

## Structure Cristalline du Mélézitose Monohydraté

PAR DANIELLE AVENEL, ALAIN NEUMAN ET HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD

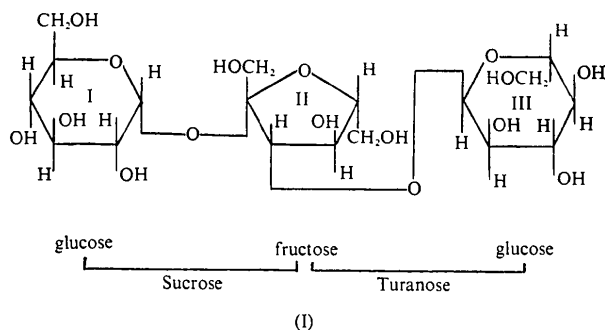
U.E.R. de Médecine et de Biologie Humaine (Université Paris XIII), 74 rue Marcel Cachin, 93000 Bobigny, France

(Reçu le 18 mars 1976, accepté le 19 mars 1976)

The crystal structure of the non-reducing trisaccharide melezitose monohydrate, *O*- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1  $\rightarrow$  2)-*O*- $\beta$ -D-fructofuranosyl-(3  $\rightarrow$  1)- $\alpha$ -D-glucopyranoside, has been determined by direct methods and refined by least-squares calculations to a final *R* of 0.032. The space group is  $P2_12_12_1$  with four formula units of  $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot H_2O$  per unit cell. The lattice parameters are  $a = 14.950$  (8),  $b = 13.863$  (6),  $c = 10.812$  (4) Å. The  $\alpha$ -D-glucopyranoside units are in the  $C_1$  chair conformation with the same conformation (*gg*) around the  $C_5$ - $C_6$  extracyclic bond. The fructofuranoside unit adopts the twist conformation  $^4T_3$ . The conformation of the 1  $\rightarrow$  2 linkage in the sucrose moiety is compared with those of planteose, raffinose, L-kestose and sucrose. Molecules are associated in the crystal by an extensive network of hydrogen bonds: one bifurcated intramolecular hydrogen bond is found; the three ring oxygen atoms accept a hydrogen bond; the majority of the hydroxyl groups are both donor and acceptor.

### Introduction

Le mélezitose est un sucre très rare que l'on trouve dans la sève du mélèze. Bien que n'étant pas d'un intérêt biologique immédiat, il nous a semblé intéressant, dans le cadre de nos recherches sur les mono et oligosaccharides, d'entreprendre son étude cristallographique. Une autre forme cristalline du mélezitose, publiée au Japon (Hirotsu & Shimada, 1973), ne fournit aucune valeur des coordonnées atomiques et que des informations très sporadiques sur les liaisons et les angles. De même que les trisaccharides suivants, déjà étudiés, raffinose pentahydraté (Berman, 1970), L-kestose (Jeffrey & Park, 1972) et planteose dihydraté (Rohrer, 1972), le mélezitose (I) possède une partie sucrose.



Le point de fixation de la deuxième liaison osidique sur le résidu fructofuranosyl ou glucopyranosyl de la partie moléculaire commune, diffère pour ces quatre trisaccharides. Il était intéressant de voir dans quelle mesure l'adjonction d'un nouveau cycle sur le sucrose modifie la stéréochimie de celui-ci, les conformations relatives à la liaison osidique  $1\alpha \rightarrow 2'\beta$  et aux liaisons extracycliques, particulièrement dans la molécule de mélezitose où les deux ponts osidiques aboutissent sur deux atomes de carbone voisins du cycle furannique.

Cette même proximité de liaisons osidiques, mais sur un cycle pyranique, se retrouve dans la molécule d'acide aldatriouronique trihydraté (Moran & Richards, 1973).

### Données cristallographiques

Le produit commercial (Schuchardt, Munich) se présente sous l'aspect d'une poudre microcristallisée dont on sépare de petits cristaux de deux variétés de mélezitose monohydraté: des plaquettes les unes transparentes, les autres translucides, forme étudiée au Japon (Hirotsu & Shimada, 1973) et des petits prismes transparents de 0,1 mm de longueur, forme dont nous avons entrepris l'étude. Les paramètres de la maille cristalline orthorhombique, de groupe spatial  $P2_12_12_1$ , (Tableau 1) ont été affinés par moindres carrés (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 1. Parmi les 2000 réflexions indépendantes, enregistrées sur diffractomètre automatique trois cercles avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène, 1600 ont été effectivement observées [ $I > 2\sigma(I)$ ]. 204 *E* de modules les plus forts ont été utilisés pour déterminer la structure par méthodes directes (*MULTAN*: Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970, 1971). L'hypothèse qui s'est révélée exacte (ABSFORM = 1,01 et RESID = 32,1) a permis de positionner 25 atomes; les 10 atomes lourds manquants ont pu être localisés sur une série de Fourier tridimensionnelle. Après affinement et calcul de série différence (Stewart *et al.*, 1972) tous les atomes d'hydrogène à l'exception de deux d'entre eux ont été localisés. Les affinements ultérieurs ont convergé vers un  $R = 0,09$ . La précision alors obtenue sur les positions atomiques (notamment celles des atomes d'hydrogène) ne s'est pas révélée suffisante pour une exploitation précise des liaisons hydrogène ainsi que des conformations et des liaisons osidiques. La taille réduite du cristal et son

pouvoir diffractant médiocre, principalement pour des angles de Bragg supérieurs à 15°, nous ont conduits à procéder à un nouvel enregistrement sur diffractomètre automatique quatre cercles avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre. 1300 réflexions indépendantes ont pu être alors observées. Un affinement par moindres carrés a confirmé la structure précédemment déterminée en améliorant très nettement les écarts types sur les positions atomiques. Le  $R$  final est de 0,032. Les écarts types sont en moyenne de 0,008 Å sur les liaisons C–C et C–O, 0,05 Å sur les liaisons C–H, 0,5° sur les angles valenciel relatifs aux atomes lourds et de 3,0° sur les angles faisant intervenir deux atomes lourds et un atome d'hydrogène. Le numérotage adopté pour les différents atomes et cycles est explicité sur une représentation de la molécule (Fig. 1) obtenue par

le programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Les coordonnées atomiques ainsi que les paramètres d'agitation thermique sont reportés dans les Tableaux 2 et 3.\* Les distances interatomiques et angles de valence sont indiqués sur la Fig. 2(a) et (b).

### Description de la structure

#### *Distances interatomiques et angles de valence*

Dans ce paragraphe, nous excluons les distances et angles concernés par l'effet anomérique, qui seront envisagés plus loin.

Pour les cycles pyraniques I et III, les longueurs des liaisons entre carbones (deux moyennes égales à 1,524 Å) sont en bon accord avec les valeurs de la littérature: 1,520 (Berman, Chu & Jeffrey, 1967), 1,523 Å (Fries, Rao & Sundaralingam, 1971). De même, pour les liaisons C–O extracycliques, les valeurs

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Mélézitose monohydraté: $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot H_2O$	$a = 14,950$ (8) Å
Masse moléculaire 504	$b = 13,863$ (6)
Système cristallin: orthorhombique	$\alpha = \beta = \gamma = 10,812$ (4)
Groupe spatial $P2_12_12_1$	$\gamma = 90,0^\circ$
Densité théorique 1,547 g cm <sup>-3</sup>	$V = 2240,81$ Å <sup>3</sup>
	$Z = 4$

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31756: 13 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 réduites ( $\times 10^4$ ) et paramètres d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ ) des atomes de carbone et d'oxygène*

Entre parenthèses est donné l'écart-type de chaque quantité ramené à l'ordre de grandeur de la dernière décimale fournie.

$$T = \exp [-2\pi^2(a^*U_{11}h^2 + b^*U_{22}k^2 + c^*U_{33}l^2 + 2a^*b^*hkU_{12} + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)].$$

	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C(1)	4759 (4)	3080 (4)	3365 (5)	227 (33)	234 (35)	233 (36)	-19 (29)	3 (32)	33 (31)
C(2)	5264 (4)	3894 (4)	4000 (5)	227 (33)	242 (35)	203 (35)	23 (30)	-13 (33)	43 (30)
C(3)	4648 (4)	4436 (4)	4887 (5)	309 (37)	248 (35)	235 (34)	49 (31)	-29 (33)	-32 (32)
C(4)	3871 (4)	4838 (4)	4132 (5)	295 (37)	220 (33)	179 (34)	76 (30)	44 (32)	-52 (30)
C(5)	3400 (4)	4018 (4)	3446 (6)	193 (33)	280 (36)	304 (38)	56 (30)	98 (34)	30 (31)
C(6)	2651 (4)	4363 (4)	2607 (6)	237 (36)	241 (35)	415 (42)	20 (31)	-31 (36)	-17 (34)
O(1)	4418 (2)	2464 (2)	4290 (3)	248 (21)	121 (21)	250 (22)	30 (19)	82 (21)	16 (20)
O(2)	6015 (2)	3511 (3)	4652 (3)	160 (21)	419 (27)	284 (24)	51 (22)	-58 (22)	-59 (23)
O(3)	5115 (3)	5223 (3)	5449 (4)	509 (28)	273 (25)	360 (28)	15 (23)	-99 (24)	-187 (23)
O(4)	3243 (3)	5268 (3)	4944 (4)	430 (26)	311 (26)	253 (24)	164 (22)	112 (24)	27 (22)
O(5)	4031 (2)	3489 (2)	2671 (3)	227 (21)	221 (22)	232 (23)	12 (19)	-15 (22)	24 (20)
O(6)	3000 (3)	5037 (3)	1725 (3)	365 (27)	351 (27)	260 (24)	-23 (23)	-68 (23)	139 (22)
C'(1)	5307 (4)	1060 (4)	4526 (5)	268 (35)	267 (36)	295 (39)	-15 (31)	-8 (34)	-37 (31)
C'(2)	4412 (4)	1442 (4)	4084 (5)	195 (32)	144 (31)	281 (34)	10 (29)	6 (32)	-28 (32)
C'(3)	3566 (4)	1065 (4)	4733 (5)	174 (32)	228 (37)	111 (33)	-49 (31)	20 (28)	-33 (28)
C'(4)	2865 (4)	1148 (4)	3695 (5)	251 (36)	189 (35)	198 (35)	-45 (32)	54 (32)	-57 (29)
C'(5)	3410 (4)	852 (4)	2572 (6)	231 (35)	275 (39)	240 (38)	-12 (31)	14 (33)	-78 (33)
C'(6)	3113 (4)	1188 (4)	1331 (6)	405 (41)	313 (41)	207 (37)	-15 (34)	-17 (34)	-21 (31)
O'(1)	5363 (2)	36 (3)	4437 (4)	322 (25)	185 (24)	411 (27)	96 (20)	80 (24)	16 (22)
O'(2)	4313 (2)	1215 (2)	2816 (3)	193 (23)	262 (23)	137 (20)	-27 (20)	52 (20)	-54 (18)
O'(3)	3286 (2)	1640 (3)	5768 (3)	267 (23)	228 (24)	98 (20)	34 (20)	14 (20)	-15 (20)
O'(4)	2136 (2)	502 (3)	3813 (4)	219 (22)	349 (25)	331 (25)	-97 (22)	91 (22)	-99 (22)
O'(6)	3012 (3)	2225 (3)	1243 (4)	482 (30)	333 (26)	255 (25)	-14 (23)	-157 (24)	3 (21)
C''(1)	3474 (4)	1255 (4)	6947 (5)	178 (35)	204 (33)	168 (34)	20 (29)	3 (29)	0 (28)
C''(2)	2868 (4)	1762 (4)	7877 (5)	204 (33)	284 (37)	221 (33)	-56 (32)	-45 (31)	-17 (29)
C''(3)	3118 (4)	2823 (4)	8053 (5)	288 (36)	259 (38)	166 (33)	88 (32)	9 (30)	-71 (29)
C''(4)	4112 (4)	2935 (4)	8315 (6)	355 (40)	149 (36)	293 (37)	-41 (31)	-107 (35)	-51 (30)
C''(5)	4681 (4)	2382 (4)	7370 (6)	243 (37)	183 (35)	285 (37)	-52 (30)	-28 (37)	8 (32)
C''(6)	5665 (4)	2362 (5)	7694 (7)	308 (37)	395 (40)	405 (47)	-27 (35)	-80 (41)	-8 (38)
O''(2)	1972 (2)	1677 (3)	7466 (3)	213 (22)	564 (29)	186 (23)	-32 (22)	40 (21)	-73 (24)
O''(3)	2602 (3)	3198 (3)	9074 (4)	416 (27)	325 (25)	223 (24)	161 (22)	32 (24)	-32 (23)
O''(4)	4386 (3)	3932 (3)	8172 (4)	564 (32)	264 (27)	447 (30)	-96 (26)	-24 (27)	-94 (24)
O''(5)	4384 (2)	1385 (3)	7300 (3)	197 (22)	262 (23)	219 (22)	18 (20)	-10 (21)	-11 (21)
O''(6)	5829 (3)	2062 (3)	8947 (4)	369 (27)	345 (29)	452 (30)	-47 (23)	-160 (26)	0 (25)
O(eau)	4060 (4)	8526 (4)	4401 (5)	641 (36)	615 (39)	515 (36)	-288 (35)	-364 (34)	224 (32)

moyennes de 1,427 et 1,437 Å sont comparables à la valeur de 1,426 Å, moyenne calculée sur 23 résidus glucosyl. La moyenne des angles valenciel cycliques de sommet C (109,4 et 109,8°) respecte bien l'état d'hybridation  $sp^3$ . La différence angulaire (6°) concernant les angles extracycliques de sommet C(5) éloigne les substituants portés par C(4) et C(5); cette déformation se retrouve dans tous les pyranosides étudiés (Neuman, Gillier-Pandraud & Longchambon, 1975).

Les résultats relatifs au résidu fructofurannosyl (cycle II) sont en accord avec ceux des études portant sur les constituants furanniques des nucléosides (Sundaralingam, 1965) et sur les dérivés glucidiques eux-mêmes (Jeffrey & Rosenstein, 1964; Strahs, 1970). En particulier, on vérifie sur l'exemple du mélézitose que les angles intracycliques de sommet C sont significativement inférieurs à la valeur théorique de 109,4° caractérisant l'état d'hybridation  $sp^3$ .

#### Effet anomère

Dans la partie sucrose, existe une séquence alternée de sept atomes de carbone et d'oxygène liés: C(5)-O(5)-C(1)-O(1)-C'(2)-O'(2)-C'(5); dans la partie turannose cette séquence est limitée à cinq atomes: C'(3)-O'(3)-C''(1)-O''(5)-C''(5). En effet, dans la partie sucrose, la liaison osidique ( $1\alpha \rightarrow 2'\beta$ ) s'établit entre les deux pôles réducteurs des résidus liés, alors que dans la partie turannose, seul le pôle réducteur

du résidu glucopyrannosyl est concerné (jonction  $\alpha 1 \rightarrow 3'$ ). Les longueurs des liaisons C-O de ces séquences varient significativement par rapport aux valeurs des liaisons C-O extracycliques: ceci est attribué

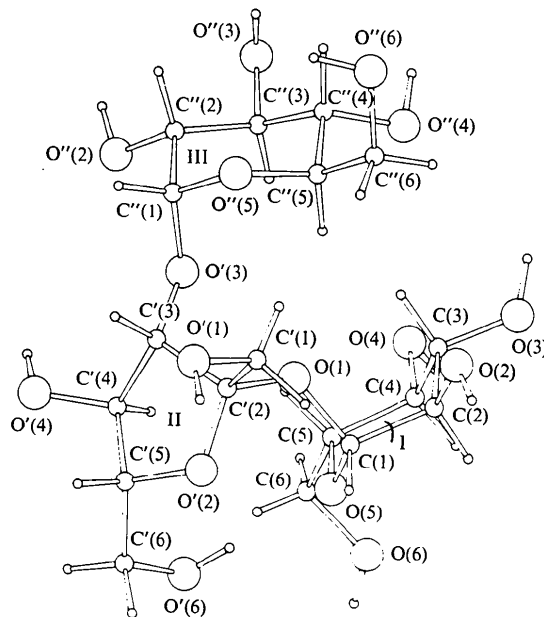


Fig. 1. Numérotage des atomes de la molécule de mélézitose.

Tableau 3. Coordonnées réduites des atomes d'hydrogène ( $\times 10^3$ )

Les écarts types sont donnés entre parenthèses. Le paramètre  $U$  d'agitation thermique isotrope de ces atomes a été maintenu constant et égal à 0,038 Å<sup>2</sup>.

	x	y	z		x	y	z
HC(1)	518 (3)	273 (4)	267 (5)	HO'(1)	580 (3)	-23 (4)	388 (5)
HC(2)	544 (3)	430 (4)	327 (5)	HO'(4)	168 (3)	77 (4)	438 (5)
HC(3)	445 (3)	400 (4)	564 (5)	HO'(6)	346 (3)	249 (4)	168 (5)
HC(4)	406 (3)	535 (4)	345 (5)	HC''(1)	336 (3)	50 (4)	700 (5)
HC(5)	305 (3)	357 (4)	409 (5)	HC''(2)	293 (3)	139 (4)	875 (5)
H1C(6)	242 (3)	383 (5)	225 (5)	HC''(3)	293 (3)	322 (4)	726 (5)
H2C(6)	213 (3)	470 (4)	311 (5)	HC''(4)	429 (4)	270 (4)	925 (5)
HO(2)	648 (3)	336 (4)	414 (5)	HC''(5)	450 (3)	268 (4)	652 (5)
HO(3)	511 (3)	532 (4)	631 (5)				
HO(4)	311 (3)	582 (4)	457 (5)	H1C''(6)	596 (4)	191 (4)	710 (5)
HO(6)	266 (3)	520 (4)	98 (4)	H2C''(6)	589 (3)	305 (4)	762 (5)
H1C'(1)	541 (3)	126 (4)	534 (5)	HO''(2)	161 (3)	174 (4)	817 (5)
H2C'(1)	583 (3)	138 (4)	392 (5)	HO''(3)	284 (3)	293 (4)	970 (5)
HC'(3)	365 (3)	32 (4)	503 (5)	HO''(4)	423 (4)	415 (4)	896 (5)
HC'(4)	268 (3)	184 (4)	365 (5)	HO''(6)	552 (3)	145 (4)	910 (5)
HC'(5)	345 (3)	8 (4)	248 (5)	H1 O(eau)	458 (4)	900 (4)	432 (6)
H1C'(6)	357 (3)	94 (4)	59 (5)	H2 O(eau)	411 (4)	807 (4)	495 (6)
H2C'(6)	245 (3)	91 (4)	118 (5)				

Tableau 4. Comparaison des distances interatomiques (Å) C-O dans les séquences concernées par l'effet anomérique

	C(5)-O(5) C'(5)-O'(5)	O(5)-C(1) O'(5)-C'(1)	C(1)-O(1) C'(1)-O'(1)	O(1)-C'(2) O'(3)-C'(3)	C'(2)-O'(2)	O'(2)-C''(5)
Mélézitose cycles I et II	1,459	1,439	1,410	1,434	1,415	1,463
Mélézitose cycle III	1,454	1,424	1,410	1,434		
$\alpha$ -Pyranose, moyenne sur 11 cycles	1,437	1,416	1,414	1,431		
$\beta$ -Furannose, moyenne sur 4 cycles	-	-	-	-	1,410	1,454

à l'effet anomérique. Nous avons comparé ces liaisons avec les liaisons semblables de huit autres di- ou trisaccharides de la littérature: plantéose, L-kestose, raffinose, acide aldatriouronique, tréhalose (Brown,

1972), méthyl  $\beta$ -D-maltopyrannoside (Chu & Jeffrey, 1967), sucrose (Brown & Levy, 1973), isomaltulose (Dreissig & Luger, 1973) (Tableau 4). Au niveau des liaisons C-O intracycliques du cycle furannique, la comparaison ne peut porter que sur les quatre de ces composés comportant la partie sucrose.

Dans le mélézitose, les distances C(5)-O(5) et O(5)-C(1) (cycles I et III) sont systématiquement plus grandes que les valeurs moyennes mais elles respectent le fait que C(5)-O(5) soit plus longue que O(5)-C(1). Les longueurs des deux liaisons des ponts osidiques sont en bon accord avec les moyennes et vérifient le raccourcissement de C(1)-O(1) et C'(1)-O'(3). Au niveau du cycle II furannique, les longueurs des deux liaisons C-O intracycliques sont également conformes aux valeurs moyennes. Nous constatons que la différence (0,048 Å) entre ces deux liaisons est nettement plus accentuée que pour les cycles pyraniques I et III (0,020 et 0,030 Å).

L'angle C-O-C du cycle furannique (110,4°) est pratiquement égal à la valeur moyenne 109,9° (Sundaralingam, 1968) en accord avec l'état d'hybridation  $sp^3$  de l'oxygène.

Les valeurs élevées des angles C-O-C des cycles pyraniques (119,9 et 115,2°) ont déjà été observées (Fries *et al.*, 1971; Longchambon, Ohanessian, Avenel & Neuman, 1975; Longchambon, Avenel & Neuman, 1976). On remarque d'autre part que les angles O(5)-C(1)-O(1) et O'(5)-C''(1)-O'(3) sont respectivement supérieurs de 1,6 et 4,9° aux angles O(1)-C(1)-C(2) et O'(3)-C''(1)-C''(2). Ceci se rencontre pour toutes les anoméries  $\alpha$ . Sundaralingam (1968) a constaté que pour les pyrannosides  $\alpha$ , la valeur moyenne de l'angle O(1)-C(1)-O(5) est de 111,4°. Nous trouvons 109,5° pour O(1)-C(1)-O(5) et 112,6° pour O'(3)-C''(1)-O'(5). Pour le cycle furannique, l'angle O(1)-C'(2)-O'(2), égal à 118°, dépend à la fois de la liaison osidique, du type d'anomère et de la déformation du cycle (Sundaralingam, 1965).

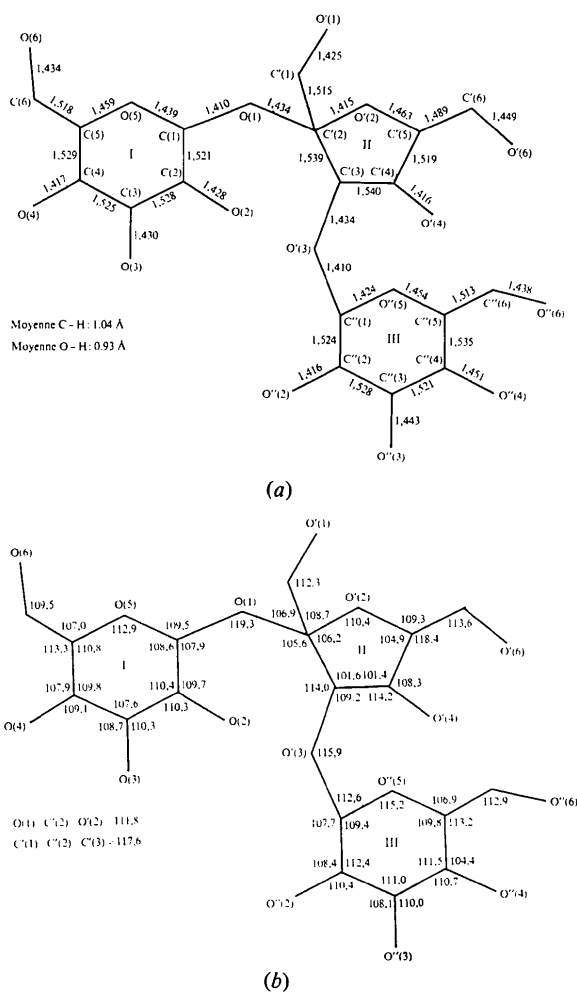


Fig. 2. (a) Distances interatomiques (Å) dans la molécule de mélézitose. (b) Angles de valence (°) dans la molécule de mélézitose.

#### Conformation au niveau des liaisons osidiques

Le Tableau 5 donne les angles dièdres de torsion autour des liaisons osidiques. Les angles  $\varphi$  positionnent

Tableau 5. Angles (°) de torsion et de pseudo-torsion autour des liaisons osidiques

	Mélézitose	Mélézitose (Japon)	Plantéose	Raffinose	Sucrose	L-Kestose
(a) Angles de torsion de la molécule de sucrose pour six structures						
$\psi$ {	C(1)-O(1)-C'(2)-O'(2)	-30,7	-26,8	11,4	-44,4	-65,8
	C(1)-O(1)-C'(2)-C'(3)	-145,8	-141,5	-105,5	159,6	176,7
	C(1)-O(1)-C'(2)-C'(1)	88,2	93,2	129,5	73,9	53,3
$\varphi$ {	O(5)-C(1)-O(1)-C'(2)	99,8	108,7	81,7	107,6	84,6
	C(2)-C(1)-O(1)-C'(2)	-142,2	-130,5	-157,5	-129,2	-152,9
(b) Angles de pseudo-torsion de la molécule de sucrose						
	O(5)-C(1)⋯C'(2)-O'(2)	59,6	55,9	70,6	82,1	52,0
	C(2)-C(1)⋯C'(2)-O'(2)	-158,4		-140,8	-139,2	-154,1
	O(5)-C(1)⋯C'(2)-C'(3)	-47,7		-34,2	-21,8	-57,3
	C(2)-C(1)⋯C'(2)-C'(3)	94,3		114,3	116,8	96,5
	O(5)-C(1)⋯C'(2)-C'(1)	167,8		179,1	169,8	158,9
	C(2)-C(1)⋯C'(2)-C'(1)	-50,2		-32,4	-31,1	-47,2

Tableau 5 (suite)

(c) Angles de torsion entre le cycle furannique II et le cycle pyranique III pour le mélézitose

$$\begin{array}{l} \psi \left\{ \begin{array}{l} C''(1)-O'(3)-C'(3)-C'(2) \\ C''(1)-O'(3)-C'(3)-C'(4) \end{array} \right. \begin{array}{l} -104,0 \\ +144,0 \end{array} \\ \varphi \left\{ \begin{array}{l} O'(5)-C''(1)-O'(3)-C'(3) \\ C''(2)-C''(1)-O'(3)-C'(3) \end{array} \right. \begin{array}{l} +78,4 \\ -160,9 \end{array} \end{array}$$

la liaison osidique par rapport au cycle pyranique. Pour les cinq composés comportant une partie sucrose, ces angles ont des valeurs comparables. Les angles  $\psi$  fixent le cycle furannique par rapport à la liaison osidique. En ce qui concerne le raffinose et le L-kestose les valeurs algébriques de ces angles sont très différentes de celles du sucrose, plantéose et mélézitose. Les angles de pseudo-torsion autour de  $C(1) \cdots C'(2)$  (Tableau 5) résultent d'une combinaison des angles  $\varphi$  et  $\psi$ , et donnent la position relative d'un cycle par rapport à l'autre. Nous remarquons que la partie sucrose du L-kestose a une géométrie autour de  $C(1) \cdots C'(2)$  totalement différente de celle des quatre autres composés pour lesquels les valeurs des angles de pseudo-torsion sont comparables. Parmi ces quatre composés, les angles de pseudo-torsion rapprochent d'une part plantéose et raffinose et, d'autre part,

mélézitose et sucrose. L'analogie de conformation entre ces deux derniers composés se traduit par l'existence d'une même liaison hydrogène intramoléculaire entre les cycles I et II.

#### Angles dièdres de conformation

Le Tableau 6 regroupe les angles dièdres de conformation intra- et extracycliques.

Les deux cycles pyraniques adoptent la conformation  ${}^4C_1$ . Les angles dièdres intracycliques varient pour le cycle I entre 56,2 et 60,7° (moyenne 58,6°), pour le cycle III entre 49,9 et 59,6° (moyenne 54,4°). La conformation autour de la liaison  $C(5)-C(6)$  est analogue pour les deux cycles pyraniques: la liaison  $C(6)-O(6)$  est en position *gauche* par rapport à la liaison  $C(4)-C(5)$  et *gauche* par rapport à  $C(5)-O(5)$ . Cette conformation (*gg*) est adoptée par 50,45% des résidus glucosyl (pourcentage calculé sur 35 résidus). La conformation dans laquelle  $C(6)-O(6)$  est en position *trans* par rapport à  $C(4)-C(5)$  et *gauche* par rapport à  $C(5)-O(5)$  (conformation *tg*) correspond à 48,57% des cas. La troisième conformation possible, position *gauche* par rapport à  $C(4)-C(5)$  et *trans* par rapport à  $C(5)-O(5)$  (*gt*) ne se rencontre que dans le L-kestose où les deux conformations *gt* (34%) et *gg* (66%) sont statistiquement représentées pour le cycle glucosyl.

Tableau 6. Angles dièdres (°) de conformation intracycliques et extracycliques pour les cycles I, II et III

L'angle dièdre  $A_2A_1B_1B_2$  est positif si dans la représentation de Newman relative à la liaison  $A_1B_1$ , la liaison  $A_1A_2$  éclipe la liaison  $B_1B_2$  après rotation de cet angle dans le sens des aiguilles d'une montre.

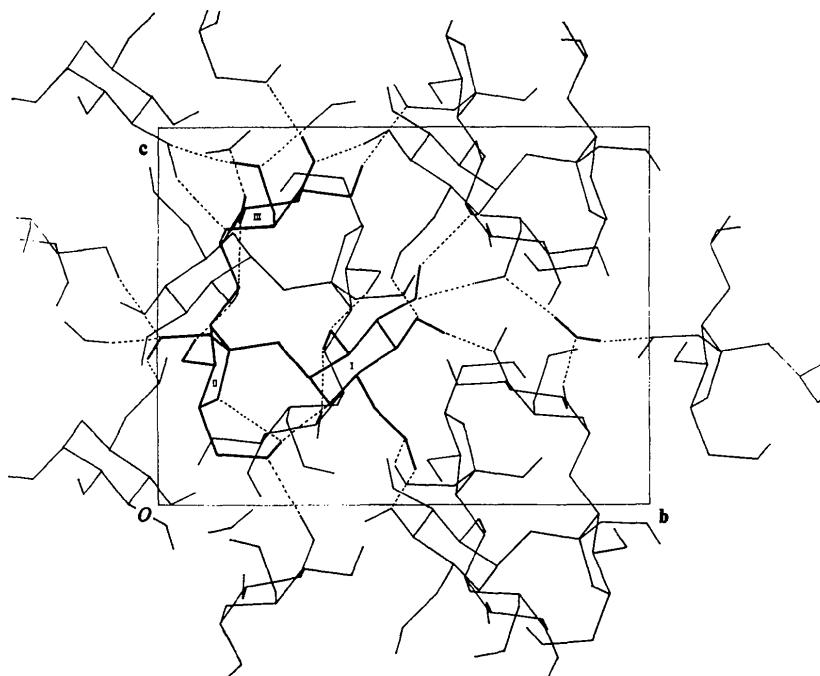
Cycle pyranique I	Cycle pyranique III	Cycle furannique II
<b>Intracycliques</b>		
O(5)-C(1)-C(2)-C(3) 60,7	O''(5)-C''(1)-C''(2)-C''(3) 53,9	C'(3)-C'(2)-O'(2)-C'(5) 8,5
C(1)-C(2)-C(3)-C(4) -59,4	C''(1)-C''(2)-C''(3)-C''(4) -50,7	C'(2)-O'(2)-C'(5)-C'(4) 16,6
C(2)-C(3)-C(4)-C(5) 56,5	C''(2)-C''(3)-C''(4)-C''(5) 49,9	O'(2)-C'(5)-C'(4)-C'(3) -34,1
C(3)-C(4)-C(5)-O(5) -56,2	C''(3)-C''(4)-C''(5)-O''(5) -52,7	C'(5)-C'(4)-C'(3)-C'(2) 38,2
C(4)-C(5)-O(5)-C(1) 58,8	C''(4)-C''(5)-O''(5)-C''(1) 59,4	C'(4)-C'(3)-C'(2)-O'(2) -29,5
C(5)-O(5)-C(1)-C(2) -60,1	C''(5)-O''(5)-C''(1)-C''(2) -59,6	
<b>Extracycliques</b>		
O(1)-C(1)-C(2)-O(2) 63,8	O'(3)-C''(1)-C''(2)-O''(2) 53,6	O'(1)-C'(1)-C'(2)-O'(2) -62,7
O(1)-C(1)-C(2)-C(3) -57,9	O'(3)-C''(1)-C''(2)-C''(3) -68,8	O'(1)-C'(1)-C'(2)-C'(3) 58,0
O(2)-C(2)-C(3)-O(3) 60,7	O''(2)-C''(2)-C''(3)-O''(3) 67,3	O(1)-C(2)-O(2)-C'(5) -106,3
O(2)-C(2)-C(3)-C(4) 179,2	O''(2)-C''(2)-C''(3)-C''(4) -171,9	C'(2)-O'(2)-C'(5)-C'(6) 144,5
O(3)-C(3)-C(4)-O(4) -65,9	O''(3)-C''(3)-C''(4)-O''(4) -74,7	C'(6)-C'(5)-C'(4)-O'(4) 83,1
O(3)-C(3)-C(4)-C(5) 176,0	O''(3)-C''(3)-C''(4)-C''(5) 169,6	O'(2)-C'(5)-C'(4)-O'(4) -154,7
O(4)-C(4)-C(5)-C(6) 64,7	O''(4)-C''(4)-C''(5)-C''(6) 68,3	O'(4)-C'(4)-C'(3)-O'(3) -84,7
O(4)-C(4)-C(5)-O(5) -175,0	O''(4)-C''(4)-C''(5)-O''(5) -172,3	C'(5)-C'(4)-C'(3)-O'(3) 158,9
C(6)-C(5)-O(5)-C(1) -177,2	C''(6)-C''(5)-O''(5)-C''(1) -177,3	O'(3)-C'(3)-C'(2)-O(1) -28,0
C(5)-O(5)-C(1)-O(1) 57,6	C''(5)-O''(5)-C''(1)-O''(3) 60,2	C'(4)-C'(3)-C'(2)-O(1) 89,4
O(5)-C(5)-C(6)-O(6) -64,6	O''(5)-C''(5)-C''(6)-O''(6) -70,9	O'(2)-C'(5)-C'(6)-O'(6) -65,0
C(4)-C(5)-C(6)-O(6) 57,8	C''(4)-C''(5)-C''(6)-O''(6) 50,1	C'(4)-C'(5)-C'(6)-O'(6) 55,1

Tableau 7. Conformation du cycle furannique et distances (Å) des atomes concernés au plan moyen de ce cycle pour six molécules possédant une partie sucrose

	Mélézitose	Mélézitose (Japon)	Plantéose	Raffinose	Sucrose	L-Kestose
C'(5)	0,000	< 0,007	0,000	0,000	0,000	0,000
O'(2)	0,000	< 0,007	0,000	0,000	0,000	0,000
C'(2)	0,000	< 0,007	0,000	0,000	0,000	0,000
C'(3)	-0,217	0,59	-0,402	-0,248	-0,372	0,094
C'(4)	0,418	< 0,007	0,232	0,409	0,208	-0,389
Conformation	${}^4T_3$	$E_3$	${}^4T_3$	${}^4T_3$	${}^4T_3$	$E_4$ ou ${}^3T_4$

Tableau 8. Réseau des liaisons hydrogène auquel participe la molécule dont les coordonnées atomiques figurent dans les Tableaux 2 et 3

Cycle I			
O(2)—HO(2)····O''(2)	$(x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, 1-z)$	2,714 (5) Å	1,89 (5) Å
O(2)···HO'(4)—O'(4)	$(x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, 1-z)$		
O(3)—HO(3)····O''(5)	$(1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z)$	3,014 (6)	2,23 (5)
O(3)···HO''(6)—O''(6)	$(1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z)$		
O(4)—HO(4)····O''(3)	$(\frac{1}{2}-x, 1-y, z-\frac{1}{2})$	2,646 (6)	1,81 (5)
O(4)···HO(6)—O(6)	$(\frac{1}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}+z)$		
O(5)···HO'(6)—O'(6)	$(x, y, z)$		
O(6)—HO(6)····O(4)	$(\frac{1}{2}-x, 1-y, z-\frac{1}{2})$	2,709 (6)	1,87 (5)
O(6)···HO'(1)—O'(1)	$(1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$		
Cycle II			
O'(1)—HO'(1)····O(6)	$(1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z)$	2,751 (6)	1,95 (5)
O'(1)···HO''(4)—O''(4)	$(1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-z)$		
O'(1)···H1O(eau)—O(eau)	$(x, y-1, z)$		
O'(2)···HO'(6)—O'(6)	$(x, y, z)$		
O'(4)—HO'(4)····O(2)	$(x-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, 1-z)$	2,727 (6)	1,75 (5)
O'(6)—HO'(6)····O(5)	$(x, y, z)$	2,788 (6)	1,94 (5)
O'(6)—HO'(6)····O'(2)	$(x, y, z)$	2,938 (6)	2,50 (5)
O'(6)···HO''(3)—O''(3)	$(x, y, z-1)$		
Cycle III			
O''(2)—HO''(2)···O(eau)	$(\frac{1}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}+z)$	2,615 (7)	1,70 (5)
O''(2)···HO(2)—O(2)	$(x-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, 1-z)$		
O''(3)—HO''(3)····O'(6)	$(x, y, z+1)$	2,773 (6)	1,95 (5)
O''(3)···HO(4)—O(4)	$(\frac{1}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}+z)$		
O''(4)—HO''(4)····O'(1)	$(1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z)$	3,027 (6)	2,21 (5)
O''(5)···HO(3)—O(3)	$(1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-z)$		
O''(6)—HO''(6)····O(3)	$(1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-z)$	2,986 (6)	2,01 (5)
O''(6)···H2O(eau)—O(eau)	$(1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-z)$		
Molécule d'eau			
O(eau)—H1O(eau)····O'(1)	$(x, 1+y, z)$	2,859 (7)	1,85 (6)
O(eau)—H2O(eau)····O''(6)	$(1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z)$	2,708 (7)	1,84 (6)
O(eau)···HO''(2)—O''(2)	$(\frac{1}{2}-x, 1-y, z-\frac{1}{2})$		

Fig. 3. Mélezitose: structure vue parallèlement à l'axe *a*. Les atomes d'hydrogène portés par les carbones n'y figurent pas.

Le cycle furannique, *gauche*, adopte une forme 'twist': deux atomes adjacents C'(3) et C'(4) sont situés de part et d'autre du plan défini par C'(2), C'(5), O'(2). L'atome C'(4), en position *endo* c'est-à-dire du même côté que C'(6) par rapport à ce plan, s'en écarte plus que C'(3) qui se trouve en position *exo*. La conformation adoptée par le cycle furannique est donc  ${}^4T_3$  (Bentley, 1972). Cette même conformation se retrouve dans le résidu fructofurannosyl du plantéose, du raffinose et du sucrose (Tableau 7).

La considération des angles dièdres intracycliques de ce résidu (Tableau 6) permet de mieux en décrire la conformation. En accord avec Sundaralingam (1965), nous remarquons que le plus petit angle de torsion [C'(3)-C'(2)-O'(2)-C'(5) = +8,5°] correspond à la liaison située à l'opposé de l'atome C'(4) ayant subi le plus grand déplacement par rapport au plan du cycle. Vient ensuite C'(2)-O'(2)-C'(5)-C'(4) (+16,6°) relatif à la liaison O'(2)-C'(5) opposée à l'atome C'(3).

La liaison C'(6)-O'(6) adopte la conformation *gauche-gauche* par rapport aux liaisons C'(5)-C'(4) et C'(5)-O'(2). Cette même conformation qui se retrouve dans le sucrose est stabilisée dans ces deux composés par la même liaison hydrogène intramoléculaire O'(6)-HO'(6)···O(5). Par contre, dans le raffinose, le plantéose et le L-kestose, la liaison C'(6)-O'(6) est *trans-gauche* par rapport à C'(5)-C'(4) et C'(5)-O'(2); dans le plantéose, C'(6)-O'(6) fait de plus partie d'un pont osidique. La liaison hydrogène intramoléculaire O'(6)-HO'(6)···O(5) n'existe donc pas. Autour de C'(2)-C'(1) nous retrouvons la même conformation *gauche-gauche* [C'(1)-O'(1) *gauche* par rapport à C'(2)-C'(3) et *gauche* par rapport à C'(2)-O'(2)] que dans le raffinose et le plantéose. Pour le L-kestose et le sucrose la conformation adoptée est *gauche-trans*. Elle permet dans le cas du sucrose l'établissement d'une liaison hydrogène intramoléculaire O'(1)-HO'(1)···O(2).

#### Liaisons hydrogène

Le Tableau 8 et la Fig. 3 présentent le réseau des liaisons hydrogène auxquelles participe la molécule dont les Tableaux 2 et 3 donnent la liste des coordonnées atomiques.

Le résidu glucosyl I est associé à cinq autres molécules voisines par huit liaisons hydrogène intermoléculaires. Chaque groupement hydroxyle y contribue par deux liaisons. L'oxygène cyclique O(5) est accepteur dans une liaison hydrogène intramoléculaire qu'il établit avec l'oxygène O'(6) du résidu fructofurannosyl.

Le cycle II est lié à une molécule d'eau et quatre autres molécules de mélézitose par cinq ponts hydrogène. Seul le groupement hydroxyle O'(4)-H n'y contribue qu'une fois. L'hydrogène HO'(6) participe à une liaison hydrogène intramoléculaire bifide, O'(6)-O(5) HO'(6)···O(5), avec deux oxygènes cycliques. La chélation O'(6)-HO'(6)···O(2) est faible, car elle est à la

limite de l'interaction entre HO'(6) et O'(2). Il est à noter que cette chélation créant un cycle pentagonal a été observée en solution sur des molécules apparentées (Lafuma, 1975). L'établissement de cette liaison hydrogène bifide est permis à la fois par la position relative des cycles I et II traduite par les valeurs des angles  $\varphi$  et  $\psi$  autour de la liaison osidique C(1)-O(1)-C'(2), et par la conformation *gg* autour de la liaison C'(5)-C'(6).

Le deuxième résidu glucosyl (cycle III) s'associe à deux molécules d'eau et cinq autres molécules de mélézitose par huit liaisons hydrogène. L'atome d'oxygène cyclique O''(5) participe à ce système en acceptant une liaison. Tous les groupements hydroxyle sont donneurs et accepteurs, à l'exception de O''(4)-H qui n'est lié qu'une fois.

Le réseau des liaisons hydrogène est dense. Chaque molécule s'associe à trois molécules d'eau et dix autres molécules voisines par vingt et un ponts hydrogène. Les oxygènes cycliques participent à ce réseau par une liaison intermoléculaire, une chélation interne au cycle furannique et une chélation entre cycles I et II.

Les oxygènes pontés ne contribuent pas à ce réseau.

La comparaison très limitée qu'il est possible d'établir entre les deux variétés cristallines du mélézitose fait apparaître des différences. Dans les cristaux en forme de plaquettes (Hirotsu & Shimada 1973), la conformation *trans-gauche* autour de la liaison C'(5)-C'(6) ne permet pas l'établissement de la liaison hydrogène

bifide intramoléculaire O'(6)-H···O(5) qui existe pour

la variété prismatique décrite dans ce mémoire, du fait de la conformation *gauche-gauche* autour de C'(5)-C'(6).

Alors que pour les plaquettes, seul l'oxygène O''(5) participe à une liaison hydrogène, pour les prismes tous les oxygènes cycliques sont impliqués dans de telles liaisons.

Dans le cas des plaquettes, Hirotsu & Shimada (1973) signalent deux liaisons hydrogène bifides intermoléculaires. Nous n'en avons pas observé pour les cristaux prismatiques.

Nous tenons à remercier l'équipe de Mme Pascard (Institut des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette) pour leur aide technique efficace.

#### Références

- BENTLEY, T. (1972). *Ann. Rev. Biochem.* pp. 953-996.  
 BERMAN, H. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 290-299.  
 BERMAN, H. M., CHU, S. S. C. & JEFFREY, G. A. (1967). *Science*, 157, 1576-1577.  
 BROWN, G. M. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3145-3157.  
 BROWN, G. M. & LEVY, H. A. (1973). *Acta Cryst.* B29, 790-797.  
 CHU, S. S. C. & JEFFREY, G. A. (1967). *Acta Cryst.* 23, 1038-1049.  
 DREISSIG, W. & LUGER, P. (1973). *Acta Cryst.* B29, 514-521.

- FRIES, D. C., RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 994–1005.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
- HIROTSU, K. & SHIMADA, A. (1973). *Chem. Lett.* pp. 83–86.
- JEFFREY, G. A. & PARK, Y. J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 257–267.
- JEFFREY, G. A. & ROSENSTEIN, R. D. (1964). *Advanc. Carbohydr. Chem.* **19**, 7.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- LAFUMA, F. (1975). Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI.
- LONGCHAMBON, F., AVENEL, D. & NEUMAN, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1822–1826.
- LONGCHAMBON, F., OHANESSIAN, J., AVENEL, D. & NEUMAN, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2623–2627.
- MORAN, R. A. & RICHARDS, G. F. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2770–2783.
- NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H. & LONGCHAMBON, F. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2628–2631.
- ROHRER, D. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 425–433.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The X-RAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STRAHS, G. (1970). *Advanc. Carbohydr. Chem.* **25**, 53–107.
- SUNDARALINGAM, M. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 599–606.
- SUNDARALINGAM, M. (1968). *Biopolymers*, **6**, 189–213.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 2605

## The Crystal and Molecular Structure of Bis(5,5'-dimethyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinanyl) Sulphide

BY M. BUKOWSKA-STRZYŻEWSKA,\* J. MICHALSKI,† B. MŁOTKOWSKA† AND J. SKOWERANDA  
*Institute of General Chemistry, Technical University, 36 Żwirki, 90–924 Łódź, Poland*

(Received 15 January 1976; accepted 25 March 1976)

The title compound,  $C_{10}H_{20}O_6P_2S$ , crystallizes in the orthorhombic system,  $a = 18.66$ ,  $b = 9.25$ ,  $c = 9.05$  Å (with an e.s.d. of  $\sim 0.01$  Å); space group *Pbcn*;  $Z = 4$ . The structure was solved by Fourier methods and refined by least-squares methods with anisotropic temperature factors to give an  $R$  value of 0.091 for 609 observed reflexions. The symmetry of the bicyclic molecules is  $C_2$ . The dioxaphosphorinane rings have partially flattened chair conformations with the double-bonded oxygen in equatorial and the linkage sulphur in axial positions. The P–S bond lengths are 2.105 (5) Å, the bond angle P–S–P is 102.2 (2)°. The bond angles around phosphorus range from 102.4 (4) to 115.2 (5)°. Some bond distances are: P=O 1.449 (11), P–O 1.565 (9) and 1.563 (9); C–O distances range from 1.470 (17) to 1.502 (17) and C–C from 1.514 (19) to 1.580 (17) Å. The structural results are compared with those for related compounds.

### Introduction

Ring systems containing phosphorus occur in nucleic acids and in a number of biological reactions. The chemical reactivity, conformation and crystal structures of these compounds have recently become the subjects of intensive studies (Katritzky, Nesbit, Michalski, Tulimowski & Zwierzak, 1970; Edmundson & Mitchell, 1970).

The condensed 1,3,2-dioxaphosphorinanes have been obtained for the first time during the last ten years (Edmundson, 1965; Michalski, Mikołajczyk, Młotkowska & Zwierzak, 1967). Their crystal and molecular structures have not been investigated. The present study is a three-dimensional single-crystal X-ray diffraction analysis of bis(5,5'-dimethyl-2-oxo-1,3,2-

dioxaphosphorinanyl) sulphide. We were interested in considering the effect of linking the two dioxaphosphorinanyl rings by a sulphur atom on their conformation. This linkage through the sulphur atom should also have an effect on the symmetry of the molecule and may influence the bond lengths and bond angles in the P–S–P group of the bicyclic thiophosphate.

### Experimental

The crystals used for X-ray diffraction were crystallized from a mixture of benzene and chloroform at room temperature. The colourless transparent crystals are plate-shaped (plate face is the (100) plane).

For data collection, crystals having approximate dimensions  $0.2 \times 0.25 \times 0.2$  mm were mounted on the goniometer head and aligned along **b** and **c**.

The cell dimensions were determined from Weissenberg photographs taken with copper radiation. The unit-cell parameters and their e.s.d.'s were refined by

\* Author to whom correspondence should be addressed.

† Present address: Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, 90–362 Łódź.