 A. L. ROSENTHAL ET J. H. NORDIN, *J. Biol. Chem.*, 250 (1975) 5295-5303.
- 9 M. K. RAIZADA, J. S. SCHUTZBACH ET H. ANKEL, *J. Biol. Chem.*, 250 (1975) 3310-3315.
- 10 A. A. PAVIA, S. N. UNG-CHHUN ET J. M. LACOMBE, *Nouv. J. Chim.*, 5 (1981) 101-110.
- 11 A. ALLERHAND, K. DILL, E. BERMAN, J. M. LACOMBE ET A. A. PAVIA, *Carbohydr. Res.*, 97 (1981) 331-336.
- 12 D. P. SHOEMAKER, J. DONOHUE, V. SCHOMAKER ET R. B. COREY, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2328-2349.
- 13 M. PTAK ET A. HEITZ, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 358-359.
- 14 L. POGLIANI ET D. ZIESSOW, *Org. Magn. Reson.*, 17 (1981) 214-216.
- 15 P. MAIN, *Programme MULTAN-80 pour la Détermination de Structures Cristallines*, Université de York, York, Angleterre, 1980.
- 16 G. M. SHELDICK, *Programme SHELX pour la Détermination de Structures Cristallines*, Université de Cambridge, Angleterre, 1976.
- 17 C. K. JOHNSON, *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1965.
- 18 J. OHANESSIAN, F. LONGCHAMPS ET F. ARENE, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 3666-3671.
- 19 S. OHNO, M. HIRAO ET M. KIDO, *Carbohydr. Res.*, 108 (1982) 163-171.

- 20 L. T. J. DELBAERE, B. KAMENAR ET K. PROUT, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 862-865.
- 21 B. M. GATEHOUSE ET B. J. POPPLETON, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 26 (1970) 1761-1765.
- 22 F. LONGCHAMON, D. AVENEL ET A. NEUMAN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32 (1976) 1822-1826.
- 23 R. U. LEMIEUX, A. A. PAVIA, J. C. MARTIN ET K. A. WATANABE, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4427-4439.
- 24 R. U. LEMIEUX, S. KOTO ET D. VOISIN, *ACS Symp. Ser.*, 87 (1979) 17-29.
- 25 Y. ODDON, E. GUY, B. FERRARI, A. A. PAVIA, J. P. REBOUL ET G. PEPE, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 39 (1983) 1306-1309.
- 26 P. SWAMINATHAN ET R. SRINIVASAN, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 5 (1975) 101-111.
- 27 P. SWAMINATHAN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 1608-1613.
- 28 V. S. YADAVA AND V. M. PADMANABHAN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 854-858.
- 29 K. G. R. PACHLER, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 581-587.
- 30 K. D. KOPPLE, G. R. WILEY ET R. TANKE, *Biopolymers*, 12 (1973) 627-636.