

References

- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8205–8212.
- BROOMHEAD, J. M. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 92–100.
- BUGG, C. E. (1972). *The Purines—Theory and Experiment*, edited by E. D. BERGMANN & B. PULMANN. *Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem.* **4**.
- COURSEILLE, C., Busetta, B., Hospital, M. & Castellán, A. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 337–340.
- CUCKA, P. & SMALL, R. W. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 199–203.
- DAVIES, A. G., MILLEDGE, H. J., PUXLEY, D. C. & SMITH, P. J. (1970). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2862–2866.
- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 367–372.
- DONOHUE, J. & TRUEBLOOD, K. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 419–431.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GRAAFF, R. A. G. DE, ADMIRAAL, G., KOEN, E. H. & ROMERS, C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2459–2464.
- GRAAFF, R. A. G. DE, MARTENS, F. B. & ROMERS, C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3012–3015.
- GRAYBEAL, J. D. & BERTA, D. A. (1969). *Natl Bur. Stand. US Spec. Publ.* **301**, 393.
- HASCHEMEYER, A. E. V. & SOBELL, H. M. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 525–532.
- HOOGENDORP, J. D. & ROMERS, C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2724–2728.
- HOOGSTEN, K. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 907–916.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*, p. 99. New York: Consultants Bureau.
- LARSEN, K. P. & TOFTLUND, H. (1977). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **31**, 182–186.
- NARAYANAN, P. & BERMAN, H. M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2047–2051.
- O'BRIEN, E. J. (1963). *J. Mol. Biol.* **7**, 107–110.
- OLTSHOORN, C. S. M., ALTONA, C. & VAN BOOM, J. H. (1979). To be published.
- PASTERNAK, R. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 341–349.
- SAKURAI, K. & TOMIE, Y. (1952). *Acta Cryst.* **16**, 1157–1162.
- STANFORD, D. H. JR (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1157–1162.
- SUNDARALINGAM, M. (1965). *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 599–606.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1965). Spec. Publ. No. 18. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3666–3671

Structure Cristalline du Sophorose [*O*- β -D-Glucosyl-(1 \rightarrow 2)- α -D-glucose]

PAR JACQUELINE OHANESSIAN, FRANÇOIS LONGCHAMBON ET FLORENCE ARENE

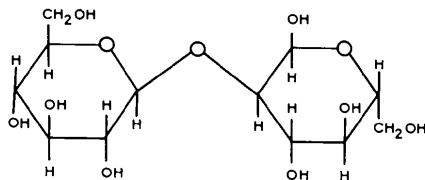
UER Expérimentale Santé, Médecine et Biologie Humaine, Université Paris XIII, 74 rue Marcel Cachin, 93000 Bobigny, France

(Reçu le 31 mars 1978, accepté le 21 juillet 1978)

Sophorose crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with $a = 22.046$ (4), $b = 14.436$ (2), $c = 4.8657$ (4) Å. The three-dimensional crystal structure obtained by direct methods was refined by least-squares calculations to a weighted R value of 0.045. The glucosyl units are in the 4C_1 chair conformation. Observed bond distances, bond angles and hydrogen bonds are consistent with those from other recent structure determinations of pyranose sugars. There is no intramolecular hydrogen bond.

Introduction

Nous avons entrepris l'étude d'un disaccharide de synthèse, le sophorose [*O*- β -D-glucosyl-(1 \rightarrow 2)- α -D-glucose].



La particularité de ce composé relève de la présence de la liaison osidique $\beta(1\rightarrow2)$ car, à l'heure actuelle,

aucun exemple de détermination structurale par diffraction des rayons X n'est connu. Une telle étude prolonge celles poursuivies au laboratoire sur le mélbiose (Neuman & Gillier-Pandraud, 1976; Kanters, Roelofsen, Doesburg & Koops, 1976), le turanose (Neuman, Avenel & Gillier-Pandraud, 1978) et le mélézitose (Avenel, Neuman & Gillier-Pandraud, 1976).

Partie expérimentale

De longues aiguilles de sophorose se sont développées rapidement dans une solution d'un produit commercial

microcristallisé, α -D-sophorose H_2O , Koch Light, Angleterre, dans un mélange ternaire butanol, eau et méthanol, à prédominance butanol. La cristallisation s'est effectuée à température ambiante par lente évaporation.

Les enregistrements sur goniomètre de Weissenberg nous ont permis de déterminer les paramètres de la maille cristalline qui ont été ensuite redéterminés et affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du système XRAY (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) à partir de 68 mesures indépendantes effectuées sur diffractomètre automatique à quatre cercles. Les données cristallographiques sont présentées dans le Tableau 1.

Les mesures d'intensités diffractées, pour le rayonnement Cu $K\alpha$, ont porté sur 1685 réflexions indépendantes dont 1315 ont été considérées comme observées [$I \geq 2\sigma(I)$]. Pour le programme MULTAN (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970, 1971), 235 facteurs de structure normalisés ($E \geq 1,43$) ont été sélectionnés et ont permis la localisation de tous les atomes de carbone et d'oxygène de la molécule de sophorose. Un premier affinement des coordonnées atomiques à l'aide du système XRAY (Stewart *et al.*, 1972) et une série de Fourier différence consécutive ont décelé l'existence d'une molécule d'eau pressentie d'après la série *E* de MULTAN (Germain *et al.*, 1970, 1971). Un deuxième affinement et une nouvelle série de Fourier différence ont permis la localisation de tous les atomes d'hydrogène. L'affinement portant sur les paramètres structuraux de tous les atomes, considérés comme ayant une agitation thermique anisotrope, à l'exclusion des hydrogènes, a conduit à un indice résiduel $R(F)$ final de 0,072 et à un $R(F)$ pondéré de 0,045.*

La numérotation des atomes est indiquée sur la Fig. 1 issue du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les coordonnées atomiques sont données dans les Tableaux 2 et 3. Les distances interatomiques et les angles de valence sont mentionnés respectivement sur les Figs. 2 et 3. Les écarts-type fournis par le programme XRAY sont en moyenne de 0,008 Å pour les liaisons C—C, 0,007 Å pour les liaisons C—O et 0,5° pour les angles relatifs aux atomes de carbone et d'oxygène.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33832: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Sophorose $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	$a = 22,046 (4) \text{ \AA}$
$M_r = 360$	$b = 14,436 (2)$
Système cristallin: orthorhombique	$c = 4,8657 (4)$
Groupe spatial: $P2_12_1$	$V = 1548,54 \text{ \AA}^3$
Densité calculée: $1,544 \text{ g cm}^{-3}$	

Description et discussion de la structure

Des données précédentes, on remarque que les écarts-type sur les coordonnées atomiques restent élevés. De plus, les atomes O(3') et O(4') sont affectés de facteurs d'agitation thermique anisotropes importants qui entraînent une certaine perturbation observée dans leur voisinage immédiat, au niveau des distances interatomiques. Ceci peut s'expliquer par la petite taille des cristaux qui a limité le nombre des intensités diffractées en rapport avec le nombre d'atomes à déterminer. Toutefois, il est apparu que ces deux atomes se distinguent des autres oxygènes de groupements hydroxyyles du fait des interactions auxquelles ils participent et qui seront décrites plus bas.

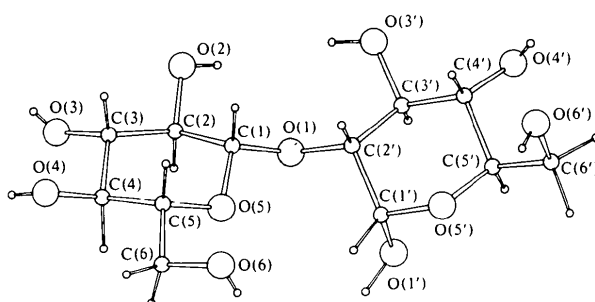


Fig. 1. Molécule d' α -D-sophorose.

Tableau 2. *Coordonnées réduites ($\times 10^4$) pour les 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.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	934 (2)	1782 (4)	-7784 (14)
C(2)	555 (3)	902 (4)	-7433 (15)
C(3)	72 (3)	851 (4)	-9653 (13)
C(4)	-270 (2)	1752 (4)	-9993 (14)
C(5)	178 (3)	2545 (4)	-10328 (13)
C(6)	-116 (3)	3481 (4)	-10618 (15)
O(1)	1300 (2)	1866 (4)	-5440 (9)
O(2)	932 (2)	111 (3)	-7693 (11)
O(3)	-339 (2)	108 (3)	-9014 (9)
O(4)	-639 (2)	1722 (3)	-12382 (10)
O(5)	556 (2)	2579 (3)	-7927 (9)
O(6)	343 (2)	4184 (3)	-10991 (9)
C(1')	1676 (3)	3439 (4)	-4661 (14)
C(2')	1810 (3)	2478 (4)	-5806 (13)
C(3')	2353 (3)	2058 (4)	-4408 (16)
C(4')	2893 (3)	2672 (4)	-4887 (17)
C(5')	2745 (3)	3655 (4)	-3755 (14)
C(6')	3232 (3)	4349 (5)	-4425 (14)
O(1')	1524 (2)	3382 (3)	-1833 (9)
O(3')	2476 (2)	1166 (3)	-5538 (14)
O(4')	3401 (2)	2334 (3)	-3437 (14)
O(5')	2197 (2)	4009 (2)	-4994 (9)
O(6')	3365 (2)	4398 (3)	-7279 (10)
O(E)	6618 (2)	5129 (3)	-7183 (11)

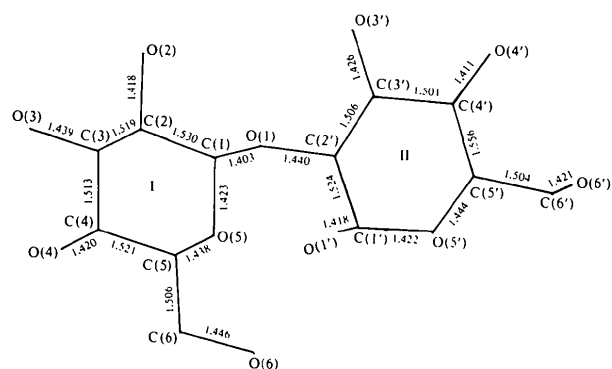
Distances interatomiques

Entre atomes de carbone, la longueur moyenne des liaisons est de 1,518 Å; entre atomes de carbone et d'oxygène, non concernés par 'l'effet anomère', elle est de 1,426 Å; ces valeurs sont comparables à celles de 1,522 et 1,426 Å correspondant respectivement aux moyennes basées sur un ensemble de 57 monosaccharides ou résidus monosaccharidiques à cycle pyranique dont les structures ont été déterminées avec suffisamment de précision.

Les distances entre atomes de carbone et d'hydrogène, d'oxygène et d'hydrogène ont pour valeurs moyennes respectives 1,03 (6) et 0,84 (6) Å.

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

	x	y	z
H(C1)	118 (2)	175 (4)	-963 (12)
H(C2)	33 (2)	93 (3)	-558 (12)
H(C3)	26 (3)	69 (4)	-1134 (13)
H(C4)	-55 (3)	202 (4)	-810 (14)
H(C5)	43 (2)	242 (4)	-1192 (12)
H1(C6)	-42 (2)	353 (4)	-907 (13)
H2(C6)	-41 (2)	364 (4)	-1207 (14)
H(O2)	118 (2)	16 (4)	-652 (12)
H(O3)	-40 (4)	-18 (5)	-1000 (17)
H(O4)	-92 (2)	133 (3)	-1209 (13)
H(O6)	31 (2)	444 (3)	-982 (12)
H(C1')	131 (2)	386 (4)	-541 (14)
H(C2')	187 (2)	257 (4)	-766 (13)
H(C3')	229 (2)	189 (3)	-271 (13)
H(C4')	295 (3)	279 (4)	-699 (14)
H(C5')	268 (3)	354 (4)	-160 (15)
H1(C6')	367 (2)	422 (4)	-345 (13)
H2(C6')	311 (2)	506 (4)	-367 (13)
H(O1')	112 (3)	366 (4)	-188 (14)
H(O3')	215 (3)	77 (4)	-559 (16)
H(O4')	365 (3)	242 (6)	-418 (17)
H(O6')	315 (3)	474 (5)	-781 (19)
H1(OE)	693 (2)	571 (4)	-633 (14)
H2(OE)	637 (3)	524 (5)	-865 (16)

Fig. 2. Distances interatomiques exprimées en Å dans la molécule d' α -D-sophorose. Moyenne C-H = 1,03 (6) Å, moyenne O-H = 0,84 (6) Å.

Angles de valence

La moyenne des angles intracycliques de sommet C est de 110,3° pour le premier cycle et de 109,6° pour le deuxième, en bon accord avec l'état d'hybridation sp^3 du carbone. Entre les angles C(4)-C(5)-C(6) et C(4')-C(5')-C(6') (114,0 et 112,3°) d'une part et C(6)-C(5)-O(5) et C(6')-C(5')-O(5') (107,2 et 105,7°) d'autre part, existe l'écart habituel de 5 à 9° rencontré pour les oligosaccharides. Cette différence rend compte de l'interaction entre les substituants O(4) et C(6) d'une part et O(4') et C(6') d'autre part.

Les moyennes des angles C-C-H et C-O-H sont de 109° pour les deux résidus glucosyles.

Régions anomériques

Nous entendons par 'région anomérique' l'ensemble des atomes C(5), O(5), C(1) et O(1) d'un cycle pyranique. Il s'y manifeste des déformations géométriques systématiques liées, d'une part, à la position de l'oxygène O(1), axiale ou équatoriale par rapport au cycle pyranique et, d'autre part, à la nature du substituant de cet atome: hydrogène, carbone d'un groupe méthyle, ou carbone d'un autre cycle pyranique.

Pour le premier cycle du sophorose, l'atome d'oxygène O(1), équatorial (anomère β), est engagé dans une liaison osidique $\beta(1\rightarrow2)$: les distances interatomiques C(5)-O(5), O(5)-C(1), C(1)-O(1) et O(1)-C(X) sont comparées dans le Tableau 4 aux valeurs moyennes calculées pour six structures présentant un type analogue $\beta(1\rightarrow X)$ de liaison osidique.

L'atome d'oxygène O(1') du deuxième cycle, axial (anomère α), porte un atome d'hydrogène; les distances interatomiques considérées dans le Tableau 4 sont comparées aux valeurs moyennes calculées pour 22 structures analogues.

Dans les deux cas, les distances trouvées pour le sophorose paraissent en bon accord avec les résultats

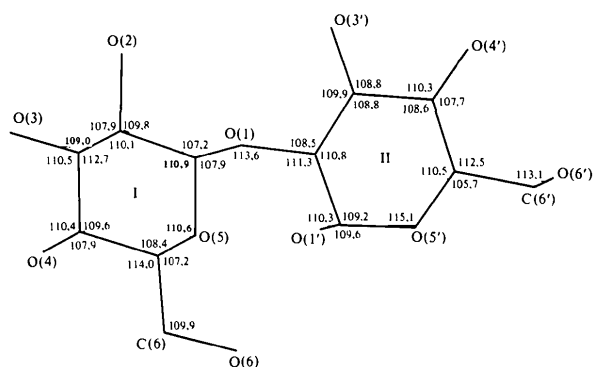
Fig. 3. Angles de valence exprimés en degrés dans la molécule d' α -D-sophorose.

Tableau 4. Etude comparative de distances interatomiques (Å) et d'angles de sommet O(5) dans la région anomérique

	C(5) — O(5) — C(1) — O(1) — C(X)				Angle de sommet (°)
	O(5)	C(1)	O(1)	C(X)	O(5)
Sophorose cycle (I)	1,436	1,423	1,403	1,440	110,6
Moyenne sur 6 structures β osidiques	1,438	1,428	1,391	1,440	112,1
Valeur théorique (Jeffrey, Pople & Radom, 1974) β pyranosides		1,430	1,400	1,444	
Sophorose cycle (II)	1,444	1,422	1,418		115,1
Moyenne sur 22 structures à O(1)H axial	1,442	1,425	1,400		113,8
Valeur théorique (Jeffrey, Pople & Radom, 1974) α pyranosides	1,444	1,421	1,417		

Tableau 5. Angles dièdres (°) intra et extracycliques de la molécule d'α-D-sophorose

Les angles de conformation et de pseudo-conformation relatifs à la liaison osidique sont donnés aussi.

Cycle I		Cycle II	
Intracycliques			
O(5)–C(1)–C(2)–C(3)	–52,9	O(5')–C(1')–C(2')–C(3')	–57,4
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	47,4	C(1')–C(2')–C(3')–C(4')	60,0
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	–51,1	C(2')–C(3')–C(4')–C(5')	–57,9
C(3)–C(4)–C(5)–O(5)	59,4	C(3')–C(4')–C(5')–O(5')	55,7
C(4)–C(5)–O(5)–C(1)	–67,1	C(4')–C(5')–O(5')–C(1')	–56,6
C(5)–O(5)–C(1)–C(2)	64,2	C(5')–O(5')–C(1')–C(2')	56,6
Extracycliques			
O(1)–C(1)–C(2)–O(2)	70,8	O(1')–C(1')–C(2')–O(1)	–57,7
O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	–170,4	O(1')–C(1')–C(2')–C(3')	63,0
O(2)–C(2)–C(3)–O(3)	–69,7	O(1)–C(2')–C(3')–O(3')	–58,4
O(2)–C(2)–C(3)–C(4)	167,2	O(1)–C(2')–C(3')–C(4')	–177,5
O(3)–C(3)–C(4)–O(4)	67,9	O(3')–C(3')–C(4')–O(4')	64,4
O(3)–C(3)–C(4)–C(5)	–173,3	O(3')–C(3')–C(4')–C(5')	–177,7
O(4)–C(4)–C(5)–C(6)	–61,0	O(4')–C(4')–C(5')–C(6')	–67,0
O(4)–C(4)–C(5)–O(5)	179,6	O(4')–C(4')–C(5')–O(5')	175,1
C(6)–C(5)–O(5)–C(1)	169,3	C(6')–C(5')–O(5')–C(1')	–178,5
O(6)–C(6)–C(5)–O(5)	–61,4	O(6')–C(6')–C(5')–O(5')	–54,4
O(6)–C(6)–C(5)–C(4)	178,6	O(6')–C(6')–C(5')–C(4')	66,1
C(5)–O(5)–C(1)–O(1)	–178,7	C(5')–O(5')–C(1')–O(1')	–64,3
Angles de conformation		Angles de pseudo-conformation	
O(5)–C(1)–O(1)–C(2')	78,8	O(5)–C(1)–C(2')–C(1')	–13,7
C(2)–C(1)–O(1)–C(2')	–161,6	O(5)–C(1)–C(2')–C(3')	–163,5
C(1)–O(1)–C(2')–C(1')	–98,0	C(2)–C(1)–C(2')–C(1')	122,2
C(1)–O(1)–C(2')–C(3')	139,7	C(2)–C(1)–C(2')–C(3')	–27,5

expérimentaux connus, ainsi qu'avec les valeurs théoriques obtenues par des calculs *ab initio* sur le méthoxy-méthanol (Jeffrey, Pople & Radom, 1974) (Tableau 4).

En ce qui concerne les angles intracycliques de sommet O, les valeurs trouvées sont de 110,6° pour le premier cycle et 115,1° pour le second; ce dernier angle accuse la déformation angulaire habituelle dans le cas des carbones anomériques substitués axialement, où la valeur angulaire est intermédiaire entre celles des états d'hybridation *sp*² et *sp*³ de l'oxygène cyclique. Ces valeurs sont à rapprocher des moyennes calculées dans les mêmes conditions d'anomérisation (Tableau 4).

Angles dièdres de conformation

Les angles dièdres de conformation intra et extracycliques sont rassemblés dans le Tableau 5. La convention retenue est la suivante: l'angle dièdre *A*₂–

*A*₁–*B*₁–*B*₂ est positif si, en regardant suivant la liaison *A*₁→*B*₁, la liaison *B*₁–*B*₂ éclipse la liaison *A*₁–*A*₂ après rotation de *B*₁–*B*₂ dans le sens des aiguilles d'une montre (Gabbay, Sundarajan & Marchessault, 1972).

Les deux cycles glycosyles adoptent la conformation ⁴C₁, conformation la plus fréquente pour les cycles pyraniques de la série *D*.

La valeur moyenne des angles intracycliques du cycle (I) est de 57,1° (valeurs extrêmes 47,4 et 67,2°), celle du cycle (II) est de 57,4° (valeurs extrêmes 55,7 et 60,0°). Nous constatons que les deux moyennes sont voisines bien que l'écart entre les angles du cycle (I) soit plus important que celui du cycle (II).

La conformation relative à la liaison extracyclique C(5)–C(6) est telle que la liaison C(6)–O(6) est *trans* par rapport à C(4)–C(5) et *gauche* par rapport à C(5)–O(5) (*tg*). Par contre, la conformation autour de la liaison C(5')–C(6') est *gauche-gauche* (*gg*) en adoptant la même convention. Ces deux conformations sont en bon accord avec les moyennes calculées à partir de composés à résidus glucosyles dans lesquels la liaison C(5)–C(6) est libre (*tg*: 56%, *gg*: 43%, *gt*: <1%).

Conformation relative à la liaison osidique

L'angle valenciel C(1)–O(1)–C(2') est de 113,6°; à encombrement stérique identique, cette valeur semble inférieure aux moyennes calculées (Neuman *et al.*, 1978) à partir de divers exemples de liaisons osidiques. L'angle dièdre entre les plans moyens des cycles pyraniques est de 24,9°. Les angles de conformation et de pseudo-conformation sont regroupés dans le Tableau 5.

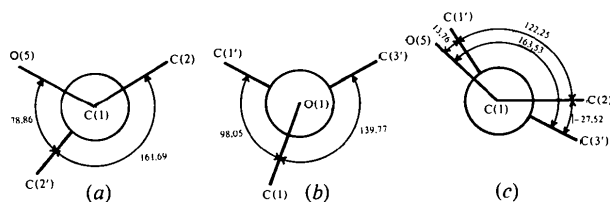


Fig. 4. Projections de Newman relatives aux liaisons (a) C(1)–O(1) et (b) O(1)–C(2') et à la direction (c) C(1)···C(2') pour la molécule d'α-D-sophorose.

Tableau 6. Réseau de liaisons hydrogène dans le sophrose

Les coordonnées des atomes inscrits à gauche de la première colonne sont données dans le Tableau 2. Les coordonnées des atomes inscrits à droite, se déduisent de celles du Tableau 2 par l'opération de symétrie indiquée.

		$d(O \cdots O)$ (Å)	$d(H \cdots O)$ (Å)	$\angle OHO$ (°)
O(2)—H(O2) \cdots O(E)	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -1 - z$	2,835 (7)	2,09 (6)	157
O(2) \cdots H2(OE)—O(E)	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -2 - z$	2,935 (7)	2,09 (6)	155
O(3)—H(O3) \cdots O(6)	$-x, y - \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} - z$	2,772 (7)	2,16 (9)	158
O(3) \cdots H(O6)—O(6)	$-x, y - \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} - z$	2,776 (6)	2,10 (9)	171
O(4)—H(O4) \cdots O(6')	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -2 - z$	2,731 (7)	1,96 (5)	160
O(6)—H(O6) \cdots O(3)	$-x, y + \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} - z$	2,776 (6)	2,10 (9)	171
O(6) \cdots H(O1')—O(1')	$x, y, z - 1$	2,879 (6)	1,92 (6)	166
O(6) \cdots H(O3)—O(3)	$-x, y + \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} - z$	2,772 (7)	2,16 (9)	158
O(1')—H(O1') \cdots O(6)	$x, y, z + 1$	2,879 (6)	1,92 (6)	166
O(3')—H(O3') \cdots O(E)	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -1 - z$	2,971 (7)	2,22 (6)	140
O(3') \cdots H1(OE)—O(E)	$1 - x, y - \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} - z$	2,730 (7)	2,11 (6)	110
O(5') \cdots H(O6')—O(6')	$\frac{1}{2} - x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$	2,928 (6)	2,24 (7)	160
O(6')—H(O6') \cdots O(5')	$\frac{1}{2} - x, 1 - y, z + \frac{1}{2}$	2,928 (6)	2,24 (7)	160
O(6') \cdots H(O4)—O(4)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -2 - z$	2,731 (7)	1,96 (5)	160
O(E)—H1(OE) \cdots O(3')	$1 - x, \frac{1}{2} + y, -\frac{3}{2} - z$	2,730 (7)	2,11 (6)	110
O(E)—H2(OE) \cdots O(2)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -2 - z$	2,935 (7)	2,09 (6)	155
O(E) \cdots H(O3')—O(3')	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -1 - z$	2,971 (7)	2,22 (6)	140
O(E) \cdots H(O2)—O(2)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -1 - z$	2,835 (7)	2,09 (6)	157

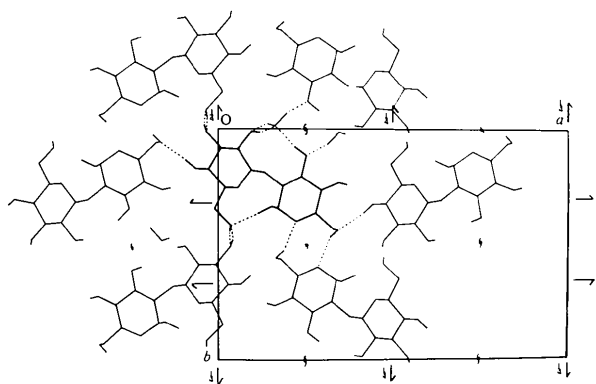


Fig. 5. α -D-Sophorose H₂O: structure vue parallèlement à l'axe *c*. Ne figurent que les atomes d'hydrogène appartenant à un groupement hydroxyle.

Les projections de Newman relatives aux liaisons C(1)—O(1), O(1)—C(2') et à la direction C(1) \cdots C(2') sont données dans la Fig. 4. Le sophrose étant le premier composé connu à liaison osidique β (1 \rightarrow 2), il n'est pas encore possible de le comparer à d'autres oligosaccharides présentant ce même type de liaison osidique.

Liaisons hydrogène

Le Tableau 6 et la Fig. 5 présentent le réseau des liaisons hydrogène qui relie une molécule à ses voisines. Chaque molécule se trouve rattachée à neuf autres et à deux molécules d'eau, par l'intermédiaire de quatorze ponts hydrogène. Parmi ceux-ci, aucun ne fait intervenir l'oxygène pontal et un seul aboutit à l'un des deux oxygènes cycliques, O(5'). Les atomes d'hydro-

gène des groupes hydroxyles sont tous impliqués dans ce réseau, excepté H(O4') qui n'intervient que par simple contact suivant le schéma: O(4')—H(O4') \cdots O(4) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -2 - z$, O(4') \cdots O(4): 3,235 Å, H(O4') \cdots O(4): 2,60 Å.

Un tel exemple a déjà été rencontré dans le turanose (Neuman *et al.*, 1978).

En ce qui concerne le groupe hydroxyle O(3')—H(O3'), les deux liaisons hydrogène dans lesquelles il est impliqué ont les particularités suivantes: les distances H(O*i*) \cdots O(*j*) (2,22 et 2,11 Å) sont relativement longues, et les angles O(*i*)—H(O*i*) \cdots O(*j*) sont très éloignés (140 et 110°) de 180°. La faiblesse des interactions pour le groupe hydroxyle O(3')—H(O3'), et l'absence de liaison hydrogène pour le groupe O(4')—H(O4') pourraient être en rapport avec la forte agitation thermique anisotrope de O(3') et O(4') d'où résulterait l'imprécision signalée plus haut sur les distances et angles dans cette région.

Nous remercions Madame Pascard ainsi que toute son équipe pour nous avoir permis d'effectuer l'enregistrement des données sur le diffractomètre automatique de son laboratoire (Institut des Substances Naturelles, Gif sur Yvette).

Références

- AVENEL, D., NEUMAN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2598–2605.
 GABBAY, S. M., SUNDARAJAN, P. R. & MARCHESSAULT, R. H. (1972). *Biopolymers*, 11, 79.
 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.
- JEFFREY, G. A., POPLE, J. A. & RADOM, L. (1974). *Carbohydr. Res.* 38, 81–95.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KANTERS, J. A., ROELOFSEN, G., DOESBURG, H. M. & KOOPS, T. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2830–2837.
- NEUMAN, A., AVENEL, D. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1978). *Acta Cryst.* B34, 242–248.
- NEUMAN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 283, 667–670.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1978). B34, 3671–3674

The Crystal Structure of 2-Fluoro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidine 2-Sulfide*

By R. W. LIGHT, C. F. CAMPANA AND R. T. PAINE

Department of Chemistry, University of New Mexico, Albuquerque, NM 87131, USA

AND B. MOROSIN

Sandia Laboratories,† Albuquerque, NM 87115, USA

(Received 5 May 1978; accepted 26 July 1978)

The structure of $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{PF}(\text{S})$ has been determined by single-crystal X-ray diffraction techniques. This compound crystallizes with four molecules in a monoclinic unit cell of $P2_1/c$ symmetry and of dimensions $a = 10.213$ (6), $b = 6.418$ (3), $c = 12.829$ (6) Å, and $\beta = 103.66$ (6)°. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares techniques to an unweighted residual of 0.048 for 734 independent diffractometer-collected reflections with $I \geq 3\sigma(I)$. The P atom of this molecule is bonded to a F atom, a S atom and two N atoms of the dimethylethylenediamine backbone. The five-membered ring contains P–N bond distances of 1.613 (5) and 1.603 (6) Å with both N atoms lying in a plane defined by the three N-atom substituent groups. The P–S and P–F bond distances are 1.901 (3) and 1.560 (6) Å, respectively.

Introduction

As part of a general study of the interactions of small molecules such as CO_2 , COS , CS_2 , and SO_2 with phosphines, several structurally interesting new cyclic phosphine compounds were isolated (Light & Paine, 1978). One of these compounds, 2-fluoro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidine 2-sulfide, was also isolated from the interaction of 2-fluoro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidine with sulfur. The structure of the title thiophosphoryl compound was determined from a crystal obtained from the direct reaction of sulfur with the aminophosphine ligand.

Crystals were grown from the oil of $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{PF}(\text{S})$ at 10°C. A colorless crystal (0.25 × 0.30 × 0.75 mm) was selected and mounted on the long dimension in a glass capillary.

Precession and Weissenberg photographs revealed systematic absences $h0l$, $l = 2n + 1$ and $0k0$, $k = 2n + 1$ which led to the identification of the space group as $P2_1/c$. Intensity data were collected at 23°C with an automated Picker diffractometer using Zr-filtered, $\text{Mo } K\alpha$ radiation and a scintillation detector employing pulse-height discrimination. The intensities were measured in the 2θ -scan mode for one hemisphere of reflections with $3.0 \leq 2\theta \leq 40.0^\circ$ for a total of 2198 reflections. Equivalent reflections (with an average deviation of less than 2%) were averaged resulting in 1174 unique reflections of which 734 had $I \geq 3\sigma(I)$. Background radiation was measured for 10 s at the beginning and the end of each scan with the counter and crystal held stationary. The intensities of standard reflections, counted after every 50 reflections, showed no significant change during data collection. Atomic scattering factors (Cromer & Mann, 1968) and the real part of the anomalous dispersion corrections for the P and S atoms (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968) were applied. No absorption or extinction corrections were required.

* This work was supported by the US Department of Energy under Contract AT(29-1)-789.

† A US Department of Energy Facility.