

*Acta Cryst.* (1976). B32, 209

## Relation entre Conformation et Résonance Quadripolaire Nucléaire du Chlore: Structure de Deux Dérivés Chlorés de Sucres de Configuration *manno*

PAR PAULETTE HERPIN ET ROGER FAMERY

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS,  
Tour 16, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France*

JACQUES AUGÉ ET SERGE DAVID

*Laboratoire de Chimie Organique Multifonctionnelle, Bâtiment 420, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France*

ET LUCIEN GUIBÉ

*Laboratoire d'Electronique Fondamentale, associé au CNRS,  
Bâtiment 220, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France*

(Reçu le 10 avril 1975, accepté le 2 juin 1975)

Nuclear pure quadrupole resonance (n.q.r.) of the chlorine atom bound to carbon atom C(1) has been detected in several hexo- and pento-pyranosyl derivatives. Observed resonance frequencies are distributed over two groups centred respectively at 32.53 and 35.12 MHz. The structures of the two compounds which have the lower and higher frequency in the first group have been determined. The compounds are: tri-*O*-acetyl-6-deoxy- $\alpha$ -L-mannopyranosyl chloride, C<sub>12</sub>O<sub>7</sub>H<sub>17</sub>Cl, (33.10 MHz) and tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosyl chloride, C<sub>14</sub>O<sub>9</sub>H<sub>19</sub>Cl, (31.57 MHz). 1017 X-ray reflexions for the first compound and 1638 for the second were collected on an automatic counter diffractometer (Cu K $\alpha$  radiation). A multisolution tangent refinement procedure was used for solving the structures. Values of *R* are respectively 4.5 and 7.5%. The two compounds crystallize in space group P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, Z=4. The lattice parameters are respectively: *a*=8.653(3), *b*=24.992(6), *c*=7.261(3) Å and *a*=10.744(3), *b*=22.264(7), *c*=7.833(3) Å. The first compound adopts in the solid state the 1 C (L) conformation and the second the C 1 (D) conformation. In each case the C(1)-Cl bond is axial. According to the particularly low value of the n.q.r. frequency, the C(1)-Cl bond is significantly lengthened in the second compound, 1.856(8) Å, compared with the value of 1.82 Å found in hexo- and pento-pyranosyl chlorides. The implications of this on the properties of the axial C-Cl bond are discussed.

### Introduction

On sait préparer, à partir des sucres simples, des dérivés appelés généralement chlorures de glycopyranosyle peracétylés où l'hydroxyle hémi-acétalique du sucre (sous forme pyranose) est remplacé par un atome de chlore, tandis que les fonctions alcool sont acétylées. Ces composés, comme tous les pyranoses, peuvent adopter l'une et/ou l'autre des deux conformations appelées C 1 (D) et 1 C (D) dans le cas des dérivés de sucres de la série D, schématisées Fig. 1. Une liaison C-Cl axiale en conformation C 1 (D) devient équatoriale en conformation 1 C (D) et *vice-versa*. Ces composés sont des intermédiaires synthétiques très importants. Par ailleurs, comme ils sont en général accessibles en quantité, cristallisés, et de configuration connue, ils constituent d'excellents modèles pour étudier les relations entre l'orientation d'une liaison C-Cl et la fréquence de résonance quadripolaire nucléaire (RQN) de l'atome de Cl. Ainsi la mesure de la fréquence RQN de <sup>35</sup>Cl, effectuée sur treize Cl de glycopyranosyle peracétylés a permis de les classer en deux groupes dont les résonances apparaissent respectivement au voisinage de 33 et 35 MHz. Au moment où cette classification (Guibé, Augé, David & Eisenstein, 1973) a été publiée on ne connaissait la structure à l'état solide d'aucun des chlorures étudiés. Des raisonnements in-

directs ont cependant permis de proposer une règle provisoire: la liaison C-Cl est axiale dans les composés du groupe à basse fréquence, équatoriale dans ceux du groupe à haute fréquence. Une première application de cette règle a été de prédire que la liaison C-Cl est équatoriale dans le chlorure de  $\beta$ -D-xylopyranosyle peracétylé cristallisé (Guibé *et al.*, 1973). La détermination ultérieure de la structure par rayons X a confirmé cette prédiction (Hjortås, 1973; Kothe, Luger & Paulsen, 1974). Ce résultat était quelque peu inattendu, car on savait qu'en solution à température ambiante, c'est le conformère à liaison C-Cl axiale qui prédomine largement (Durette & Horton, 1971). Il était donc intéressant de connaître la structure de représentants du groupe à basse fréquence de RQN. Les considérations suivantes ont guidé notre choix; les fréquences des atomes de chlore 'équatoriaux' s'écartent peu de la valeur 35 MHz mais celles des atomes de chlore 'axiaux' sont dispersées. On a choisi les composés correspondant aux valeurs extrêmes de l'intervalle: le chlorure de  $\alpha$ -D-mannopyranosyle peracétylé C<sub>14</sub>O<sub>9</sub>H<sub>19</sub>Cl (31,57 MHz) [Fig. 2(b)] et le chlorure de 6-désoxy- $\alpha$ -L-mannopyranosyle peracétylé C<sub>12</sub>O<sub>7</sub>H<sub>17</sub>Cl (33,10 MHz) [Fig. 2(a)]. Dans ce dernier cas on a en effet utilisé des cristaux de l'énantiomère  $\alpha$ L car il est beaucoup plus accessible.

L'intérêt de la vérification d'une relation entre struc-

ture et fréquence de RQN dépasse largement le cadre de la famille chimique particulière utilisée ici comme modèle. Elle peut contribuer au progrès de la théorie de la liaison car la fréquence de RQN est d'une façon directe liée aux populations orbitales au voisinage de l'atome de chlore (Lucken, 1969). Par exemple, la théorie prévoit l'introduction d'électrons antiliants dans les liaisons C-Cl axiales (Lucken, 1959; Altona, 1964; Linscheid & Lucken, 1970), ce qui se traduit sous l'angle de la RQN par une diminution très sensible de la fréquence de résonance et sous l'angle de la structure par des liaisons plus longues. Nous avons vérifié ce dernier point dans notre travail.

### Résultats expérimentaux

Nous appellerons composé *A* le chlorure de 6-désoxy- $\alpha$ -L-mannopyranosyle peracétylé et le composé *B* le chlorure de  $\alpha$ -D-mannopyranosyle peracétylé. Les deux composés cristallisent dans le système orthorhombique. Dans les deux cas, le groupe d'espace est  $P2_12_1$ . Les paramètres sont les suivants:

	Composé <i>A</i>	Composé <i>B</i>
<i>a</i>	8,653 (3) Å	10,744 (3) Å
<i>b</i>	24,992 (6)	22,264 (7)
<i>c</i>	7,261 (3)	7,833 (3)

Les paramètres ont été affinés à partir des mesures effectuées sur un diagramme de poudres avec la raie  $K\alpha$  du fer. Les distances inter réticulaires des deux composés sont rassemblées dans le Tableau 1(a) et (b). Le nombre de groupements formulaires est  $Z=4$  dans les deux cas. Les densités expérimentales sont respectivement 1,30 et 1,33 g cm<sup>-3</sup>.

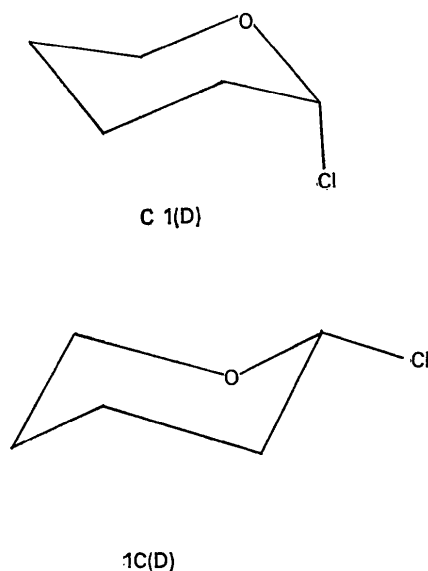


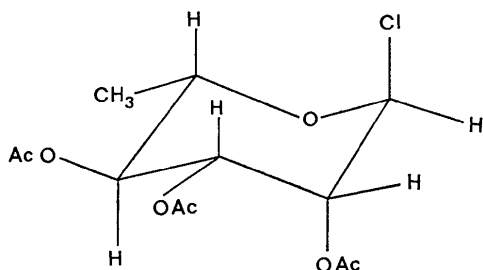
Fig. 1. Conformations *C* 1 (D) et 1 *C* (D).

Tableau 1. Distances inter réticulaires observées et calculées

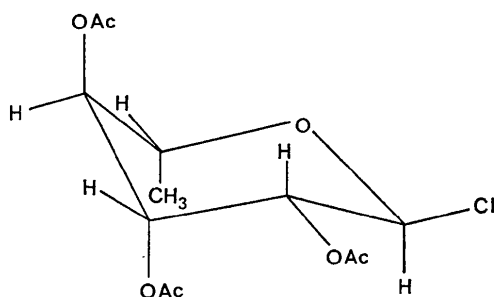
(a) Composé <i>A</i>			
Indices	<i>d</i> (calc.) Å	<i>d</i> (obs.) Å	Intensité
020	12,496	12,506	<i>f</i>
120	7,113	7,093	<i>T.F.</i>
040	6,248	6,247	<i>T.F.</i>
130	6,001	6,002	<i>M</i>
111	5,429	5,428	<i>f</i>
140	5,065	5,067	<i>F</i>
131	4,625	4,618	<i>f</i>
051	4,117	4,118	<i>F</i>
201	3,716		
151	3,717	3,718	<i>T.F.</i>
211	3,676	3,676	<i>F</i>
112	3,318	3,319	<i>M</i>
081	2,869	2,867	<i>F</i>
162	2,609	2,611	<i>f</i>
(b) Composé <i>B</i>			
Indices	<i>d</i> (calc.) Å	<i>d</i> (obs.) Å	Intensité
020	11,132	11,124	<i>M</i>
110	9,676	9,635	<i>f</i>
120	7,730	7,734	<i>f</i>
011	7,389	7,401	<i>T.F.</i>
021	6,406	6,407	<i>M</i>
101	6,329	6,335	<i>M</i>
111	6,088	6,078	<i>M</i>
121	5,502	5,499	<i>T.F.</i>
131	4,815	4,819	<i>F</i>
201	4,430	4,433	<i>T.F.</i>
211	4,345	4,344	<i>T.F.</i>
141	4,179	4,181	<i>T.F.</i>
150	4,113	4,106	<i>f</i>
051	3,871	3,876	<i>M</i>
060	3,710	3,713	<i>M</i>
112	3,630	3,631	<i>f</i>
241	3,466	3,467	<i>F</i>
132	3,296	3,295	<i>f</i>
311	3,222	3,222	<i>F</i>
042	3,203	3,204	<i>f</i>
260	3,053	3,053	<i>i.f.</i>
331	2,982	2,979	<i>f</i>
071	2,946	2,946	<i>i.f</i>
152	2,836	2,839	<i>f</i>
420	2,611	2,611	<i>M</i>
033	2,463	2,462	<i>f</i>
450	2,300	2,299	<i>M</i>
092	2,091	2,091	<i>f</i>
540	2,004	2,006	<i>i.f</i>

Pour le composé *A* les intensités de 1200 réflexions indépendantes ont été mesurées au diffractomètre automatique Nonius avec la raie  $K\alpha$  du cuivre.

Pour le composé *B*, 1950 réflexions indépendantes ont été mesurées au diffractomètre automatique Philips avec la raie  $K\alpha$  du cuivre. Dans les deux cas les structures ont été résolues à l'aide des méthodes directes, méthode de multi solution avec affinement par la formule de la tangente (programme *MULTAN*, version septembre, 1972). Des synthèses de Fourier nous ont permis d'identifier 18 des 20 atomes lourds de la molécule pour le composé *A* et 20 des 22 atomes lourds de la molécule pour le composé *B*. Les affinements ont été effectués à l'aide du programme *AF-FINE* (version septembre, 1973) basé sur la méthode des moindres carrés. Pour le composé *A*, 1017 réflexions telles que  $F_o > F_o \max / 90$  et  $\sin \theta / \lambda \max = 0,550$  ont

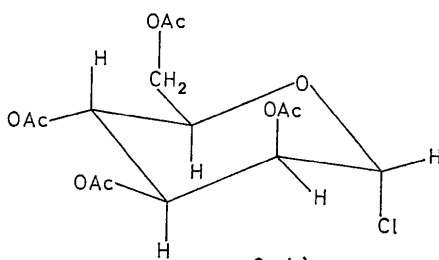


Conformation 1 C (L)

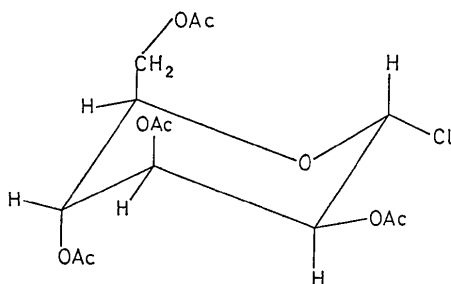


Conformation C1(L)

(a)



C 1 (D)



1 C (D)

(b)

Fig. 2. (a) Conformations 1 C (L) et C 1 (L) du composé A.  
(b) Conformations 1 C (D) et C 1 (D) du composé B.

été conservées dans les calculs, et 1638 réflexions telles que  $F_o > F_o \text{ max}/100$  et  $\sin \theta/\lambda \text{ max} = 0,572$  l'ont été pour le composé B.

Dans les deux cas le reste des atomes lourds et les atomes d'hydrogène ont été positionnés par séries-différence. Les valeurs finales des facteurs  $R$  sont respectivement: 0,045 et 0,075. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds, les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène sont rassemblés dans le Tableau 2(a) et (b).\*

### Discussion des résultats

Les longueurs et les angles de liaison sont rassemblés dans les Tableaux 3(a), (b) et 4(a), (b). Nous n'avons pu déterminer les configurations absolues car la diffusion anormale de l'atome de chlore ne représente que 0,3 électrons pour la longueur d'onde utilisée. Les résultats correspondant au composé A s'accordent avec les deux conformations symétriques 1 C (L) et C 1 (D); nous choisissons la première [Fig. 3(a)] parce qu'il est établi par ailleurs avec certitude que le composé A appartient à la série L. L'atome de chlore est en position axiale en accord avec sa fréquence de résonance de RQN 33,10 MHz. La Fig. 3(b) représente un schéma de la molécule du composé B dont on sait, par ailleurs, qu'il appartient à la série D. La conformation obtenue est donc C 1 (D). L'atome de chlore est en position axiale en accord avec sa fréquence de RQN 31,57 MHz. Cette valeur sera discutée ultérieurement. Les liaisons C(1)–O(5) sont plus courtes [1,415 (7) et 1,366 (9) Å] que les liaisons C(5)–O(5) [1,459 (7) et 1,443 (9) Å]. Les valeurs des angles O(5)–C(1)–C(2) sont supérieures [115,3 (9)° et 116 (1)°] à la valeur tétraédrique (109°28'). Les valeurs des angles dièdres des atomes du cycle sont:

	Composé A	Composé B
O(5)–C(5) ... C(4)–C(3)	58°	57°
C(1)–C(2) ... C(3)–C(4)	50	49
C(2)–C(3) ... C(4)–C(5)	56	57
C(3)–C(2) ... C(1)–O(5)	50	45
C(4)–C(5) ... O(5)–C(1)	57	53
C(5)–O(5) ... C(1)–C(2)	54	49

Les valeurs moyennes étant respectivement 54,1° et 51,6°, seule la première est compatible avec celles trouvées pour d'autres composés pyranosyles substitués (Corfield, Mokren, Durette & Horton, 1972). Pour les deux composés les liaisons C=O des groupes *O*-acétyle liés aux atomes de carbone C(2), C(3) et C(4) du cycle tendent à être parallèles aux liaisons C–H du cycle. Les atomes lourds de chaque groupe *O*-acétyle et l'atome de chlore auquel il est lié sont pratiquement

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31182: 18 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes et isotropes

(a) Composé A

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	<i>B</i>
Cl	0,1432 (3)	0,6576 (1)	0,2262 (3)	0,0237 (4)	0,00255 (4)	0,0158 (2)	-0,0007 (1)	0,0020 (4)	-0,0002 (1)	5,6
C(1)	0,0986 (9)	0,6952 (3)	0,435 (1)	0,017 (1)	0,0017 (1)	0,018 (1)	-0,0011 (4)	0	0,0005 (4)	4,4
C(2)	0,1986 (9)	0,6748 (3)	0,5860 (9)	0,014 (1)	0,0015 (1)	0,017 (1)	-0,0009 (3)	0,002 (1)	-0,003 (4)	3,9
C(3)	0,1430 (9)	0,6504 (9)	0,015 (1)	0,015 (1)	0,0013 (1)	0,016 (1)	0,0003 (3)	0,001 (1)	0	3,7
C(4)	-0,0343 (8)	0,6211 (2)	0,689 (1)	0,013 (1)	0,0008 (1)	0,018 (1)	-0,0004 (3)	0,001 (1)	-0,0003 (4)	3,3
C(5)	-0,1196 (9)	0,6400 (2)	0,520 (1)	0,014 (1)	0,0012 (1)	0,020 (1)	-0,0005 (4)	-0,002 (1)	-0,0002 (4)	3,9
C(6)	-0,2902 (8)	0,6477 (3)	0,557 (1)	0,013 (1)	0,0017 (2)	0,034 (2)	0,0002 (4)	0,0004 (1)	0,0001 (5)	5,1
C(7)	0,275 (1)	0,7692 (3)	0,963 (1)	0,020 (1)	0,0020 (2)	0,024 (1)	-0,0012 (4)	0,001 (1)	-0,0018 (5)	5,4
C(8)	0,339 (1)	0,5719 (4)	0,805 (1)	0,020 (1)	0,0026 (2)	0,037 (3)	0,0017 (5)	0,004 (1)	0,0014 (7)	3,3
C(9)	0,404 (1)	0,5613 (4)	0,999 (1)	0,027 (1)	0,0040 (3)	0,039 (3)	0,0020 (7)	-0,003 (1)	0,0027 (8)	8,8
C(10)	-0,143 (1)	0,5532 (3)	0,879 (1)	0,018 (1)	0,0017 (2)	0,020 (1)	-0,0002 (4)	0,002 (1)	0	4,6
C(11)	-0,169 (1)	0,4928 (3)	0,894 (1)	0,024 (1)	0,0015 (1)	0,025 (2)	-0,0006 (6)	0,006 (1)	0,0014 (4)	5,5
C(12)	0,3058 (8)	0,7269 (3)	0,827 (1)	0,015 (1)	0,0017 (1)	0,017 (1)	-0,0011 (4)	0	0,0004 (4)	4,1
O(2)	0,1785 (5)	0,7135 (2)	0,7342 (7)	0,0124 (7)	0,0015 (1)	0,019 (1)	-0,0003 (2)	-0,0002 (9)	-0,0009 (3)	3,8
O(3)	0,2155 (6)	0,6047 (2)	0,8190 (7)	0,0140 (8)	0,0018 (1)	0,021 (1)	0,0012 (2)	0	0,0009 (3)	4,3
O(4)	-0,0759 (5)	0,5655 (2)	0,7194 (7)	0,0178 (8)	0,0011 (1)	0,018 (1)	-0,0005 (2)	0,0028 (9)	0,0003 (3)	4,0
O(5)	-0,0622 (6)	0,6929 (2)	0,4693 (7)	0,0158 (9)	0,0013 (1)	0,020 (1)	0	-0,0013 (9)	0,0005 (3)	4,1
O(6)	0,4288 (6)	0,7054 (2)	0,8054 (8)	0,0127 (1)	0,0027 (2)	0,026 (1)	0,0003 (3)	-0,0011 (6)	-0,0013 (4)	5,4
O(7)	0,3844 (9)	0,5556 (3)	0,664 (1)	0,031 (1)	0,0043 (3)	0,045 (2)	0,0058 (5)	0,006 (1)	-0,0011 (6)	9,9
O(8)	-0,1801 (8)	0,5851 (2)	0,9947 (8)	0,029 (1)	0,0023 (1)	0,026 (1)	-0,0014 (3)	0,007 (1)	0,0002 (4)	6,7

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(1)	0,111 (6)	0,739 (2)	0,412 (8)	3 (1)	H(10)	0,418 (8)	0,534 (2)	0,928 (9)	10 (1)
H(2)	0,314 (5)	0,666 (2)	0,548 (8)	2 (1)	H(11)	0,422 (9)	0,595 (3)	0,981 (9)	9 (1)
H(3)	0,192 (8)	0,587 (2)	0,577 (9)	5 (1)	H(12)	-0,041 (8)	0,462 (3)	0,97 (1)	9 (1)
H(4)	-0,067 (5)	0,642 (1)	0,812 (5)	1 (1)	H(13)	-0,249 (7)	0,488 (3)	0,971 (8)	6 (1)
H(5)	-0,124 (6)	0,621 (2)	0,413 (8)	5 (1)	H(14)	-0,126 (8)	0,470 (2)	0,81 (1)	8 (1)
H(6)	0,276 (9)	0,802 (3)	0,916 (9)	8 (1)	H(15)	-0,339 (6)	0,662 (2)	0,433 (9)	4 (1)
H(7)	0,326 (8)	0,771 (2)	1,080 (8)	6 (1)	H(16)	-0,329 (6)	0,610 (2)	0,599 (9)	6 (1)
H(8)	0,149 (8)	0,771 (2)	1,00 (1)	9 (1)	H(17)	-0,296 (7)	0,668 (2)	0,674 (9)	7 (1)
H(9)	0,336 (7)	0,544 (3)	1,041 (9)	7 (1)					

(b) Composé B

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	<i>B</i>
Cl	0,9458 (3)	0,2415 (1)	0,6634 (3)	0,0127 (3)	0,0035 (1)	0,0213 (4)	0,0010 (1)	-0,0022 (3)	0,0024 (2)	6,0
C(1)	0,9245 (9)	0,2643 (4)	0,437 (1)	0,0106 (9)	0,0026 (2)	0,015 (1)	0,0006 (4)	-0,001 (1)	0,0008 (5)	4,5
C(2)	0,7946 (9)	0,2916 (4)	0,429 (1)	0,0109 (9)	0,0019 (2)	0,015 (1)	-0,0002 (4)	-0,001 (1)	-0,0004 (5)	4,2
C(3)	0,7976 (8)	0,3569 (4)	0,501 (1)	0,0086 (7)	0,0021 (2)	0,014 (1)	0,0006 (3)	0	0,0007 (5)	3,9
C(4)	0,9006 (8)	0,3911 (4)	0,423 (1)	0,0096 (8)	0,0021 (2)	0,014 (1)	-0,0002 (3)	-0,0007 (9)	-0,0002 (4)	4,0
C(5)	1,0254 (8)	0,3602 (4)	0,453 (1)	0,0096 (8)	0,0028 (2)	0,014 (1)	0	0	0,0006 (5)	4,5
C(6)	1,1356 (9)	0,3896 (5)	0,369 (1)	0,0094 (9)	0,0035 (2)	0,022 (1)	-0,0010 (4)	-0,001 (1)	-0,0017 (6)	5,6
C(7)	0,683 (1)	0,2583 (5)	-0,007 (1)	0,026 (1)	0,0041 (3)	0,012 (1)	0	0	-0,0008 (5)	7,8
C(8)	0,5890 (9)	0,3780 (4)	0,578 (1)	0,0095 (9)	0,0022 (2)	0,021 (1)	0,0004 (4)	-0,001 (1)	-0,0025 (5)	4,7
C(9)	0,4774 (9)	0,4149 (5)	0,529 (1)	0,0114 (9)	0,0045 (3)	0,023 (1)	0,0015 (4)	0	-0,0007 (7)	6,6
C(10)	0,885 (1)	0,4987 (5)	0,431 (1)	0,0174 (4)	0,0023 (2)	0,026 (2)	-0,0009 (5)	0,001 (1)	-0,0015 (7)	6,4
C(11)	0,891 (1)	0,5519 (5)	0,551 (1)	0,026 (2)	0,0025 (2)	0,029 (2)	-0,0016 (6)	-0,002 (1)	-0,0010 (6)	8,1
C(12)	0,727 (1)	0,2450 (4)	0,179 (1)	0,0122 (9)	0,0034 (2)	0,016 (1)	0	0	-0,0019 (6)	5,5
C(13)	1,178 (1)	0,4289 (5)	0,094 (1)	0,016 (1)	0,0031 (3)	0,028 (1)	0	0,004 (1)	-0,0016 (7)	6,8
C(14)	1,138 (1)	0,4291 (5)	-0,089 (1)	0,025 (1)	0,0029 (2)	0,025 (2)	0,0010 (6)	0,001 (1)	0,0009 (6)	7,9
O(2)	0,7642 (6)	0,2980 (3)	0,2496 (7)	0,0113 (6)	0,0022 (1)	0,015 (1)	0	-0,0009 (7)	0	4,4
O(3)	0,6829 (5)	0,3867 (3)	0,4647 (7)	0,0091 (5)	0,0024 (1)	0,0142 (9)	0,0004 (2)	0	0,0003 (3)	4,2
O(4)	0,9104 (6)	0,4479 (3)	0,5180 (7)	0,0146 (7)	0,0024 (1)	0,014 (1)	-0,0007 (3)	-0,0004 (8)	-0,0004 (3)	5,0
O(5)	1,0205 (6)	0,3000 (3)	0,3850 (8)	0,0101 (6)	0,0028 (1)	0,016 (1)	0,0002 (3)	0,0011 (7)	0	4,8
O(6)	1,1023 (6)	0,3964 (3)	0,1898 (9)	0,0120 (7)	0,0036 (2)	0,018 (1)	-0,0014 (3)	0,0023 (8)	0,0003 (4)	5,7
O(7)	0,7303 (7)	0,1979 (3)	0,2457 (9)	0,0169 (9)	0,0024 (1)	0,022 (1)	-0,0006 (3)	-0,001 (1)	-0,0004 (4)	6,0
O(8)	0,5967 (6)	0,3456 (3)	0,6967 (8)	0,0118 (6)	0,0029 (1)	0,016 (1)	0	0,0015 (2)	0,0004 (4)	5,1
O(9)	0,855 (1)	0,5008 (3)	0,286 (1)	0,032 (1)	0,0026 (2)	0,026 (1)	-0,0012 (4)	-0,005 (1)	0,0009 (4)	8,5
O(10)	1,268 (1)	0,4537 (5)	0,149 (1)	0,027 (1)	0,0070 (3)	0,036 (1)	-0,0080 (6)	0,006 (1)	0	11,8

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(1)	0,916 (7)	0,234 (3)	0,39 (1)	4 (2)	H(11)	0,394 (7)	0,400 (3)	0,567 (9)	9 (2)
H(2)	0,748 (7)	0,274 (4)	0,469 (9)	3 (2)	H(12)	0,462 (8)	0,433 (3)	0,60 (1)	9 (2)
H(3)	0,796 (7)	0,332 (4)	0,61 (1)	7 (2)	H(13)	0,453 (8)	0,413 (3)	0,41 (1)	6 (2)
H(4)	0,850 (7)	0,413 (3)	0,32 (1)	8 (2)	H(14)	0,967 (8)	0,556 (4)	0,55 (1)	7 (2)
H(5)	1,039 (7)	0,369 (3)	0,56 (1)	6 (2)	H(15)	0,923 (8)	0,543 (3)	0,66 (1)	10 (2)
H(6)	1,222 (7)	0,373 (3)	0,39 (1)	4 (2)	H(16)	0,882 (8)	0,588 (3)	0,52 (1)	7 (2)
H(7)	1,173 (7)	0,430 (3)	0,41 (1)	5 (2)	H(17)	1,033 (8)	0,438 (4)	-0,06 (1)	7 (2)
H(8)	0,645 (7)	0,285 (3)	-0,01 (1)	9 (2)	H(18)	1,101 (8)	0,439 (4)	-0,13 (1)	5 (2)
H(9)	0,592 (7)	0,218 (3)	-0,01 (1)	8 (2)	H(19)	1,160 (8)	0,460 (3)	-0,09 (1)	7 (2)
H(10)	0,734 (7)	0,239 (4)	-0,09 (1)	6 (2)					

coplanaires. Les angles dièdres entre les liaisons C-H du cycle et ces plans sont respectivement 12°, 19° et 3° pour le composé A et 43° 1° et 15° pour le composé B. Les distances entre les atomes d'oxygène des liaisons C=O et les atomes d'hydrogène des liaisons C-H du cycle sont indiquées sur la Fig. 2(a) et (b). Les valeurs

Tableau 3. Longueurs de liaison (Å)

## (a) Composé A

Cl—C(1)	1,824 (6)	C(5)—C(6)	1,512 (9)
C(1)—C(2)	1,487 (9)	C(1)—H(1)	1,11 (5)
C(2)—C(3)	1,543 (8)	C(2)—H(2)	1,06 (5)
C(3)—C(4)	1,561 (8)	C(3)—H(3)	1,05 (6)
C(4)—C(5)	1,508 (8)	C(4)—H(4)	1,06 (3)
C(5)—O(5)	1,459 (7)	C(5)—H(5)	0,91 (5)
O(5)—C(1)	1,415 (7)	C(7)—H(6)	0,90 (6)
C(2)—O(2)	1,458 (7)	C(7)—H(7)	0,95 (6)
O(2)—C(12)	1,334 (7)	C(7)—H(8)	1,13 (6)
C(12)—C(7)	1,472 (9)	C(9)—H(9)	0,88 (6)
C(12)—O(6)	1,203 (7)	C(9)—H(10)	0,86 (6)
C(3)—O(3)	1,422 (7)	C(9)—H(11)	0,78 (7)
O(3)—C(8)	1,352 (9)	C(11)—H(12)	0,90 (5)
C(8)—C(9)	1,540 (9)	C(11)—H(13)	0,92 (7)
C(8)—O(7)	1,167 (9)	C(11)—H(14)	1,3 (1)
C(4)—O(4)	1,453 (6)	C(6)—H(15)	1,06 (5)
O(4)—C(10)	1,332 (7)	C(6)—H(16)	1,03 (5)
C(10)—O(8)	1,203 (8)	C(6)—H(17)	0,99 (6)

## (b) Composé B

Cl—C(1)	1,856 (8)	C(13)—O(10)	1,19 (1)
C(1)—O(5)	1,366 (9)	C(13)—C(14)	1,50 (1)
O(5)—C(5)	1,443 (9)	C(1)—H(1)	0,78 (7)
C(1)—C(2)	1,525 (9)	C(2)—H(2)	0,72 (7)
C(2)—C(3)	1,56 (1)	C(3)—H(3)	1,03 (7)
C(3)—C(4)	1,476 (9)	C(4)—H(4)	1,07 (7)
C(4)—C(5)	1,524 (9)	C(5)—H(5)	0,88 (7)
C(2)—O(2)	1,448 (9)	C(6)—H(6)	1,01 (7)
O(2)—C(12)	1,364 (9)	C(6)—H(7)	1,05 (7)
C(12)—C(7)	1,56 (1)	C(7)—H(8)	0,80 (7)
C(12)—O(7)	1,17 (1)	C(7)—H(9)	1,3 (1)
C(3)—O(3)	1,430 (8)	C(7)—H(10)	0,95 (8)
O(3)—C(8)	1,360 (9)	C(9)—H(11)	0,99 (7)
C(8)—C(9)	1,50 (1)	C(9)—H(12)	0,80 (7)
C(8)—O(8)	1,178 (9)	C(9)—H(13)	0,98 (7)
C(4)—O(4)	1,469 (8)	C(11)—H(14)	0,82 (8)
O(4)—C(10)	1,35 (1)	C(11)—H(15)	0,98 (7)
C(10)—C(11)	1,51 (1)	C(11)—H(16)	0,84 (8)
C(10)—O(6)	1,18 (1)	C(14)—H(17)	1,17 (8)
C(5)—C(6)	1,50 (1)	C(14)—H(18)	0,7 (1)
C(6)—O(9)	1,468 (9)	C(14)—H(19)	0,84 (7)
O(9)—C(13)	1,32 (1)		

Tableau 4. Angles de liaison (°)

## (a) Composé A

Cl—C(1)—O(5)	109,5 (8)	C(3)—C(2)—O(2)	109,7 (9)
Cl—C(1)—C(2)	108,3 (8)	C(4)—O(4)—C(10)	117,4 (9)
O(5)—C(1)—C(2)	115,3 (9)	O(4)—C(10)—C(11)	111 (1)
C(5)—O(5)—C(1)	114,6 (8)	O(4)—C(10)—O(8)	125 (1)
O(5)—C(5)—C(4)	108,9 (9)	O(8)—C(10)—C(11)	124 (1)
C(5)—C(4)—C(3)	110,1 (9)	C(3)—O(3)—C(8)	116 (1)
C(2)—C(3)—C(4)	109,5 (9)	O(3)—C(8)—C(9)	108 (1)
C(3)—C(2)—C(1)	110 (1)	C(2)—O(2)—C(12)	116,2 (9)
C(6)—C(5)—O(5)	105,2 (9)	O(2)—C(12)—C(7)	112 (1)
C(5)—C(4)—O(4)	107,6 (8)	O(6)—C(12)—O(2)	123 (1)
O(4)—C(4)—C(3)	104,0 (8)	O(6)—C(12)—C(7)	124 (1)
C(4)—C(3)—O(3)	106,6 (8)	O(7)—C(8)—C(9)	128 (1)
C(2)—C(3)—O(3)	110,7 (8)	O(3)—C(8)—C(9)	122 (1)
C(1)—C(2)—O(2)	104,3 (8)	H(1)—C(1)—Cl	111 (2)
C(6)—C(5)—C(4)	112 (1)	H(1)—C(1)—C(2)	113 (2)

Tableau 4 (suite)

## (b) Composé B

Cl—C(1)—C(2)	105,3 (9)	O(4)—C(10)—C(11)	110 (1)
Cl—C(1)—O(5)	110 (1)	O(4)—C(4)—C(3)	107 (1)
O(5)—C(1)—C(2)	116 (1)	O(9)—C(10)—C(11)	125 (2)
C(1)—O(5)—C(5)	117 (1)	O(9)—C(10)—O(4)	125 (2)
O(5)—C(5)—C(4)	109 (1)	O(3)—C(3)—C(4)	109 (1)
C(5)—C(4)—C(3)	111 (1)	C(3)—O(3)—C(8)	116 (1)
C(4)—C(3)—C(2)	110 (1)	O(3)—C(8)—O(8)	123 (2)
C(3)—C(2)—C(1)	109 (1)	O(3)—C(8)—C(9)	110 (1)
O(5)—C(5)—C(6)	106 (1)	O(8)—C(8)—C(9)	126 (2)
C(5)—C(6)—O(6)	106 (1)	O(3)—C(3)—C(2)	110 (1)
C(6)—O(6)—C(13)	117 (1)	C(1)—C(2)—O(2)	107 (1)
O(6)—C(13)—O(10)	123 (2)	C(3)—C(2)—O(2)	105 (1)
C(14)—C(13)—O(10)	125 (2)	C(2)—O(2)—C(12)	112 (1)
C(14)—C(13)—O(6)	111 (1)	O(2)—C(12)—O(7)	125 (2)
C(4)—O(4)—C(10)	117 (1)	O(2)—C(12)—C(7)	107 (1)
C(6)—C(5)—C(4)	115 (1)	O(7)—C(12)—C(7)	127 (2)
C(5)—C(4)—O(4)	104 (1)		

des angles dièdres des atomes d'hydrogène du cycle sont rassemblées dans le tableau suivant. On y a joint les valeurs correspondantes des couplages magnétiques obtenues en solution avec un appareil à 100 MHz

	Composé A		Composé B	
	$\varphi$ en degré	J en Hz	$\varphi$ en degré	J en Hz
H(1)—C(1)...	82	1,9	61	1,9
C(2)—H(2)...	34	3,2	47	3,2
C(3)—H(3)...	151	10	171	10,2
C(4)—H(4)...	165	10	148	10

On trouvera dans le tableau ci-dessous la longueur de la liaison C—Cl et la fréquence de RQN de <sup>35</sup>Cl des deux composés étudiés ici. On y a joint les constantes correspondantes (Kothe *et al.*, 1974; Guibé *et al.*, 1973) du chlorure de  $\beta$ -D-xylopyranosyle peracétylé.

	Composé B	Composé A	$\beta$ -D-xylose
(MHz)	31,57 (1)	33,10 (1)	35,10 (1)
C(1)—Cl (Å)	1,856 (8)	1,824 (6)	1,754 (7)
	axiale	axiale	équatoriale

On vérifie que la liaison C—Cl est d'autant plus longue que la fréquence de RQN de <sup>35</sup>Cl est plus basse. Cependant nous pensons qu'à ce stade il faut distinguer entre deux phénomènes d'importance inégale.

Selon une théorie progressivement élaborée (Lucken, 1959; Altona, 1964; Linscheid & Lucken, 1970) la symétrie locale permet une interaction de l'orbitale de l'une des paires libres de l'oxygène O(5) et de l'orbitale de la liaison C(1)—Cl dans le cas du composé à atome de chlore axial. Cette interaction est impossible dans le cas du composé à atome de chlore équatorial. Des discussions quantitatives récentes permettent d'expliquer la stabilité plus grande en solution du conformère qui présente un atome de chlore axial sur le carbone C(1): effet anomérique (David, Eisenstein, Hehre, Salem & Hoffmann, 1973). L'introduction d'électrons antiliants dans la liaison C—Cl axiale a pour effet de l'allonger par rapport à la liaison équatoriale, ce qu'on vérifie dans le tableau précédent.

Nous avons mis en évidence que le composé *B* dont le chlore 35 résonne à la fréquence la plus basse de toute la série possède une liaison C(1)-Cl exceptionnellement longue.

A côté de l'effet de la conformation sur la fréquence de RQN, on observe dans le groupe axial des variations moins importantes qui se traduisent par une dispersion des valeurs mesurées. Il est particulièrement intéressant qu'on ait observé les valeurs extrêmes avec deux composés tels que *A* et *B* qui ne diffèrent l'un de l'autre que par un substituant situé à quatre atomes de

distance du chlore. Aucun effet classique intramoléculaire ne peut rendre compte de ce phénomène. Par ailleurs, l'examen des plus proches voisins du chlore dans le cristal montre qu'il reste toujours loin (plus de 4 Å) de cette partie modifiée de la molécule ou d'une molécule voisine. Nous sommes donc conduits à envisager un effet intermoléculaire.

Nous avons positionné par le calcul les doublets libres des atomes d'oxygène que nous pouvions considérer dans un état tétraédrique. Pour un tel oxygène nous avons considéré que les deux doublets sont situés

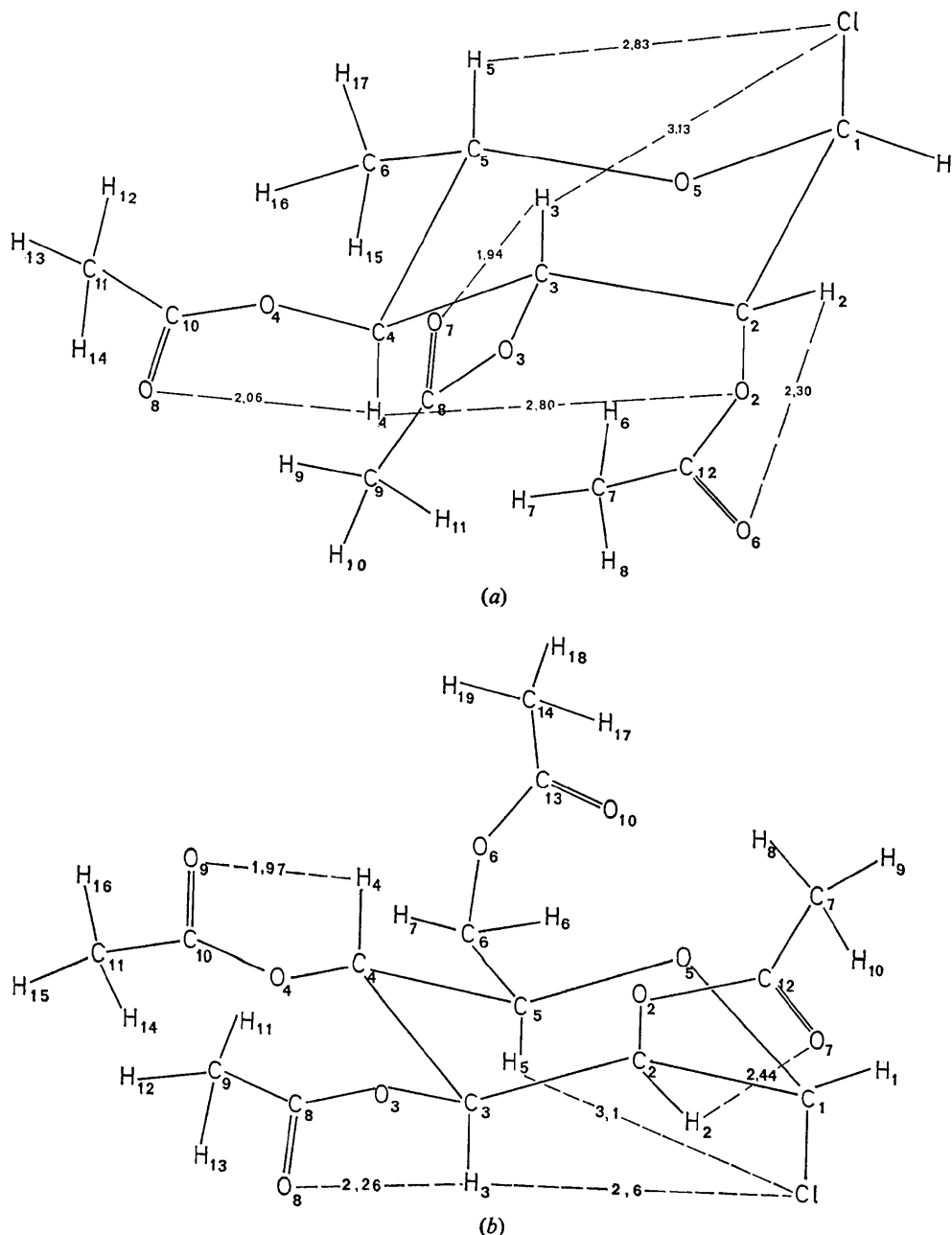


Fig. 3. (a) Schéma de la molécule (composé *A*). (b) Schéma de la molécule (composé *B*).

à 0,6 Å du maximum de densité électronique et que les angles avec les deux liaisons C–O sont 109°.

#### Composé A

L'atome de chlore est situé à 2,76, 2,97 et 3,18 Å de doublets appartenant à la molécule ayant subi une translation  $-1$  dans la direction *c*. Ces doublets sont situés sur un cône d'ouverture 109° par rapport à la liaison C(1)–Cl. L'atome d'oxygène le plus près est à 3,29 Å de l'atome de chlore. Les atomes d'hydrogène et de carbone sont à des distances supérieures à 3,50 Å.

#### Composé B

L'atome de chlore est situé à 2,97 Å d'un atome d'hydrogène de la molécule ayant subi une translation  $+1$  dans la direction *c*. Le doublet le plus proche n'est qu'à 3,22 Å et l'atome d'oxygène le plus proche à 3,60 Å de l'atome de chlore. Tous les atomes du groupe CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub> sont à plus de 4 Å de l'atome de chlore.

Il apparaît que l'environnement électrique est différent dans les deux cas. Dans le cas du chlorure de  $\beta$ -D-xylopyranosyle peracétylé, il n'y a aucun atome à moins de 3,50 Å de l'atome de chlore (Kothe *et al.*, 1974).

#### Conclusion

L'étude effectuée par rayons X confirme les résultats de la résonance quadripolaire nucléaire.

– La conformation du chlorure de 6-désoxy- $\alpha$ -L-mannopyranosyle peracétylé est 1 C (L), celle du chlorure de  $\alpha$ -D-mannopyranosyle peracétylé est C 1 (D).

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 215

## Etude Structurale du Tétracétyl- $\alpha$ -D-lyxopyranose, C<sub>13</sub>O<sub>9</sub>H<sub>18</sub>

PAR PAULETTE HERPIN ET ROGER FAMERY

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS,  
Tour 16, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

ET JACQUES AUGÉ ET SERGE DAVID

Laboratoire de Chimie Organique Multifonctionnelle, Bâtiment 420, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France

(Reçu le 10 avril 1975, accepté le 2 juin 1975)

The structure of tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-lyxopyranose, C<sub>13</sub>O<sub>9</sub>H<sub>18</sub>, has been determined from 1693 X-ray reflexions collected on an automatic counter diffractometer (Mo K $\alpha$  radiation). A multisolution tangent refinement procedure was used for solving the structure ( $R=5.5\%$ ). The compound crystallizes in space group  $P2_1$ , with lattice parameters  $a=10.468(7)$ ,  $b=9.653(5)$ ,  $c=8.154(5)$  Å,  $\beta=110.15(7)^\circ$ ;  $Z=2$ . As a consequence of the dominating influence of the anomeric effect, tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-lyxopyranose adopts in the solid state the C 1 (D) conformation. The carbonyl bond of the planar acetyl groups and the C–H bond of the ring atom to which the acetyl group is attached are nearly parallel. The C(1)–O(1) bond is not significantly shortened in contrast to the other C–O acetyl bonds of the molecule. The implications on the anomeric effect are discussed.

#### Introduction

On appelle effet anomérique en chimie des carbohydrates la tendance d'un substituant électronégatif

Dans chaque cas l'atome de chlore est en position axiale en accord avec les fréquences mesurées par RQN.

– La précision des mesures effectuées au diffractomètre automatique a permis de mettre en évidence l'allongement de la liaison C(1)–Cl du second composé.

– L'environnement électronique intermoléculaire des atomes de chlore est de nature différente pour chacun des composés étudiés, ce qui peut expliquer l'écart observé entre leurs fréquences de RQN.

#### Références

- ALTONA, C. (1964). Thèse, Univ. de Leiden.  
CORFIELD, P. W. R., MOKREN, J. D., DURETTE, P. L. & HORTON, D. (1972). *Carbohydr. Res.* **23**, 158–162.  
DAVID, S., EISENSTEIN, O., HEHRE, W. J., SALEM, L. & HOFFMANN, R. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3806–3807.  
DURETTE, P. L. & HORTON, D. (1971). *Carbohydr. Res.* **18**, 57–80.  
GUIBÉ, L., AUGÉ, J., DAVID, S. & EISENSTEIN, O. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 5579–5583.  
HJORTÅS, J. (1973). 1<sup>o</sup> Congrès Européen de Cristallographie.  
KOTHE, G., LUGER, P. & PAULSEN, H. (1974). *Carbohydr. Res.* **37**, 283–292.  
LINSCHIED, P. & LUCKEN, E. A. C. (1970). *Chem. Commun.* pp. 425–426.  
LUCKEN, E. A. C. (1959). *J. Chem. Soc.* pp. 2954–2960.  
LUCKEN, E. A. C. (1969). *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*. London, New York: Academic Press.

sur C(1) à adopter la position axiale, tendance qui parvient souvent à imposer une certaine conformation à la molécule toute entière en solution. Lorsque le substituant est un halogène, cet effet s'explique bien par