

- BANDO, S., TANAKA, N., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3447–3449.
- HUDSON, J. M., SHAW, B., SCHURR, J. M. & JENSEN, L. H. (1972). *Am. Crystallogr. Assoc., Winter Meet., Abstr.* **66**. *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 72–73. Birmingham: Kynoch Press.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- NAIR, C. M., VIJAYAN, M., VENKATACHALAPATHY, Y. V. & BALARAM, P. (1979). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **182**, 1183–1184.
- REED, L. L. & JOHNSON, P. L. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7523–7524.
- RUDKO, A. D. & LOW, B. W. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 713–725.
- TANAKA, I. & ASHIDA, T. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2164–2167.
- TANAKA, I., ASHIDA, T., SHIMONISHI, Y. & KAKUDO, M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 110–114.
- UEKI, T., ASHIDA, T., KAKUDO, M., SASADA, Y. & KATSUBE, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1840–1849.
- UEKI, T., BANDO, S., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2219–2231.
- YAMADA, Y., TANAKA, I. & ASHIDA, T. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 331–335.
- YAMADA, Y., TANAKA, I. & ASHIDA, T. (1981). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 69–72.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 225–231

## Etude Structurale par Diffraction des Rayons X du Désoxy-7 D-glycéro-β-D-galactohéptopyranoside de Méthyle Monohydraté et du Désoxy-7 L-glycéro-β-D-galactohéptopyranoside de Méthyle

PAR DANIELE AVENEL, JACQUELINE OHANESSIAN ET HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD

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

ET PAUL BOULLANGER

*Laboratoire de Chimie Organique II, ESCIL, Université Claude Bernard Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France*

(Reçu le 1 janvier 1981, accepté le 15 juin 1981)

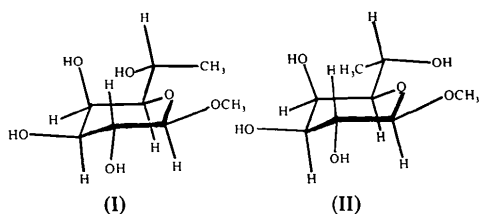
### Abstract

Crystals of methyl 7-deoxy-D-glycero-β-D-galactohéptopyranoside monohydrate, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (I), and methyl 7-deoxy-L-glycero-β-D-galactohéptopyranoside, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (II), are, respectively, monoclinic, space group C2, and orthorhombic, space group P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, with  $a = 15.63$  (1),  $b = 4.711$  (4),  $c = 16.24$  (3) Å,  $\beta = 109.09$  (12)°,  $Z = 4$ ,  $d_c = 1.33$  Mg m<sup>-3</sup> for (I) and  $a = 25.05$  (2),  $b = 7.758$  (6),  $c = 5.083$  (4) Å,  $Z = 4$ ,  $d_c = 1.40$  Mg m<sup>-3</sup> for (II). Both structures have been determined by direct methods and refined by least-squares calculations with Mo K $\alpha$  data to final  $R$  values of 0.038 (1101 reflexions) for (I) and 0.077 (861 reflexions) for (II). The hydroxyl group

O(6)H and the methyl group C(7)H<sub>3</sub> are in the *gauche-trans* and *trans-gauche* conformations, respectively, relative to O(4) and O(5), for compound (I), in the reverse positions for compound (II). In both crystals, molecules are associated by hydrogen bonds in 'hydrophilic' regions clearly separated from 'hydrophobic' zones.

### Introduction

Les composés (I) et (II) dont nous avons entrepris les études structurales et conformationnelles sont des produits de synthèse.



Ces composés ont été préparés comme inhibiteurs de la précipitation d'un antigène artificiel à déterminant  $\beta$ -D-galactopyranosidique par des anticorps spécifiques élevés contre lui. Cette étude immunochimique ayant révélé une différence de pouvoir inhibiteur entre les composés (I) et (II), la détermination sans ambiguïté des configurations absolues de ces derniers nécessitait donc cette étude structurale.

D'autre part, il était indispensable de mettre en lumière l'importance que pourraient avoir les forces de van der Waals (hydrophobes) dans la reconnaissance de glucides par leurs anticorps spécifiques et leur fixation au niveau du site de combinaison (Lemieux, Boullanger, Bundle, Baker, Nagpurkar & Venot, 1978).

Ceci s'inscrit dans le prolongement des déterminations de structure par diffraction des rayons X concernant le galactose libre ou engagé dans un oligosaccharide: *N*-acétyl- $\alpha$ -D-galactosamine (Neuman, Gillier-Pandraud & Longchambon, 1975);  $\beta$ -D-galactose et  $\alpha$ -L-fucose (Longchambon, Ohanessian, Avenel & Neuman, 1975);  $\alpha$ -D-galactose (Ohanessian & Gillier-Pandraud, 1976); mélibiose monohydraté (Neuman & Gillier-Pandraud, 1976) et *N*-acétyllactosamine (Longchambon, Ohanessian, Gillier-Pandraud, Duchet, Jacquinet & Sinäy, 1981).

### Données cristallographiques

Les composés (I) et (II) obtenus par synthèse (Lemieux *et al.*, 1978) ont été cristallisés par évaporation lente à température ambiante d'une solution dans l'acétate d'éthyle en présence de traces de méthanol. Le désoxy-7 D-glycero- $\beta$ -D-galacto-heptopyranoside de méthyle a été cristallisé sous forme de longues plaquettes transparentes. De très fines aiguilles, la plupart mâclées, se sont développées suivant la même technique pour le désoxy-7 L-glycero- $\beta$ -D-galacto-heptopyranoside de méthyle.

Les paramètres des deux mailles cristallines, l'une monoclinique (I), l'autre orthorhombique (II), ont été déterminés sur diffractomètre automatique quatre cercles Philips et affinés par moindres carrés (XRAY, Stewart, Ammon, Dickinson & Hall, 1972).

Parmi les 1136 réflexions indépendantes mesurées avec le rayonnement  $Mo K\alpha$ , 1101 [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] ont servi de base à l'affinement du composé (I). Dans le cas du composé (II), 861 réflexions sur 1055 ont été considérées. Ces deux structures ont été résolues à l'aide du

programme *MULTAN* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Des difficultés sont apparues lors de l'exploitation de ce programme pour le composé (I), la molécule étant mal positionnée par rapport aux éléments de symétrie de la maille. Les translations à effectuer suivant les paramètres *a* et *c* ont été déduites d'une projection de Patterson.

Un ensemble d'affinements et de séries de Fourier 'différences' suivant la procédure XRAY (Stewart *et al.*, 1972) a permis de localiser la molécule d'eau pour le composé (I) et tous les hydrogènes des composés (I) et (II). L'affinement des paramètres structuraux des atomes de carbone et d'oxygène considérés comme ayant une agitation thermique anisotrope et des coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène [le coefficient d'agitation thermique isotrope étant maintenu constant et égal à  $3,09 \text{ \AA}^2$  pour (I) et  $3,00 \text{ \AA}^2$  pour (II)] a conduit à un facteur  $R(F) = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$  final de 0,038 pour (I) et 0,077 pour (II).\*

Les Figs. 1 et 2 donnent les représentations *ORTEP* (Johnson, 1965) des deux molécules et la numérotation respective des atomes. Les coordonnées atomiques, et les facteurs d'agitation thermique isotrope *B* des atomes de carbone et d'oxygène sont regroupés dans le

\* 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 36294: 22 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.

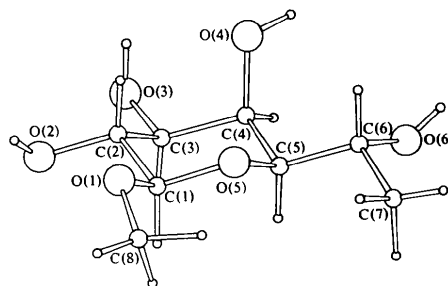


Fig. 1. Molécule du composé (I).

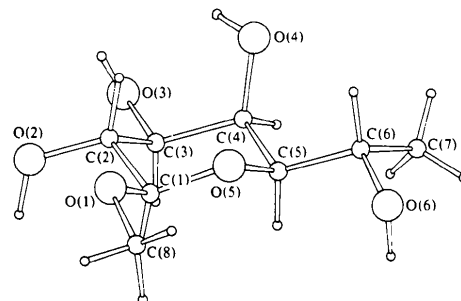


Fig. 2. Molécule du composé (II).

Tableau 1 tandis qu'au Tableau 2 correspondent les coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène. Pour le désoxy-7 *D-glycéro-β-D-galacto*-heptopyrannoside de méthyle, les distances interatomiques et les angles de valence sont reportés sur la Fig. 3(a,b). L'écart-type moyen est de 0,007 Å sur les distances C—C et C—O, de 0,04 Å sur les distances C—H et O—H et de 0,4° sur les angles relatifs aux atomes de carbone et d'oxygène. La Fig. 4(a,b) concerne le désoxy-7 *L-glycéro-β-D-galacto*-heptopyrannoside de méthyle. Pour ce composé, la très petite taille des cristaux ainsi que leur qualité médiocre ont conduit à une moins bonne précision des paramètres structuraux: écart-type

moyen sur les distances C—C et C—O 0,014 Å, sur les distances C—H et O—H 0,11 Å et sur les angles relatifs aux atomes de carbone et d'oxygène 0,8°.

### Discussion et comparaison des structures

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

Les moyennes des distances interatomiques entre atomes de carbone sont de 1,514 Å (dérivé I) et de 1,529 Å (dérivé II); pour les liaisons C—O non concernées par l'effet anomère, ces moyennes sont respectivement de 1,429 et 1,426 Å. Les moyennes des

Tableau 1. *Coordonnées réduites* ( $\times 10^4$ ) *et paramètres d'agitation thermique isotrope* ( $\text{Å}^2$ ) *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 C(5) du composé (I) a été maintenue constante pour déterminer l'origine suivant **b**.

$$B_{\text{eq}} = 8\pi^2/3(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

	Composé (I)				Composé (II)			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}$	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}$
C(1)	7337 (2)	8713 (13)	2955 (3)	3,0 (2)	4070 (4)	-721 (12)	8130 (19)	1,9 (4)
C(2)	7337 (2)	8166 (11)	2040 (2)	2,6 (2)	4560 (4)	399 (13)	8571 (19)	1,7 (4)
C(3)	6545 (2)	9694 (12)	1402 (2)	2,6 (2)	4475 (4)	1410 (14)	11125 (21)	1,9 (4)
C(4)	5657 (2)	8752 (12)	1526 (2)	2,6 (2)	3964 (4)	2500 (13)	11014 (22)	2,1 (4)
C(5)	5731 (2)	9170	2476 (2)	2,7 (2)	3496 (4)	1310 (14)	10280 (20)	1,9 (5)
C(6)	4942 (2)	8004 (12)	2715 (3)	3,4 (2)	2968 (4)	2230 (14)	9779 (21)	2,3 (5)
C(7)	5000 (3)	8607 (18)	3637 (3)	5,7 (3)	2800 (5)	3359 (19)	12081 (30)	3,5 (6)
C(8)	8249 (5)	7938 (24)	4413 (4)	6,8 (3)	3730 (5)	-2886 (14)	5265 (25)	2,6 (5)
O(1)	8040 (2)	7192 (12)	3535 (2)	4,3 (2)	4134 (3)	-1596 (9)	5782 (15)	2,4 (3)
O(2)	8164 (2)	9118 (11)	1931 (2)	3,4 (1)	5039 (3)	-595 (9)	8684 (14)	2,3 (4)
O(3)	6533 (2)	9414 (12)	529 (2)	3,7 (1)	4912 (3)	2525 (12)	11774 (14)	2,8 (3)
O(4)	5521 (2)	5826 (11)	1281 (2)	3,2 (1)	3985 (3)	3856 (9)	9156 (21)	3,1 (4)
O(5)	6516 (2)	7736 (10)	3050 (2)	3,2 (1)	3616 (3)	361 (9)	7909 (14)	2,1 (3)
O(6)	4127 (2)	9173 (12)	2114 (2)	3,5 (1)	2558 (3)	982 (10)	9328 (16)	2,7 (3)
O(E)	3684 (2)	4402 (11)	362 (2)	3,9 (1)				

Tableau 2. *Coordonnées réduites* ( $\times 10^3$ ) *pour les atomes d'hydrogène*

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

	Composé (I)			Composé (II)		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(C1)	739 (2)	1073 (10)	310 (2)	408 (4)	-159 (13)	956 (23)
H(C2)	723 (2)	612 (9)	193 (2)	457 (4)	132 (14)	699 (22)
H(C3)	668 (2)	1159 (9)	155 (2)	449 (4)	58 (14)	1252 (23)
H(C4)	517 (2)	979 (9)	114 (2)	386 (4)	302 (13)	1272 (22)
H(C5)	578 (2)	1105 (9)	258 (2)	350 (4)	75 (14)	1144 (23)
H(C6)	494 (2)	590 (10)	263 (2)	309 (4)	312 (13)	817 (22)
H1(C7)	560 (2)	804 (9)	408 (2)	286 (4)	477 (13)	1196 (22)
H2(C7)	445 (2)	810 (9)	374 (2)	242 (4)	349 (13)	1245 (22)
H3(C7)	504 (2)	1076 (10)	374 (2)	293 (5)	321 (16)	1328 (24)
H1(C8)	887 (2)	761 (10)	475 (2)	369 (4)	-360 (13)	716 (22)
H2(C8)	763 (2)	777 (9)	456 (2)	345 (4)	-273 (13)	434 (23)
H3(C8)	820 (3)	964 (11)	448 (3)	393 (4)	-377 (13)	453 (22)
H(O2)	853 (2)	811 (10)	214 (2)	506 (4)	-146 (13)	979 (21)
H(O3)	645 (3)	796 (10)	36 (3)	501 (5)	261 (15)	1047 (22)
H(O4)	496 (2)	564 (9)	98 (2)	425 (4)	426 (14)	925 (25)
H(O6)	374 (2)	824 (10)	198 (2)	252 (5)	47 (15)	1031 (24)
H1(OE)	337 (2)	435 (10)	73 (2)			
H2(OE)	359 (2)	288 (10)	7 (2)			

angles intracycliques de sommet C, 110,0 et 109,4°, respectent l'état d'hybridation  $sp^3$  du carbone.

Ces résultats sont en accord avec les valeurs moyennes calculées à partir de 20 résidus galactopyrannosyles libres ou engagés dans un oligosaccharide: C–C 1,521; C–O 1,427 Å;  $\hat{C}$  intracycliques, 110,1°.

La région C(5)–O(5)–C(1)–O(1)–CH<sub>3</sub> est concernée par l'effet anomère. A partir de 10 cycles  $\beta$ -D-galactose libres ou engagés dans un oligosaccharide, les moyennes effectuées montrent un net raccourcissement de la distance C(1)–O(1) (1,393 Å) par rapport à une liaison C–O extracyclique (1,427 Å) et par rapport à C(1)–O(5) (1,423 Å). La liaison C(5)–O(5) (1,442 Å) est supérieure à ces deux dernières valeurs. Des résultats analogues se retrouvent pour les deux composés étudiés (Figs. 3a et 4a).

Pour l'angle C(5)–O(5)–C(1), les valeurs de 112,7 (dérivé I) et 113,7° (dérivé II) sont comparables à la valeur angulaire moyenne calculée sur 10 composés:

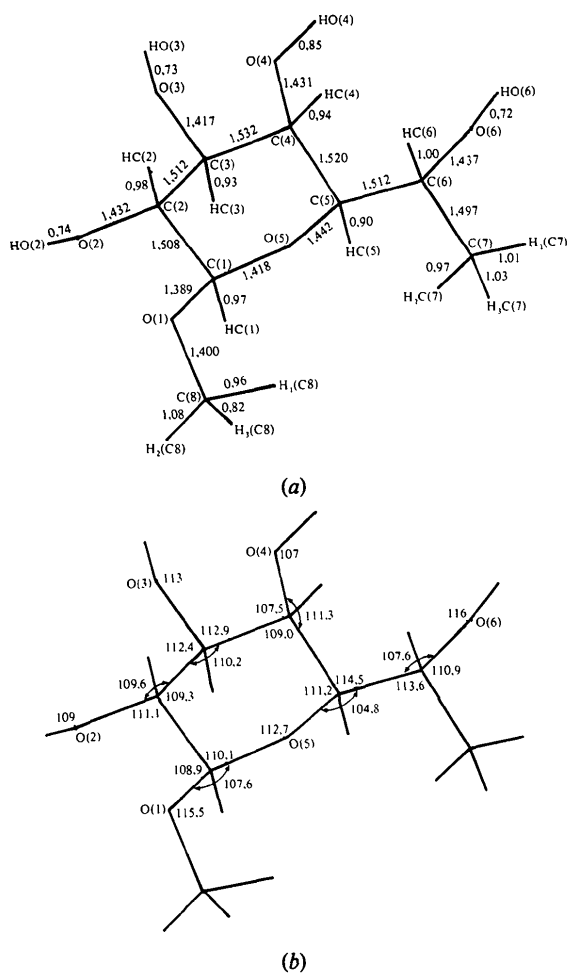


Fig. 3. Composé (I): (a) distances interatomiques (Å); (b) angles de valence (°).

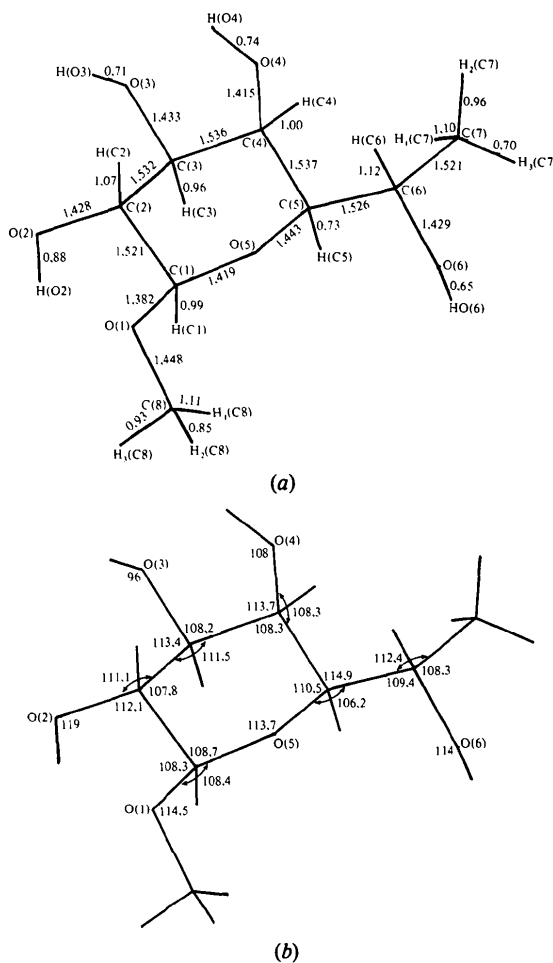


Fig. 4. Composé (II): (a) distances interatomiques (Å); (b) angles de valence (°).

111,6°. La longueur de la liaison O(1)–CH<sub>3</sub> (1,400 Å) du composé (I) est inférieure à la moyenne calculée (1,426 Å) à partir de trois  $\beta$ -D-galactopyrannosides: le  $\beta$ -D-galactopyrannoside de méthyle (Takagi & Jeffrey, 1978), le *O*-acétyl-6  $\beta$ -D-galactopyrannoside de méthyle (Lindberg, 1976a), *exo* isomère du *O*-éthylidène-3,4  $\beta$ -D-galactopyrannoside de méthyle (Lindberg, 1976b). Pour le composé (II) cette distance est de 1,448 Å. Les valeurs de l'angle C(1)–O(1)–CH<sub>3</sub> (115,5 et 114,5°) sont en bon accord avec la moyenne calculée à partir des trois composés cités (113,6°).

#### Angles dièdres de conformation

Les angles dièdres de conformation intracycliques et extracycliques des deux composés sont regroupés dans le Tableau 3. La convention de signe retenue pour ces angles est celle de l'IUPAC–IUB Commission on Biochemical Nomenclature (1971). L'écart-type moyen est de 0,5°.

Tableau 3. Angles dièdres de conformation intracycliques et extracycliques ( $^{\circ}$ )

L'écart-type sur ces angles est de  $0,5^{\circ}$ . 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  $A_2A_1$  éclipse la liaison  $B_1B_2$  après rotation de cet angle dans le sens des aiguilles d'une montre.

	Composé (I)	Composé (II)
Intracycliques		
O(5)–C(1)–C(2)–C(3)	+59,5	+60,7
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–56,9	–57,7
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	+54,4	+54,4
C(3)–C(4)–C(5)–O(5)	–54,6	–53,9
C(4)–C(5)–O(5)–C(1)	+59,6	+61,7
C(5)–O(5)–C(1)–C(2)	–61,4	–64,8
Extracycliques		
O(1)–C(1)–C(2)–O(2)	–61,8	–59,6
O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	+177,3	+178,3
O(2)–C(2)–C(3)–O(3)	+55,0	+57,5
O(2)–C(2)–C(3)–C(4)	–178,5	+179,5
O(3)–C(3)–C(4)–O(4)	+60,1	+57,8
O(3)–C(3)–C(4)–C(5)	–179,3	+179,2
O(4)–C(4)–C(5)–O(6)	+63,7	+70,4
O(4)–C(4)–C(5)–O(5)	–54,8	–49,3
C(6)–C(5)–O(5)–C(1)	–176,3	–173,4
C(5)–O(5)–C(1)–O(1)	+180,0	+177,9
C(4)–C(5)–C(6)–O(6)	–53,1	–175,6
O(5)–C(5)–C(6)–O(6)	–175,2	+66,5
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	–176,0	–55,3
O(5)–C(5)–C(6)–C(7)	+62,0	–177,2
C(2)–C(1)–O(1)–C(8)	+166,5	+172,5
O(5)–C(1)–O(1)–C(8)	–74,1	–69,9

Les cycles des composés (I) et (II) adoptent la conformation  ${}^4C_1$  la plus fréquente pour les D-pyranoses.

Les angles dièdres intracycliques varient entre les valeurs extrêmes  $54,4$  et  $61,4^{\circ}$  (moyenne  $57,7^{\circ}$ ) pour le composé (I),  $53,9$  et  $64,8^{\circ}$  (moyenne  $58,9^{\circ}$ ) pour le composé (II). Ces écarts traduisent une faible déformation des cycles.

La valeur de l'angle dièdre O(5)–C(1)–O(1)–C(8) est respectivement de  $-74,1^{\circ}$  (composé I) et de  $-69,9^{\circ}$  (composé II). La position *gauche* du groupement méthyle par rapport à l'oxygène cyclique est compatible avec les résultats de la littérature (Jeffrey & Takagi, 1977).

Pour le composé (I), la configuration du carbone C(6) et la conformation autour de la liaison extracyclique C(5)–C(6) mettent O(6) en position *gauche* par rapport à C(4) et *trans* par rapport à O(5) (conformation *gt*) et le groupement méthyle en *trans-gauche*. Pour le composé (II), l'atome d'oxygène O(6) est en position *trans-gauche* et le groupement méthyle en *gauche-trans*. Pour 18 résidus galactosyles non complexés publiés ou étudiés au laboratoire, on remarque une fréquence élevée (72,2%) pour la conformation *gt* de l'oxygène O(6). Les deux autres conformations étoilées *gt* et *gg* sont respectivement de 16,7 et de 11,1%. La conformation *gt* est déstabilisée dans une

certaine mesure par les interactions de répulsion entre les atomes O(4) et O(6). La conformation *gg* l'est tout à fait. Cette dernière conformation existe dans deux cas: N-acétyl- $\alpha$ -D-galactosamine (Neuman *et al.*, 1975), plantéole (Rohrer, 1972). Une liaison hydrogène intramoléculaire entre les deux groupements hydroxyles O(4)H et O(6)H compense dans une certaine mesure leur répulsion mutuelle due à leur proche voisinage.

### Liaisons hydrogène

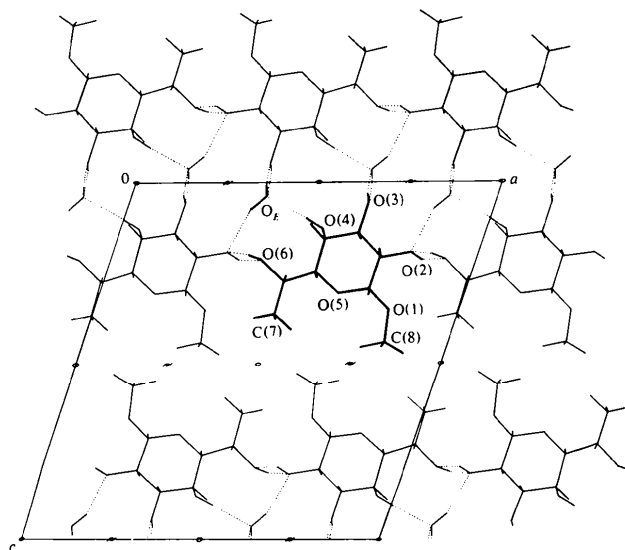
Le Tableau 4 et la Fig. 5 présentent le réseau de liaisons hydrogène auquel participe le désoxy-7 D-glycéro- $\beta$ -D-galacto-heptopyranoside de méthyle. Chaque molécule s'associe à quatre molécules voisines et quatre molécules d'eau. Les atomes d'oxygène O(5) et O(1) ne participent pas à ce réseau de liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles O(3)H et O(6)H interviennent en tant que donneurs et accep-

Tableau 4. Réseau de liaisons hydrogène pour (I)

O–H...O	$d(O...O)$ (Å)	$d(O–H)$ (Å)	$d(H...O)$ (Å)	$\angle OHO$ ( $^{\circ}$ )
O(2)–H(O2)...O(6)	2,737 (7)	0,74 (4)	2,09 (5)	148 (4)
O(2)...H(O6 <sup>III</sup> )–O(6 <sup>II</sup> )				
O(2)...H1(OE <sup>III</sup> )–O(E <sup>II</sup> )				
O(3)–H(O3)...O(E <sup>III</sup> )	2,732 (7)	0,73 (5)	2,02 (5)	165 (5)
O(3)...H2(OE <sup>II</sup> )–O(E <sup>IV</sup> )				
O(4)–H(O4)...O(E <sup>V</sup> )	2,850 (5)	0,85 (3)	2,01 (3)	168 (4)
O(6)–H(O6)...O(2 <sup>III</sup> )	2,780 (7)	0,72 (4)	2,13 (5)	150 (4)
O(6)...H(O2 <sup>III</sup> )–O(2 <sup>IV</sup> )				
O(E)–H1(OE)...O(2 <sup>IV</sup> )	2,918 (6)	0,88 (4)	2,08 (4)	157 (3)
–H2(OE)...O(3 <sup>III</sup> )	2,722 (7)	0,84 (4)	1,88 (5)	176 (3)
O(E)...H(O4 <sup>V</sup> )–O(4 <sup>V</sup> )				
O(E)...H(O3 <sup>III</sup> )–O(3 <sup>III</sup> )				

### Code de symétrie

(i)	$\frac{1}{2} + x, y - \frac{1}{2}, z$	(v)	$x, y, z$
(ii)	$\frac{1}{2} + x, y' + \frac{1}{2}, z$	(vi)	$x - \frac{1}{2}, y' - \frac{1}{2}, z$
(iii)	$1 - x, y', -z$	(vii)	$x - \frac{1}{2}, y' + \frac{1}{2}, z$
(iv)	$1 - x, 1 + y', -z$	(viii)	$1 - x, y' - 1, -z$

Fig. 5. Composé (I): structure vue parallèlement à  $b$ .

teurs. O(2)H est une fois donneur, O(E)H<sub>2</sub> l'est deux fois, O(2) et O(E) sont accepteurs de deux liaisons hydrogène et O(4)H est seulement donneur. Ce réseau dense de ponts hydrogène entre les groupements hydroxyles O(2)H, O(3)H, O(4)H, O(6)H et ceux de la molécule d'eau délimitent une zone hydrophile. Les conformations relatives aux liaisons C(1)—O(1) et C(5)—C(6) disposent les groupements méthyles de manière à constituer une zone hydrophobe où se développent des interactions de van der Waals. Ces deux zones sont parallèles au plan *xy*. La première se situe de part et d'autre de la cote 0 sur *z*, la seconde encadre la cote 0,5 sur *z*.

Le réseau de liaisons hydrogène du désoxy-7 L-glycéro-β-D-galacto-heptopyranoside de méthyle est mis en évidence par le Tableau 5 et la Fig. 6. Chaque molécule est liée à six voisines. Chaque groupement hydroxyle intervient différemment dans ce réseau. O(2)H est une fois donneur et deux fois accepteur. L'atome d'oxygène O(3) est accepteur de deux liaisons hydrogène et HO(3) participe à une liaison bifide non

symétrique. On note la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire faible O(4)—H...O(3). Cette chélation est doublée d'une liaison hydrogène intermoléculaire O(4)—H...O(2). Le groupement hydroxyle O(6)H contribue doublement à ce réseau en tant que donneur et accepteur. Des deux atomes d'oxygène O(5) et O(1), seul l'oxygène anomérique substitué reçoit un pont hydrogène.

Pour ce cas, il apparaît une zone hydrophobe cylindrique centrée sur l'axe binaire hélicoïdal d'équations:  $x = \frac{1}{4}$ ;  $y = \frac{1}{2}$ .

### Conclusion

Cette étude structurale a montré que, dans le cristal, les deux molécules envisagées participent aux deux types d'interactions polaires (liaisons hydrogène) et non polaires (van der Waals) regroupées dans des zones bien définies. Les zones polaires ont une extension suffisante pour que les liaisons hydrogène s'établissent prioritairement entre molécules plutôt qu'entre groupes d'une même molécule. Toutefois, cette dernière éventualité se réalise avec la chélation O(4)—H...O(3). D'autres possibilités de chélation, en particulier celle entre les atomes O(6) et O(4), sous réserve d'un changement de conformation autour de la liaison C(5)—C(6), devraient être favorisées par une grande dilution du milieu et un environnement hydrophobe. Il apparaît donc que ces molécules sont tout à fait aptes à interagir suivant deux des types d'interactions faibles qui se manifestent dans les milieux biologiques, en particulier lors de leur fixation au niveau du site de combinaison de leur anticorps spécifique.

Tableau 5. Réseau de liaisons hydrogène pour (II)

O—H...O	<i>d</i> (O...O) (Å)	<i>d</i> (O—H) (Å)	<i>d</i> (H...O) (Å)	·OHO (°)
O(2)—H(O2)...O(3 <sup>i</sup> )	2,734 (11)	0,88 (10)	1,92 (11)	154 (9)
O(2)...H(O4 <sup>ii</sup> )—O(4 <sup>ii</sup> )				
H(O3 <sup>iii</sup> )—O(3 <sup>iii</sup> )				
O(3)—H(O3)...O(1 <sup>iii</sup> )	2,804 (11)	0,71 (11)	2,32 (12)	127 (11)
O(2 <sup>iii</sup> )	3,136 (11)	0,71 (11)	2,53 (12)	144 (12)
O(3)...H(O2 <sup>iv</sup> )—O(2 <sup>iv</sup> )				
O(3)...H(O4 <sup>v</sup> )—O(4 <sup>v</sup> )				
O(4)—H(O4)...O(2 <sup>iii</sup> )	2,870 (11)	0,74 (11)	2,32 (11)	132 (11)
O(3 <sup>iii</sup> )	2,868 (11)	0,74 (11)	2,49 (11)	114 (10)
O(6)—H(O6)...O(6 <sup>vi</sup> )	2,978 (12)	0,65 (12)	2,34 (12)	169 (13)
O(6)...H(O6 <sup>vi</sup> )—O(6 <sup>vi</sup> )				

Code de symétrie

(i)	$1 - x, y - \frac{1}{2}, z$	(v)	$x, y, z$
(ii)	$1 - x, y - \frac{1}{2}, z$	(vi)	$\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$
(iii)	$1 - x, y + \frac{1}{2}, z$	(vii)	$\frac{1}{2} - x, -y, z - \frac{1}{2}$
(iv)	$1 - x, y + \frac{1}{2}, z$		

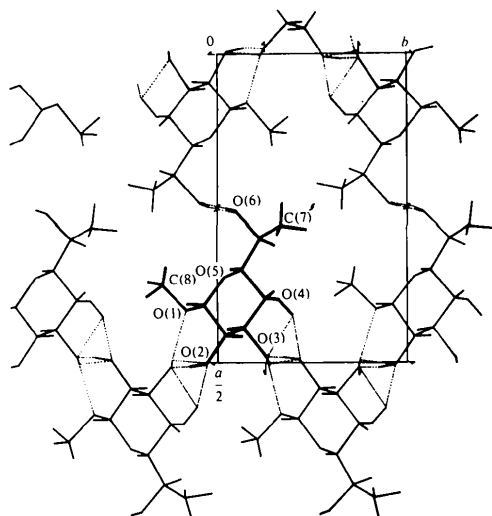


Fig. 6. Composé (II): structure vue parallèlement à *c*.

### Références

- IUPAC-IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1971). *Arch. Biochem. Biophys.* **145**, 405.
- JEFFREY, G. A. & TAKAGI, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 738–742.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEMIEUX, R. U., BOULLANGER, P. H., BUNDLE, D. R., BAKER, D. A., NAGPURKAR, A. & VENOT, A. (1978). *Nouv. J. Chim.* **2**, 321–329.
- LINDBERG, K. B. (1976a). *Acta Cryst.* **B32**, 645–647.
- LINDBERG, K. B. (1976b). *Acta Cryst.* **B32**, 639–642.
- LONGCHAMBON, F., OHANESSIAN, J., AVENEL, D. & NEUMAN, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2623–2627.
- 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*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

- NEUMAN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **283**, 667–670.
- NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H. & LONGCHAMON, F. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 474–477.
- OHANESSIAN, J. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2810–2813.
- 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 XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- TAKAGI, S. & JEFFREY, G. A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2006–2010.

## SHORT STRUCTURAL PAPERS

*Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, Acta Cryst.* (1978). **A34**, 143–157.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 231–234

### Pentapotassium Pentasodium Bis[*cis*-tetracyanodisulphitocobaltate(III)] Enneahydrate

BY SUSAN JAGNER AND EVERT LJUNGSTRÖM

*Department of Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology and University of Göteborg,  
S-412 96 Göteborg, Sweden*

(Received 16 March 1981; accepted 4 June 1981)

**Abstract.**  $K_5Na_5[*cis*-Co(CN)_4(SO_3)_2]_2 \cdot 9H_2O$ ,  $M_r = 1118.8$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.057$  (3),  $b = 9.253$  (3),  $c = 12.817$  (2) Å,  $\alpha = 104.01$  (2),  $\beta = 98.77$  (2),  $\gamma = 96.39$  (3)°,  $Z = 1$ ,  $D_m = 2.00$  (5),  $D_c = 2.05$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(Mo K\alpha) = 1.89$  mm<sup>-1</sup>. Least-squares refinement (3285 reflections, single-crystal X-ray diffractometer data) gave  $R = 0.044$  for 259 parameters. The configuration of ligands about Co is approximately octahedral with the sulphite groups *cis* and mean Co–S = 2.262 (1), S–O = 1.473 (2), Co–C = 1.891 (2) and C–N = 1.156 (2) Å. There is no evidence for a sulphite *trans* effect. Three of the K<sup>+</sup> ions and the O atom of one water molecule occupy their sites statistically and have been assigned occupancy 0.5.

**Introduction.** In connection with structural studies of transition-metal cyano complexes the mode of coordination of sulphite in the presence of cyanide and its effect on the metal  $\rightarrow \pi^*(CN)$  transfer is of interest. In  $Na_3[Fe(CN)_5SO_3] \cdot 10\frac{1}{2}H_2O$  (Jagner, Ljungström & Tullberg, 1980), in which  $-SO_3$  is bonded to Fe through S, the Fe–S and S–O distances suggested the presence of Fe–S  $d_\pi-d_\pi$  bonding. In order to investigate this point further, the crystal structures of some cyanosulphitocobaltates are being investigated, that of  $K_5Na_5[*cis*-Co(CN)_4(SO_3)_2]_2 \cdot 9H_2O$  being reported here.

Yellow plates of the title compound were prepared from  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ,  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  and KCN, according to the method of Siebert, Siebert & Thym (1971) for  $K_3Na_2[*cis*-Co(CN)_4(SO_3)_2] \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ . The present formulation of the compound is in accordance with its crystal structure. The K:Na:Co molar ratio, 2.6:2.5:1.0, was confirmed by atomic-absorption spectroscopy, using a Perkin–Elmer 403 spectrometer and a sample of single crystals picked out under the microscope. The error associated with the determination of these metals by atomic-absorption spectroscopy is of the order of  $\pm 2\%$ . The density was measured by flotation in  $CHCl_3/CHBr_3$ .

Intensities from a crystal,  $0.19 \times 0.18 \times 0.09$  mm, were measured at 168 K with a Syntex  $P2_1$  diffractometer, using graphite-monochromatized Mo  $K\alpha$  radiation and the  $\omega-2\theta$  scan technique, with a variable scan rate of 2–8° min<sup>-1</sup> in  $2\theta$ . Data were collected for  $\sin \theta/\lambda \leq 0.617$  Å<sup>-1</sup> with  $h \geq 0$ , 3842 reflections being measured. That the crystal was not subject to decay was verified by the periodical measurement of the intensities of two reflections. A 96-step profile was recorded for each reflection and the Lehmann & Larsen (1974) method was used to calculate the intensities (Lindqvist & Ljungström, 1979). Correction was made for Lorentz and polarization effects but not for absorption or extinction. Symmetry-related reflections were averaged