

References

- BANERJEE, A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2070–2074.
- CARRUTHERS, J. R. (1975). *CRYSTALS User Manual*. Oxford Univ. Computing Laboratory.
- DIDEBERG, O., DUPONT, L. & ANDRÉ, J. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1002–1007.
- FYFE, C. A. (1973). *Molecular Complexes*, Vol. 1, edited by R. FOSTER, pp. 209–299. London: Elek Science.
- GOLDBERG, I. (1975). *Theor. Chim. Acta*, **40**, 271–281.
- GOLDBERG, I. & SHMUELI, U. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2189–2197.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KOBAYASHI, H. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **46**, 2675–2683.
- LONG, R. E., SPARKS, R. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 932–939.
- MUKHERJEE, T. K. (1969). *J. Phys. Chem.* **73**, 3442–3445.
- MUNNOCH, P. J. & WRIGHT, J. D. (1974). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1397–1400.
- SCHAFFRIN, R. M. & TROTTER, J. (1970). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1561–1565.
- TICKLE, I. J. & PROUT, C. K. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 727–731.
- VINCENT, V. M. & WRIGHT, J. D. (1974). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **70**, 58–71.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1852–1857

Etude Structurale par Diffraction des Rayons X d'un Dianhydride Glycofurannique: Bis(O-acétyl-3 désoxy-5 α -D-xylofurannose) Dianhydride-1,2' : 2,1'

PAR JACQUELINE OHANESSIAN, DANIELE AVENEL, FRANÇOIS LONGCHAMBON, ALAIN NEUMAN ET
HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD

*Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, UER Expérimentale Santé, Médecine et Biologie Humaine,
Université Paris XIII, 74 rue Marcel Cachin, 93000 Bobigny, France*

ET PAUL HENRI AMVAM ZOLLO ET PIERRE SINAÏ

*Laboratoire de Biochimie Structurale, ERA 739, UER de Sciences Fondamentales et Appliquées,
45045 Orléans CEDEX, France*

(Reçu le 23 octobre 1980, accepté le 9 mars 1981)

Abstract

The title compound, $C_{14}H_{20}O_8$, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$, with $a = 12.543$ (6), $b = 11.117$ (6), $c = 11.293$ (6) Å, $\beta = 95.7$ (3)°, $Z = 4$, $V = 1566.8$ Å³, $d_c = 1.331$, $d_m = 1.34$ Mg m⁻³. The refinement of the three-dimensional structure obtained by direct methods was stopped at an R value of 0.054 for 2923 reflexions. Two molecules which are related by a pseudo binary screw axis define the asymmetric unit. Each molecule adopts the symmetry of a non-crystallographic binary axis. The perturbation caused by the anomeric effect is studied. The geometry of the *O*-acetyl group is compared with that of previously reported compounds, as are the dihedral angles and the ring conformation.

Introduction

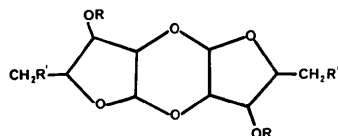
Dans une étude récente (Amvam Zollo, Pougny & Sinaï, 1979), il a été montré que le traitement de différents *O*-isopropylidène-1,2 α -D-glycofurannoses avec l'éthérate de trifluorure de bore dans le benzène anhydre à température ordinaire conduisait avec un excellent rendement à des 1,2-*cis* diglycofurannose dianhydrides-1,2' : 2,1'.

Avant que ces résultats soient connus, il était intéressant d'entreprendre une analyse cristallographique de l'un des représentants pour élucider la structure de ces molécules.

Le système tétraoxa-2,4,8,10 tricyclo[7.3.0.0^{3,7}]dodécane, auquel est affilié le composé envisagé, avait été antérieurement signalé par Bock & Pedersen (1972),

mais aucune étude stéréochimique n'avait été entreprise.

Quatre dérivés ont été successivement testés sur diffractomètre automatique à monocristaux.



Leurs caractéristiques structurales sont fournies par le Tableau 1. Pour le composé (I), envisagé en premier, l'application des méthodes directes n'a fourni aucune hypothèse exploitable. Pour le composé (II), les substituants *R* et *R'* volumineux, introduisaient un nombre élevé d'atomes ne jouant pas un rôle fondamental dans la structure. La symétrie élevée obtenue pour le composé (III) conduisait à une maille trop importante. Le dérivé (IV) présentait des conditions favorables pour une étude structurale qui a effectivement abouti.

Partie expérimentale

Les cristaux du dianhydride glycofurannique, obtenus par refroidissement d'une solution dans un mélange éther-éther de pétrole, sont des prismes à base losange.

Les paramètres de la maille cristalline monoclinique ont été déterminés et affinés sur diffractomètre automatique à quatre cercles 'Philips'.

L'enregistrement des mesures des intensités pour deux quadrants symétriquement liés a été effectué avec le rayonnement *Cu K α* . Parmi les 2994 réflexions indépendantes, 2923 [$I \geq 2\sigma(I)$] ont été retenues pour l'étude structurale de ce composé.

Un nombre relativement restreint de *E* mais de modules élevés ($E \geq 2,20$) a été sélectionné à partir du programme *MULTAN* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). 24 hypothèses ont été proposées. L'une d'elles a permis de localiser 31 atomes

de carbone et d'oxygène sur les 44 appartenant aux deux molécules de l'unité asymétrique. L'exploitation de trois séries de Fourier pondérées (Main *et al.*, 1977) a mis en évidence 10 atomes de carbone et d'oxygène supplémentaires. Un premier affinement sur les facteurs de structure (procédure *XRAY*: Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) suivi d'une série de Fourier a mis en évidence les trois atomes manquants.

Tous les atomes d'hydrogène ont été positionnés à partir de séries de Fourier 'différences'.

Une suite d'affinements sur les paramètres structuraux des 44 atomes de carbone et d'oxygène considérés comme ayant une agitation thermique anisotrope ainsi que sur les coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène a conduit à un indice résiduel $R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ final de 0,054 sans pondération.*

Les écarts types sont en moyenne de 0,008 Å sur les liaisons C—C et C—O, de 0,06 Å sur les liaisons C—H, de 0,5° sur les angles relatifs aux atomes de carbone et d'oxygène et de 4° sur les angles faisant intervenir des atomes d'hydrogène.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de carbone et d'oxygène des deux molécules de l'unité asymétrique sont regroupés dans les Tableaux 2 et 3.

Description et discussion de la structure

La Fig. 1, représentation *ORTEP* (Johnson, 1965), mentionne la numérotation des atomes de la molécule (I) de l'unité asymétrique.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et les coordonnées réduites des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36046: 27 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 des quatre dérivés testés

	Dérivé (I) <i>R</i> = H, <i>R'</i> = OH	Dérivé (II) <i>R</i> = CH ₂ - ϕ , <i>R'</i> = O-CH ₂ - ϕ	Dérivé (III) <i>R</i> = <i>R'</i> = H	Dérivé (IV) étudié <i>R</i> = COCH ₃ , <i>R'</i> = H
<i>a</i> (Å)	18,404 (8)	6,333 (5)	13,785 (7)	12,543 (6)
<i>b</i> (Å)	7,394 (5)	9,319 (6)	13,776 (7)	11,117 (6)
<i>c</i> (Å)	18,532 (8)	14,673 (7)	11,785 (6)	11,293 (6)
α (°)		82,3 (3)		
β (°)	115,1 (3)	101,9 (3)		95,7 (3)
γ (°)		95,1 (3)		
<i>V</i> (Å ³)	2283,7	838,3	1938,2	1566,8
<i>Z</i>	8	1	6	4
<i>d_m</i> (Mg m ⁻³)	1,52	1,22	1,18	1,34
<i>d_c</i> (Mg m ⁻³)	1,536	1,236	1,190	1,331
Groupe spatial	A2	P1	Hexagonal	P2 ₁

Tableau 2. Molécule (I): coordonnées réduites $\times 10^4$ et coefficients d'agitation thermique isotrope 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. La coordonnée y de l'atome O(1P) a été maintenue constante afin de déterminer l'origine sur l'axe b . $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
C(1)	-702 (4)	253 (6)	5748 (5)	4,5 (2)
C(2)	468 (4)	-151 (5)	5961 (4)	3,4 (2)
C(3)	931 (4)	545 (5)	7049 (4)	3,7 (2)
C(4)	155 (6)	1582 (6)	7061 (5)	5,3 (3)
C(5)	80 (8)	2221 (7)	8245 (6)	7,9 (5)
C(6)	1709 (4)	-62 (5)	8959 (5)	3,8 (2)
C(7)	1640 (5)	-962 (7)	9923 (5)	5,1 (3)
O(1)	-866 (3)	948 (4)	4672 (3)	4,2 (2)
O(3)	884 (3)	-207 (3)	8090 (3)	3,4 (2)
O(4)	-871 (4)	1038 (5)	6682 (3)	6,0 (3)
O(6)	2383 (4)	682 (5)	8930 (4)	5,7 (3)
C(1P)	607 (4)	-134 (5)	3881 (4)	3,4 (2)
C(2P)	-569 (4)	291 (5)	3672 (4)	3,5 (2)
C(3P)	-546 (4)	1218 (5)	2672 (4)	3,5 (2)
C(4P)	623 (4)	1589 (5)	2796 (5)	3,7 (2)
C(5P)	1063 (5)	2170 (7)	1740 (6)	5,3 (3)
C(6P)	-1747 (4)	557 (6)	1015 (5)	4,3 (2)
C(7P)	-1805 (5)	-22 (7)	-171 (6)	5,8 (3)
O(1P)	1076 (3)	241	5033 (3)	3,3 (2)
O(3P)	-734 (3)	621 (4)	1529 (3)	4,1 (2)
O(4P)	1172 (3)	468 (4)	3058 (3)	3,7 (2)
O(6P)	-2480 (3)	906 (5)	1523 (5)	7,2 (3)

Tableau 3. Molécule (II): coordonnées réduites $\times 10^4$ et coefficients d'agitation thermique isotrope 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. $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
C(1S)	4215 (4)	2546 (5)	11125 (5)	3,7 (2)
C(2S)	5411 (4)	2923 (5)	11307 (5)	3,7 (2)
C(3S)	5440 (4)	3879 (5)	12290 (4)	3,4 (2)
C(4S)	4282 (4)	4294 (5)	12200 (5)	3,7 (2)
C(5S)	3890 (5)	4909 (7)	13256 (5)	5,3 (3)
C(6S)	6747 (4)	3182 (5)	13798 (5)	3,9 (2)
C(7S)	6913 (5)	2688 (8)	15030 (6)	6,1 (3)
O(1S)	3745 (2)	2942 (3)	9976 (3)	3,5 (2)
O(3S)	5686 (3)	3337 (4)	13450 (3)	4,1 (2)
O(4S)	3685 (3)	3199 (4)	11960 (3)	3,8 (2)
O(6S)	7428 (3)	3438 (4)	13183 (4)	4,9 (2)
C(1T)	5501 (4)	2846 (6)	9225 (5)	4,6 (2)
C(2T)	4312 (4)	2464 (5)	9050 (5)	3,6 (2)
C(3T)	3858 (5)	3126 (5)	7935 (5)	4,3 (2)
C(4T)	4648 (6)	4157 (6)	7891 (5)	5,8 (2)
C(5T)	4699 (8)	4782 (8)	6708 (6)	8,4 (5)
C(6T)	3207 (4)	2444 (6)	5990 (5)	4,3 (2)
C(7T)	3437 (5)	1614 (6)	5010 (5)	4,9 (2)
O(1T)	5710 (3)	3543 (4)	10288 (3)	4,4 (2)
O(3T)	3961 (3)	2330 (4)	6934 (3)	4,1 (2)
O(4T)	5666 (3)	3598 (5)	8276 (3)	6,4 (3)
O(6T)	2463 (3)	3102 (5)	5975 (4)	6,3 (3)

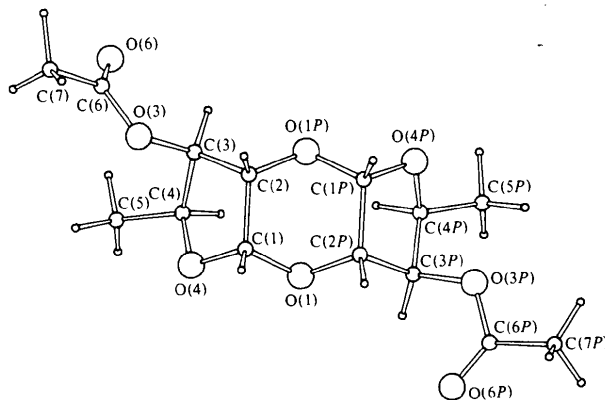


Fig. 1. Représentation ORTEP de la molécule (I).

Les molécules (I) et (II) se déduisent l'une de l'autre par un pseudo axe binaire hélicoïdal parallèle à l'axe b et ayant pour équations: $x = 0,2425$; $z = 0,7493$. Le glissement est de $0,26b$.

A l'exception des groupes acétyles, cette pseudo symétrie intermoléculaire relie respectivement les parties non prime (NP) et prime (P) de la molécule (I) aux parties tierce (T) et seconde (S) de la molécule (II).

De plus, il existe au niveau de chaque molécule une pseudo symétrie intramoléculaire d'axe binaire vrai non cristallographique faisant correspondre, dans la molécule (I), la partie P à la partie NP, et, dans la molécule (II), la partie S à la partie T (groupes acétyles exceptés). Ces axes binaires ont les équations paramétriques suivantes, définies par rapport aux axes cristallographiques:

Molécule (I)	Molécule (II)
$X = 0,0173 + 0,0239t$	$X = 0,4669 - 0,0226t$
$Y = 0,0793 + 0,0858t$	$Y = 0,3429 + 0,0861t$
$Z = 0,4868 + 0,0071t$	$Z = 1,0117 - 0,0082t$

Distances interatomiques et angles de valence

Les Tableaux 4 et 5 regroupent les distances interatomiques et les angles de valence des deux molécules de l'unité asymétrique.

Les symétries précédemment annoncées, se reflètent dans les résultats expérimentaux concernant ces distances et ces angles, aussi avons-nous été amenés à considérer des valeurs moyennes rapportées à une demi-molécule et présentées sur la Fig. 2(a,b).

Pour une demi-molécule, nous distinguerons trois parties: la région non concernée par l'effet anomère, la région anomérique [C(4), O(4), C(1) et O(1) sur la Fig. 2(a,b)], et le groupe O-acétyle.

Région non concernée par l'effet anomère

La valeur moyenne des liaisons C-C (1,524 Å) et celle de la liaison C(2)-O(1P) (1,424 Å) sont en bon

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) pour les molécules (I) et (II)

Partie NP		Partie P		Partie S		Partie T	
C(1)—C(2)	1,530	C(1P)—C(2P)	1,546	C(1S)—C(2S)	1,551	C(1T)—C(2T)	1,545
C(2)—C(3)	1,518	C(2P)—C(3P)	1,531	C(2S)—C(3S)	1,535	C(2T)—C(3T)	1,520
C(3)—C(4)	1,511	C(3P)—C(4P)	1,516	C(3S)—C(4S)	1,518	C(3T)—C(4T)	1,519
C(4)—C(5)	1,526	C(4P)—C(5P)	1,509	C(4S)—C(5S)	1,500	C(4T)—C(5T)	1,513
C(1)—O(1)	1,437	C(1P)—O(1P)	1,435	C(1S)—O(1S)	1,440	C(1T)—O(1T)	1,431
C(1)—O(4)	1,402	C(1P)—O(4P)	1,395	C(1S)—O(4S)	1,408	C(1T)—O(4T)	1,390
C(2)—O(1P)	1,424	C(2P)—O(1)	1,425	C(2S)—O(1T)	1,423	C(2T)—O(1S)	1,425
C(3)—O(3)	1,449	C(3P)—O(3P)	1,449	C(3S)—O(3S)	1,448	C(3T)—O(3T)	1,452
C(4)—O(4)	1,447	C(4P)—O(4P)	1,440	C(4S)—O(4S)	1,441	C(4T)—O(4T)	1,447
C(6)—C(7)	1,487	C(6P)—C(7P)	1,481	C(6S)—C(7S)	1,491	C(6T)—C(7T)	1,491
C(6)—O(3)	1,362	C(6P)—O(3P)	1,346	C(6S)—O(3S)	1,361	C(6T)—O(3T)	1,358
C(6)—O(6)	1,186	C(6P)—O(6P)	1,196	C(6S)—O(6S)	1,187	C(6T)—O(6T)	1,185

Tableau 5. Angles de valence (°) pour les molécules (I) et (II)

Partie NP		Partie P		Partie S		Partie T	
O(1)—C(1)—C(2)	110,1	O(1P)—C(1P)—C(2P)	110,4	O(1S)—C(1S)—C(2S)	109,9	O(1T)—C(1T)—C(2T)	110,5
O(4)—C(1)—C(2)	106,2	O(4P)—C(1P)—C(2P)	107,0	O(4S)—C(1S)—C(2S)	106,7	O(4T)—C(1T)—C(2T)	106,4
O(4)—C(1)—O(1)	106,4	O(4P)—C(1P)—O(1P)	106,0	O(4S)—C(1S)—O(1S)	105,5	O(4T)—C(1T)—O(1T)	107,0
C(1)—C(2)—C(3)	105,2	C(1P)—C(2P)—C(3P)	103,3	C(1S)—C(2S)—C(3S)	103,6	C(1T)—C(2T)—C(3T)	104,5
C(1)—C(2)—O(1P)	111,7	C(1P)—C(2P)—O(1)	110,8	C(1S)—C(2S)—O(1T)	110,7	C(1T)—C(2T)—O(1S)	110,5
O(1P)—C(2)—C(3)	104,4	O(1)—C(2P)—C(3P)	105,4	O(1T)—C(2S)—C(3S)	105,1	O(1S)—C(2T)—C(3T)	104,7
C(2)—C(3)—C(4)	101,6	C(2P)—C(3P)—C(4P)	101,8	C(2S)—C(3S)—C(4S)	102,1	C(2T)—C(3T)—C(4T)	101,6
C(2)—C(3)—O(3)	108,7	C(2P)—C(3P)—O(3P)	109,6	C(2S)—C(3S)—O(3S)	110,7	C(2T)—C(3T)—O(3T)	107,1
O(3)—C(3)—C(4)	110,8	O(3P)—C(3P)—C(4P)	106,1	O(3S)—C(3S)—C(4S)	107,7	O(3T)—C(3T)—C(4T)	109,0
C(3)—C(4)—C(5)	117,4	C(3P)—C(4P)—C(5P)	118,0	C(3S)—C(4S)—C(5S)	118,2	C(3T)—C(4T)—C(5T)	117,4
C(3)—C(4)—O(4)	103,5	C(3P)—C(4P)—O(4P)	102,8	C(3S)—C(4S)—O(4S)	103,4	C(3T)—C(4T)—O(4T)	103,0
O(4)—C(4)—C(5)	108,8	O(4P)—C(4P)—C(5P)	109,1	O(4S)—C(4S)—C(5S)	109,2	O(4T)—C(4T)—C(5T)	110,4
C(4)—O(4)—C(1)	106,6	C(4P)—O(4P)—C(1P)	106,7	C(4S)—O(4S)—C(1S)	106,9	C(4T)—O(4T)—C(1T)	107,2
C(1)—O(1)—C(2P)	111,6	C(1P)—O(1P)—C(2)	112,2	C(1S)—O(1S)—C(2T)	111,0	C(1T)—O(1T)—C(2S)	112,1
C(3)—O(3)—C(6)	115,3	C(3P)—O(3P)—C(6P)	118,1	C(3S)—O(3S)—C(6S)	115,4	C(3T)—O(3T)—C(6T)	116,4
O(3)—C(6)—O(6)	123,7	O(3P)—C(6P)—O(6P)	120,9	O(3S)—C(6S)—O(6S)	122,7	O(3T)—C(6T)—O(6T)	123,7
O(3)—C(6)—C(7)	110,7	O(3P)—C(6P)—C(7P)	111,8	O(3S)—C(6S)—C(7S)	110,9	O(3T)—C(6T)—C(7T)	110,7
O(6)—C(6)—C(7)	125,6	O(6P)—C(6P)—C(7P)	127,2	O(6S)—C(6S)—C(7S)	126,4	O(6T)—C(6T)—C(7T)	125,6

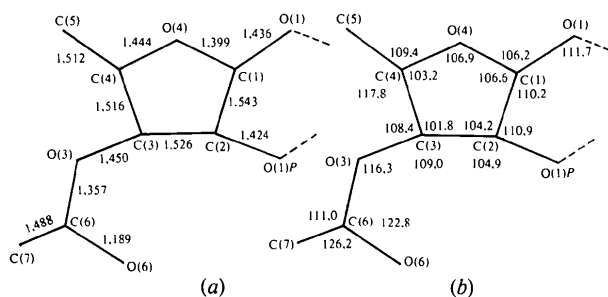


Fig. 2. Moyennes (a) des distances interatomiques (Å) et (b) des angles de valence (°), calculées à partir des quatre demi-molécules.

accord avec les valeurs publiées à propos de la structure du sophorose (Ohanessian, Longchambon & Arène, 1978). La moyenne des distances entre atomes de carbone et d'hydrogène est de 1,02 (6) Å.

La moyenne (103,9°) des angles intracycliques de sommet C du cycle furannique est nettement inférieure à la valeur théorique de 109,4° (état d'hybridation sp^3 de l'atome de carbone). La même constatation a été faite lors de l'étude structurale du mélézitose (Avenel,

Neuman & Gillier-Pandraud, 1976). Par contre, la moyenne (110,6°) des angles intracycliques de sommet C du cycle hexagonal respecte cet état d'hybridation. La moyenne des angles C—C—H, O—C—H et H—C—H est de 110 (3°).

L'écart angulaire moyen de 8° entre les angles extracycliques de sommet C(4) traduit l'éloignement du méthyle du groupe *O*-acétyle.

Région anomérique

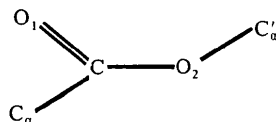
Les études structurales portant sur divers cycles furanniques sont peu nombreuses. Il s'avère cependant que pour l'état d'hémi-acétal, on retrouve les phénomènes signalés pour les cycles pyraniques (Longchambon, Ohanessian, Gillier-Pandraud, Duchet, Jacquinet & Sinaï, 1981): la liaison C(1)—O(1) extracyclique est plus courte que la liaison C(1)—O intracyclique, mais le raccourcissement moyen de 0,02 Å (cinq structures) est inférieur à celui de 0,04 Å observé pour les pyranoses.

Dans le cas où l'atome d'oxygène O(1) se trouve engagé dans un autre cycle, la liaison C(1)—O(1) est

soit égale, soit supérieure à la liaison C(1)–O intracyclique. C'est ce qui apparaît pour le dianhydride étudié [C(1)–O(1): 1,436; C(1)–O(4): 1,399 Å] et pour les quatre composés suivants: anhydro-1,6 β -D-mannofurannose (Lechat & Jeffrey, 1972), anhydro-2,6 β -D-fructofurannose (Dreissig & Luger, 1973), phthalimido-1 désoxy-1 di-O-isopropylidène-2,3;4,6 sorbofurannose (Glass & Johnson, 1976), (1*S*)-anhydro-5,7 désoxy-8 di-O-isopropylidène-1.2;3.4 O-méthyl-1 D-glycéro-D-galacto-octosulose-6 (Ducruix, Pascard, David & Fischer, 1976). Cette perturbation engendrée par les contraintes stériques dues à la présence d'un cycle adjacent au cycle furannique se retrouve dans le cas des cycles pyranniques.

Groupe O-acétyle

Le Tableau 6 rassemble les moyennes des distances interatomiques et des angles de valence des quatre groupes O-acétyles du composé étudié et les moyennes que nous avons obtenues à partir de 190 groupements O-acétyles (48 composés biochimiques), suivant la nomenclature suivante.



Compte tenu des écarts types sur les distances et angles, il existe un bon accord entre les valeurs obtenues pour le dianhydride étudié et les moyennes calculées.

Pour les molécules (I) et (II), la délocalisation électronique sur les atomes O₁, C, O₂ se traduit, d'une part, par un net raccourcissement de la liaison C–O₂ (valeur moyenne 1,357 Å, valeur théorique 1,420 Å), d'autre part, par une valeur angulaire de l'angle C–O₂–C' _{α} (moyenne 116,3°) attestant une hybridation de cet oxygène plus proche de *sp*² que de *sp*³.

D'après les valeurs de la littérature, l'angle C–O₂–C' _{α} des groupes O-acétyles (moyenne 117,5°) est systématiquement inférieur à l'angle correspondant C–N–C' _{α} des groupes N-acétyles dont la valeur moyenne, 121,6°, a été calculée à partir de 18 groupements appartenant à 12 composés biochimiques.

Angles dièdres de conformation

L'écart entre les angles dièdres se correspondant par les axes binaires non cristallographiques est le plus souvent supérieur à deux fois l'écart-type (1°). De ce fait, le Tableau 7 rassemble les angles dièdres de conformation intra- et extracycliques des deux molécules.

Les cycles furanniques adoptent la conformation enveloppe ⁴E (Bentley, 1972). Les atomes C(4) ou C(4*P*), C(4*S*), C(4*T*) en position *endo*, s'écartent en moyenne de 0,59 Å des plans moyens définis par C(1), C(2), C(3), O(4) ou atomes homologues. La faible valeur de l'angle de torsion O(4)–C(1)–C(2)–C(3) et des autres angles analogues (valeurs extrêmes –1,9; –3,3°) traduit cette conformation ⁴E. Des résultats parallèles se retrouvent dans un dérivé de l'acide L-iduronique (Klaska, Jarchow, Günther & Paulsen, 1978), dans l'anhydro-2,6 β -D-fructofurannose (Dreissig & Luger, 1973) et dans le β -D-mannofurannose–CaCl₂·4H₂O (Craig, Stephenson & Stevens, 1972). Par contre, la plupart des cycles furanniques adoptent la conformation 'twist' (Avenel *et al.*, 1976).

Les plans moyens des cycles furanniques pour chaque molécule font entre eux un angle de 80,7°.

Les cycles hexagonaux adoptent une conformation bateau. Les deux atomes d'oxygène se situent du même côté du plan moyen défini par les quatre atomes de carbone (valeurs extrêmes de l'écart au plan +0,61, +0,65 Å). Cette forme bateau se traduit par des valeurs pratiquement nulles des angles dièdres intracycliques relatifs aux liaisons carbone–carbone [O(1)–C(1)–C(2)–O(1*P*) et analogues], et par une valeur proche de 60° pour les autres angles de torsion (Tableau 7*a*). Les angles dièdres extracycliques sont tout à fait comparables pour les deux cycles hexagonaux (Tableau 7*b*).

Pour les deux molécules, les angles entre les plans moyens du cycle hexagonal et des cycles pentagonaux prennent une valeur moyenne de 49,7° (valeurs extrêmes 49,0 et 50,1°). Les deux cycles furanniques et les deux oxygènes du cycle hexagonal se situent du même côté par rapport au plan défini par les quatre atomes de carbone C(1), C(2), C(1*P*) et C(2*P*) de la molécule (I) (Fig. 1). Il en est de même pour la molécule (II).

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) des groupements O-acétyles

	C _{α} –C	C=O ₁	C–O ₂	C' _{α} –O ₂	C _{α} –C–O ₂	C _{α} –C=O ₁	O ₁ =C–O ₂	C–O ₂ –C' _{α}
Moyennes pour le dianhydride glycofurannique	1,488	1,189	1,357	1,450	111,0	126,2	122,8	116,3
Moyennes sur 190 groupes O-acétyles (48 composés)	1,488	1,191	1,347	1,443	111,2	125,9	122,6	117,5

Tableau 7. Angles dièdres de conformation ($^{\circ}$)

(a) Angles intracycliques pour les molécules (I) et (II). 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 éclipse la liaison B_1B_2 avec rotation de cet angle dans le sens des aiguilles d'une montre. L'écart-type est de $0,5^{\circ}$.

Molécule (I)			Molécule (II)			
Cycle pentagonal NP			Cycle pentagonal P			
O(4)–C(1)–C(2)–C(3)	–3,3	O(4P)–C(1P)–C(2P)–C(3P)	–1,9	O(4S)–C(1S)–C(2S)–C(3S)	–2,3	
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–20,8	C(1P)–C(2P)–C(3P)–C(4P)	–22,8	C(1S)–C(2S)–C(3S)–C(4S)	–21,8	
C(2)–C(3)–C(4)–O(4)	+37,4	C(2P)–C(3P)–C(4P)–O(4P)	+39,7	C(2S)–C(3S)–C(4S)–O(4S)	+38,5	
C(3)–C(4)–O(4)–C(1)	–41,8	C(3P)–C(4P)–O(4P)–C(1P)	–43,0	C(3S)–C(4S)–O(4S)–C(1S)	–42,0	
C(4)–O(4)–C(1)–C(2)	+27,8	C(4P)–O(4P)–C(1P)–C(2P)	+27,8	C(4S)–O(4S)–C(1S)–C(2S)	+27,4	
			Cycles hexagonaux			
C(1)–O(1)–C(2P)–C(1P)	–56,6	C(1P)–O(1P)–C(2)–C(1)	–54,8	C(1S)–O(1S)–C(2T)–C(1T)	–58,3	
O(1P)–C(2)–C(1)–O(1)	–1,3	O(1)–C(2P)–C(1P)–O(1P)	+0,6	O(1T)–C(2S)–C(1S)–O(1S)	+0,5	
C(2)–C(1)–O(1)–C(2P)	+57,1	C(2P)–C(1P)–O(1P)–C(2)	+54,9	C(2S)–C(1S)–O(1S)–C(2T)	+57,6	
			Molécule (II)			
			Cycle pentagonal T			
			O(4T)–C(1T)–C(2T)–C(3T)			–1,9
			C(1T)–C(2T)–C(3T)–C(4T)			–22,2
			C(2T)–C(3T)–C(4T)–O(4T)			+38,4
			C(3T)–C(4T)–O(4T)–C(1T)			–42,0
			C(4T)–O(4T)–C(1T)–C(2T)			+27,2
			C(1T)–O(1T)–C(2S)–C(1S)			–56,1
			O(1S)–C(2T)–C(1T)–O(1T)			–1,8
			C(2T)–C(1T)–O(1T)–C(2S)			+55,6

(b) Angles extracycliques pour les deux molécules suivant la convention adoptée dans (a). L'écart-type est de $0,5^{\circ}$.

Molécule (I)			Molécule (II)			
Cycle pentagonal NP			Cycle pentagonal P			
O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	+111,5	O(1P)–C(1P)–C(2P)–C(3P)	+113,0	O(1S)–C(1S)–C(2S)–C(3S)	+111,7	
C(1)–C(2)–C(3)–O(3)	+96,0	C(1P)–C(2P)–C(3P)–O(3P)	+89,2	C(1S)–C(2S)–C(3S)–O(3S)	+92,6	
O(1P)–C(2)–C(3)–O(3)	–146,1	O(1)–C(2P)–C(3P)–O(3P)	–154,4	O(1T)–C(2S)–C(3S)–O(3S)	–151,2	
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	+157,3	C(2P)–C(3P)–C(4P)–C(5P)	+159,7	C(2S)–C(3S)–C(4S)–C(5S)	+159,4	
O(3)–C(3)–C(4)–C(5)	+42,0	O(3P)–C(3P)–C(4P)–C(5P)	+45,1	O(3S)–C(3S)–C(4S)–C(5S)	+42,8	
C(5)–C(4)–O(4)–C(1)	–167,3	C(5P)–C(4P)–O(4P)–C(1P)	–169,0	C(5S)–C(4S)–O(4S)–C(1S)	–168,7	
C(4)–O(4)–C(1)–O(1)	–90,5	C(4P)–O(4P)–C(1P)–O(1P)	–90,0	C(4S)–O(4S)–C(1S)–O(1S)	–89,5	
			Cycles hexagonaux			
O(4)–C(1)–O(1)–C(2P)	+171,8	O(4P)–C(1P)–O(1P)–C(2)	+170,4	O(4S)–C(1S)–O(1S)–C(2T)	+172,3	
C(1)–O(1)–C(2P)–C(3P)	–167,7	C(1P)–O(1P)–C(2)–C(3)	–167,9	C(1S)–O(1S)–C(2T)–C(3T)	–170,3	
			Groupes O-acétyles			
C(2)–C(3)–O(3)–C(6)	+145,8	C(2P)–C(3P)–O(3P)–C(6P)	+92,6	C(2S)–C(3S)–O(3S)–C(6S)	+84,7	
C(4)–C(3)–O(3)–C(6)	–103,4	C(4P)–C(3P)–O(3P)–C(6P)	–158,1	C(4S)–C(3S)–O(3S)–C(6S)	–164,5	
C(3)–O(3)–C(6)–C(7)	–174,1	C(3P)–O(3P)–C(6P)–C(7P)	+177,1	C(3S)–O(3S)–C(6S)–C(7S)	+176,6	
C(3)–O(3)–C(6)–O(6)	+5,6	C(3P)–O(3P)–C(6P)–O(6P)	–5,3	C(3S)–O(3S)–C(6S)–O(6S)	–2,3	
			Molécule (II)			
			Cycle pentagonal T			
			O(1T)–C(1T)–C(2T)–C(3T)			+114,0
			C(1T)–C(2T)–C(3T)–O(3T)			+92,1
			O(1S)–C(2T)–C(3T)–O(3T)			–151,8
			C(2T)–C(3T)–C(4T)–C(5T)			+159,9
			O(3T)–C(3T)–C(4T)–C(5T)			+47,0
			C(5T)–C(4T)–O(4T)–C(1T)			–168,1
			C(4T)–O(4T)–C(1T)–O(1T)			–91,0
			O(4T)–C(1T)–O(1T)–C(2S)			+171,1
			C(1T)–O(1T)–C(2S)–C(3S)			–167,4
			C(2T)–C(3T)–O(3T)–C(6T)			+149,6
			C(4T)–C(3T)–O(3T)–C(6T)			–101,3
			C(3T)–O(3T)–C(6T)–C(7T)			+177,5
			C(3T)–O(3T)–C(6T)–O(6T)			–3,9

Les groupements O-acétyles sont plans. Les deux atomes de carbone C_{α} et C'_{α} sont en position *trans* par rapport à la liaison C–O₂.

Dans la molécule (I), les valeurs des angles entre les plans moyens des groupes O-acétyles et des cycles furanniques auxquels ils sont rattachés sont respectivement de $84,6$ et $78,4^{\circ}$ (parties NP et P). Pour la molécule (II), ces mêmes angles sont de $83,3$ et $76,6^{\circ}$ (parties T et S).

Conclusion

Pour de nombreux composés apparentés au dianhydride glycofurannique, cette étude cristallographique, menée parallèlement à des études par RMN et spectrométrie de masse, a conduit à des résultats identiques sur l'existence des trois cycles condensés dans la molécule, expliquant ainsi son inertie chimique. Elle a fourni des données structurales précises sur un cas de perturbation de régions anomériques et, plus généralement, sur une géométrie moléculaire inédite.

Références

AMVAM ZOLLO, P. H., POUAGNY, J. R. & SINAÏ, P. (1979). *Tetrahedron Lett.* **26**, 2447–2448.
 AVENEL, D., NEUMAN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2598–2605.
 BENTLEY, T. (1972). *Annu. Rev. Biochem.* pp. 953–996.

BOCK, K. & PEDERSEN, C. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 2360–2366.
 CRAIG, D. C., STEPHENSON, N. C. & STEVENS, J. D. (1972). *Carbohydr. Res.* **22**, 494–495.
 DREISSIG, W. & LUGER, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1409–1416.
 DUCRUIX, A., PASCARD, C., DAVID, S. & FISCHER, J. C. (1976). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1678–1682.
 GLASS, S. R. & JOHNSON, L. P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3129–3132.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KLASKA, R., JARCHOW, O., GÜNTHER, C. & PAULSEN, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 226–232.
 LECHAT, J. & JEFFREY, G. A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3410–3415.
 LONGCHAMBON, F., OHANESSIAN, J., GILLIER-PANDRAUD, H., DUCHET, D., JACQUINET, J. C. & SINAÏ, P. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 601–607.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angletterre, et Louvain, Belgique.
 OHANESSIAN, J., LONGCHAMBON, F. & ARÈNE, F. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3666–3671.
 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.