

STRUCTURE CRISTALLINE DE SUCRES INSATURÉS 1,5-ANHYDRO-3,4,6-TRI-*O*-BENZYL-2-DÉSOXY-*D*-arabino-HEX-1-ÉNITOL ET ÉTHYL-4,6-DI-*O*-ACÉTYL-2,3-DIDÉSOXY- α -*D*-érythro-HEX-2-ÉNOPYRANOSIDE

MICHELE CESARIO, JEAN GUILHEM

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette (France)

ET JEAN-CLAUDE MARTIN

Laboratoire de Chimie Organique 2, ERA 689 du CNRS, E S C I L, 43, boulevard du 11 11 1918, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 21 novembre 1977, accepté le 1er avril 1978)

ABSTRACT

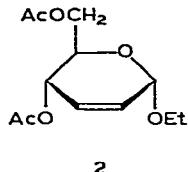
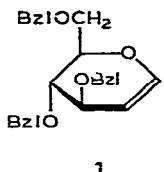
The conformations of the unsaturated sugars and orientations of the substituents of 1,5-anhydro-3,4,6-tri-*O*-benzyl-2-deoxy-*D*-arabino-hex-1-enitol (**1**) and ethyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -*D*-erythro-hex-2-enopyranoside (**2**) were solved by direct methods of X-ray analysis, refined to *R* values of 4.1% for **1** and 4.9% for **2**. The conformations are nearly half-chair, and relative arrangements of substituents are governed by a fully extended shape for both molecules. The orientation about C-5-C-6 is *gauche-gauche* for **1** and *gauche-trans* for **2**. The nearly planar arrangement of the C-1-C-2 bond and the anomeric substituent in **2** are in agreement with the "exo-anomeric effect".

SOMMAIRE

L'analyse de la structure cristalline des dérivés insaturés 1,5-anhydro-3,4,6-tri-*O*-benzyl-2-désoxy-*D*-arabino-hex-1-énitol (**1**) et éthyl 4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didésoxy- α -*D*-érythro-hex-2-énopyranoside (**2**) a été réalisée dans le but d'étudier la conformation des sucres hexopyranosyles insaturés et la disposition spatiale des substituants de ces sucres. Les structures ont été résolues par les méthodes directes et affinées jusqu'au facteur d'accord final *R* de 4.1% pour **1** et 4.9% pour **2**. La conformation des cycles est voisine d'une structure "demi-chaise" et la disposition dans l'espace des substituants est telle qu'ils occupent le volume maximum. La disposition autour de la liaison C-5-C-6 est *gauche-gauche* dans le cas de **1**, elle est *gauche-trans* dans le cas de **2**. La coplanéité de la liaison C-1-C-2 et des atomes du substituant anomérique de **2** est en accord avec l'effet "exo-anomère".

INTRODUCTION

L'importance des sucres insaturés et de leurs réactions d'addition est évidente



en synthèse osidique et peu d'exemples de dérivés pyranosiques simples insaturés^{1,2} ont été étudiés à l'état solide. Cette étude a été entreprise pour préciser la conformation des hex-1-éno- et hex-2-éno-pyranoses à l'état cristallin, tant en ce qui concerne le cycle insaturé lui-même que les substituants benzyle ou acétyle.

Le dérive **1** a été préparé par benzylation directe du 3,4,6-tri-*O*-acétyl-1,5-anhydro-2-désoxy-D-*arabino*-hex-1-énitol selon Boullanger *et al*³, et **2** par isomérisation de ce même composé en présence d'ethérate de bore et d'éthanol⁴.

RESOLUTION ET AFFINEMENT DES STRUCTURES

Les deux structures ont été résolues par les méthodes directes à l'aide du programme MULTAN⁵, avec certaines difficultés dans le cas de la structure de **1** à cause du nombre relativement restreint de données, provenant du petit volume du cristal utilisé. Les coordonnées et les paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène ont été affinés par la méthode des moindres carrés, en utilisant un programme différent pour chaque structure.

Dans le cas de **2**, l'affinement a été réalisé à l'aide d'une version locale de ORFLS⁶ (matrice complète) jusqu'au facteur d'accord final $R = \sum |F_{\text{O}}| - |F_{\text{c}}| / \sum |F_{\text{O}}|$ de 4,9 %. Les atomes d'hydrogène, localisés sur une série de Fourier différence, ont été introduits dans les calculs de facteurs de structure mais non affinés.

Dans le cas de **1**, compte tenu du petit nombre de données, nous avons affiné les groupes phényles en blocs rigides à l'aide du programme ORION⁷, avec C-C = 0,14 nm, C-H = 0,10 nm et des angles de 120°. Cette méthode permet de faire varier un nombre réduit de paramètres (six paramètres de position par groupe phényle). Les autres atomes ont été affinés individuellement. Tous les atomes d'hydrogène ont été introduits en position théorique mais non affinés. Le facteur d'accord final est de 4,1 %.

Les valeurs finales des paramètres sont données dans les Tableaux I, II, III et IV, les distances et angles interatomiques dans les Tableaux V, VI, VII et VIII, les angles de torsion dans les hétérocycles sur la Fig 1 (convention de signe de Klyne et Prelog). Les Figs 2 et 3 montrent la conformation des molécules⁸ et les Figs 4 et 5, la disposition spatiale de ces dernières.

DISCUSSION

La structure des cycles insaturés est sensiblement celle d'une "demi-chaise".

TABLEAU I

PARAMÈTRES ATOMIQUES DES ATOMES NON-HYDROGÈNE ($\times 10^4$) DE 1^a

Atoms	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	"B" ^b
O-5	585 (3)	7534 (0)	3368 (6)	25 (2)	575 (52)	84 (8)	-18 (10)	2 (3)	6 (16)	4,6
C-1	693 (6)	6950 (32)	4474 (9)	34 (4)	456 (69)	80 (11)	-7 (15)	17 (6)	39 (26)	4,6
C-2	1254 (5)	7607 (27)	5031 (9)	33 (4)	559 (71)	56 (11)	7 (14)	8 (6)	2 (23)	4,4
C-3	1873 (5)	8782 (26)	4496 (9)	25 (3)	389 (63)	58 (10)	2 (13)	-2 (5)	-32 (22)	3,6
C-4	1791 (5)	8690 (29)	3235 (8)	21 (3)	330 (69)	66 (9)	8 (14)	2 (4)	-4 (22)	3,3
C-5	1073 (5)	9478 (27)	2904 (8)	22 (3)	366 (65)	71 (10)	5 (13)	-3 (5)	-3 (21)	3,6
O-3	2455 (3)	7075 (21)	4801 (5)	28 (2)	393 (42)	61 (6)	14 (9)	-13 (5)	-14 (15)	3,8
C-31	2796 (5)	8010 (29)	5773 (8)	28 (3)	425 (72)	75 (10)	-3 (12)	-4 (4)	-14 (21)	4,1
C-32	3388 (0)	6109 (0)	6014 (0)	24 (3)	360 (74)	60 (11)	-26 (13)	-5 (5)	-7 (24)	3,5
C-33	3553 (0)	5405 (0)	7112 (0)	34 (4)	613 (80)	67 (11)	11 (16)	-5 (6)	-15 (24)	4,9
C-34	4105 (0)	3600 (0)	7344 (0)	43 (5)	738 (88)	81 (13)	-15 (18)	-15 (7)	39 (29)	6,0
C-35	4491 (0)	2500 (0)	6477 (0)	30 (4)	730 (89)	110 (11)	15 (16)	-13 (6)	44 (29)	5,9
C-36	4325 (0)	3204 (0)	5380 (0)	27 (4)	623 (84)	95 (13)	6 (15)	2 (6)	6 (25)	5,0
C-37	3773 (0)	5009 (0)	5148 (0)	30 (4)	485 (66)	69 (11)	-12 (14)	-3 (6)	25 (23)	4,3
O-4	2217 (3)	10673 (21)	2682 (6)	21 (2)	428 (38)	78 (6)	-5 (7)	-1 (3)	33 (13)	3,9
C-41	2919 (6)	10222 (28)	2823 (9)	29 (5)	518 (71)	93 (11)	-21 (14)	-5 (6)	25 (23)	4,8
C-42	3318 (0)	11928 (0)	2026 (0)	27 (4)	490 (69)	66 (10)	-13 (15)	3 (5)	-40 (27)	4,1
C-43	4027 (0)	11812 (0)	2139 (0)	27 (4)	710 (77)	85 (12)	13 (15)	3 (5)	-10 (30)	5,1
C-44	4438 (0)	13396 (0)	1427 (0)	26 (5)	1004 (99)	105 (13)	-29 (20)	8 (7)	-80 (31)	6,3
C-45	4139 (0)	15096 (0)	602 (0)	44 (5)	878 (115)	95 (15)	-72 (22)	26 (7)	-36 (36)	6,7
C-46	3430 (0)	15212 (0)	488 (0)	47 (5)	859 (98)	97 (13)	-25 (20)	16 (7)	52 (30)	6,8
C-47	3020 (0)	13628 (0)	1200 (0)	29 (5)	644 (80)	79 (10)	-25 (17)	4 (6)	6 (26)	4,9
C-6	931 (5)	9614 (27)	1682 (9)	30 (4)	317 (58)	76 (11)	29 (13)	-9 (5)	-3 (22)	3,9
O-6	1121 (3)	6991 (22)	1179 (1)	39 (2)	335 (42)	59 (6)	15 (9)	-13 (3)	-9 (15)	4,2
C-61	866 (5)	6757 (27)	70 (8)	38 (4)	340 (63)	79 (8)	2 (14)	-8 (5)	-4 (21)	4,5
C-62	1172 (0)	8777 (0)	-735 (0)	34 (4)	249 (59)	55 (10)	15 (13)	-2 (5)	-16 (20)	3,5
C-63	1861 (0)	9490 (0)	-638 (0)	28 (4)	536 (79)	97 (12)	26 (14)	-9 (6)	15 (26)	4,9
C-64	2158 (0)	11298 (0)	-1419 (0)	23 (4)	731 (87)	117 (12)	-11 (16)	7 (6)	-13 (29)	5,6
C-65	1764 (0)	12392 (0)	-2296 (0)	41 (5)	592 (87)	74 (13)	-8 (18)	11 (7)	4 (29)	5,2
C-66	1075 (0)	11678 (0)	-2392 (0)	37 (5)	567 (70)	60 (10)	4 (16)	-3 (6)	0 (25)	4,7
C-67	779 (0)	9871 (0)	-1612 (0)	30 (4)	411 (67)	63 (9)	1 (14)	-1 (5)	-34 (21)	4,0

^aLes facteurs d'agitation thermique sont de la forme $T = \exp [-(\beta_{11}/2 + \beta_{22}/2 + \beta_{33}/2 + 2\beta_{12}\mu_1 + 2\beta_{13}\mu_2 + 2\beta_{23}\mu_3)]$. Les écarts type sont indiqués entre parenthèses. ^b"B" représente le facteur d'agitation thermique isotope équivalent.

TABLEAU II

PARAMETRES ATOMIQUES DES ATOMES D'HYDROGÈNE ($\times 10^3$) DE 1^a

<i>Atomes</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	" <i>B</i> "
H-1	33	606	490	4,6
H-22	121	730	585	4,3
H-23	194	1088	474	3,6
H-24	189	679	297	3,2
H-25	98	1149	321	3,6
H-A31	295	1010	565	4,0
H-B31	247	806	640	4,0
H-33	328	619	773	4,8
H-34	422	310	813	5,8
H-35	488	121	664	5,8
H-36	460	242	476	5,0
H-37	365	551	436	4,2
H-A41	305	1082	360	4,8
H-B41	301	821	270	4,8
H-43	424	1060	273	5,1
H-44	495	1331	151	6,4
H-45	443	1623	9	6,8
H-46	322	1643	-10	6,7
H-47	251	1371	112	4,9
H-A56	43	1000	154	3,9
H-B56	119	1126	134	3,9
H-A61	96	484	-18	4,5
P-61	36	716	10	4,5
H-63	214	871	-1	5,0
H-64	265	1181	-135	5,6
H-65	198	1368	-285	5,3
H-66	79	1246	-302	4,6
H-67	28	936	-168	4,0

^aVoir renvois au bas du Tableau I

TABLEAU III
PARAMÈTRES ATOMIQUES DES ATOMES NON HYDROGÉNÉS ($\times 10^4$) DU 2^a

Atoms	α	γ	ν	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	"B"
O-5	5046 (4)	158 (1)	10443 (1)	310 (7)	40 (1)	34 (1)	0 (2)	-17 (2)	-1 (1)	3,6	
C-1	6181 (6)	892 (2)	10851 (2)	334 (11)	47 (1)	36 (1)	17 (4)	-13 (3)	-3 (1)	4,0	
O-1	4460 (5)	1367 (1)	11327 (1)	460 (9)	44 (1)	35 (1)	0 (3)	5 (2)	-3 (1)	4,3	
C-11	3394 (8)	844 (2)	11955 (2)	597 (18)	62 (2)	39 (1)	2 (6)	27 (4)	11 (1)	5,6	
C-12	1592 (9)	1417 (3)	12406 (2)	604 (19)	76 (2)	37 (1)	-5 (6)	29 (5)	-4 (2)	5,9	
C-2	7310 (6)	1550 (2)	10278 (2)	289 (11)	50 (2)	47 (1)	-14 (4)	3 (3)	-2 (1)	4,3	
C-3	6881 (6)	1523 (2)	9503 (2)	294 (10)	51 (2)	44 (1)	5 (4)	20 (3)	3 (1)	4,3	
C-4	5131 (5)	847 (2)	9152 (2)	266 (9)	54 (2)	35 (1)	24 (4)	3 (3)	5 (1)	3,9	
O-4	3466 (4)	1282 (2)	8586 (1)	348 (8)	69 (1)	35 (1)	47 (3)	2 (2)	11 (1)	4,7	
C-41	4028 (6)	1249 (2)	7807 (2)	312 (11)	56 (2)	35 (1)	-23 (4)	-12 (3)	6 (1)	4,1	
O-42	5892 (5)	894 (2)	7560 (1)	446 (11)	107 (2)	41 (1)	33 (5)	16 (3)	3 (1)	6,4	
C-42	2089 (8)	1704 (3)	7306 (3)	436 (15)	83 (2)	60 (2)	-23 (6)	-42 (5)	25 (2)	6,3	
C-5	3485 (6)	439 (2)	9794 (2)	266 (10)	46 (1)	31 (1)	1 (3)	-2 (3)	0 (1)	3,5	
C-6	2126 (6)	-378 (2)	9489 (2)	355 (12)	63 (2)	29 (1)	-14 (4)	8 (3)	-3 (1)	4,3	
O-6	680 (4)	-752 (1)	10135 (1)	317 (8)	60 (1)	33 (1)	-35 (3)	-5 (2)	-2 (1)	4,2	
C-61	-1216 (6)	-1304 (2)	9918 (2)	303 (11)	43 (1)	38 (1)	10 (4)	-9 (3)	-6 (1)	3,8	
O-62	-1799 (5)	-1426 (2)	9240 (1)	437 (10)	72 (1)	40 (1)	-26 (4)	-13 (3)	-12 (1)	5,3	
C-62	-2334 (8)	-1739 (2)	10636 (2)	461 (15)	57 (2)	43 (1)	-28 (4)	4 (4)	3 (1)	5,0	

^aVoir renvois au bas du Tableau I

TABLEAU IV

PARAMETRES ATOMIQUES DES ATOMES D'HYDROGÈNE ($\times 10^3$) DE 2^a

Atomes	x	y	z	"B"
H-1	731	62	1118	5,3
H-A11	252	26	1171	7,5
H-B11	466	61	1236	8,2
H-A12	56	170	1198	8,6
H-B12	76	103	1289	11,8
H-C12	257	187	1269	12,5
H-2	821	201	1052	5,9
H-3	751	191	911	7,4
H-4	595	36	878	5,4
H-A42	252	149	673	11,4
H-B42	239	224	717	10,8
H-C42	47	141	737	10,0
H-5	227	89	1002	4,3
H-A6	108	-18	903	4,0
H-B6	326	-85	927	6,5
H-A62	-199	-143	1118	7,6
H-B62	-136	-227	1077	7,5
H-C62	-383	-197	1049	11,0

^aVoir renvoi au bas du Tableau I

TABLEAU V

LONGUEUR DE LIAISON DES ATOMES NON-HYDROGÈNE POUR 1 (NM)^a

O-5-C-1	0,137(1)	O-3-C-31	0,141(1)
O-5-C-5	0,144(1)	O-31-C-32	0,149(1)
C-1-C-2	0,132(2)	O-4-C-41	0,140(1)
C-2-C-3	0,149(2)	O-41-C-42	0,148(1)
C-3-C-4	0,153(1)	C-6-O-6	0,143(2)
C-3-O-3	0,144(1)	O-6-C-61	0,142(1)
C-4-C-5	0,151(1)	C-61-C-62	0,149(1)
C-4-O-4	0,142(1)		

^aLes écarts-type sont indiquées entre parenthèses

TABLEAU VI

ANGLES DE LIAISON DES ATOMES NON-HYDROGÈNE POUR 1 (°)^a

C-1-O-5-C-5	114,2 (8)	O-5-C-5-C-6	107,1 (8)
O-5-C-1-C-2	124,2 (11)	C-4-C-5-C-6	115,5 (9)
C-1-C-2-C-3	123,2 (11)	C-3-O-3-C-31	113,8 (8)
C-2-C-3-C-4	110,2 (9)	O-3-C-31-C-32	109,5 (8)
C-2-C-3-O-3	109,5 (9)	C-4-O-4-C-41	115,4 (8)
C-4-C-3-O-3	108,0 (9)	O-4-C-41-C-42	111,6 (8)
C-3-C-4-C-5	110,0 (9)	C-5-C-6-O-6	109,6 (9)
C-3-C-4-O-4	113,2 (9)	C-6-O-6-C-61	112,1 (8)
C-5-C-4-O-4	105,7 (9)	O-6-C-61-C-62	115,2 (8)
O-5-C-5-C-4	111,5 (9)		

^aVoir renvoi au bas du Tableau V

TABLEAU VII

LONGUEUR DE LIAISON DES ATOMES NON-HYDROGÈNE POUR 2 (NM)^a

O-5-C-1	0,1420 (4)	C-4-C-5	0,1513 (4)
O-5-C-5	0,1431 (3)	O-4-C-41	0,1332 (4)
C-1-O-1	0,1407 (4)	C-41-O-42	0,1204 (4)
C-2-O-2	0,1493 (5)	C-41-C-42	0,1495 (5)
O-1-C-11	0,1422 (4)	C-5-C-6	0,1503 (4)
C-11-C-12	0,1491 (6)	C-6-O-6	0,1438 (4)
C-2-C-3	0,1311 (5)	C-6-C-61	0,1356 (4)
C-3-C-4	0,1494 (4)	C-61-O-62	0,1185 (4)
C-4-O-4	0,1450 (4)	C-61-C-62	0,1485 (5)

^aVoir renvoi au bas du Tableau V

TABLEAU VIII

ANGLES DE LIAISON DES ATOMES NON-HYDROGÈNE POUR 2 (°)

C-1-O-5-C-5	112,9 (2)	C-5-C-6-O-6	108,7 (3)
O-5-C-1-O-1	111,8 (2)	C-6-O-6-C-61	116,0 (2)
O-5-C-1-C-2	111,8 (3)	O-6-C-61-O-62	123,0 (3)
O-1-C-1-C-2	107,4 (3)	O-6-C-61-C-62	110,6 (3)
C-1-O-1-C-11	113,9 (3)	O-62-C-61-C-62	126,3 (3)
O-1-C-11-C-12	108,7 (3)	O-4-C-41-O-42	122,5 (3)
C-1-C-2-C-3	122,4 (3)	O-4-C-41-C-42	111,6 (3)
C-2-C-3-C-4	121,1 (3)	O-42-C-41-C-42	125,8 (3)
C-3-C-4-O-4	110,1 (2)	O-5-C-5-C-4	107,9 (2)
C-3-C-4-C-5	111,1 (3)	O-5-C-5-C-6	107,8 (2)
O-4-C-4-C-5	106,0 (2)	C-4-C-5-C-6	111,5 (3)
C-4-O-4-C-41	118,4 (2)		

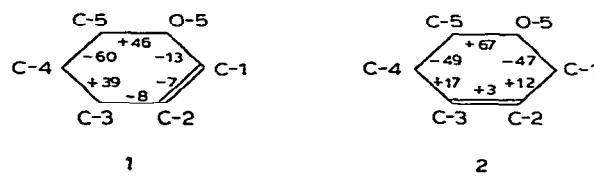
^aVoir renvoi au bas du Tableau V

Fig. 1 Angles de torsion (°) dans les cycles pyranosiques de 1 et 2

Les écarts observés par rapport au plan moyen déterminé par la liaison éthylénique et les deux atomes adjacents sont indiqués dans le Tableau IX

Dans le cas du dérivé 2,3-insaturé 2, la structure demi-chaise est peu déformée. L'influence des substituants sur cette structure est cependant importante puisqu'il a été noté récemment¹, pour l'éthyl-6-*O*-benzyl-2,3,4-tridésoxy-4-iodo- α -D-hex-2-éno-pyranoside, une structure où C-5 et O-5 sont respectivement à -60 pm et 16 pm du plan moyen correspondant.

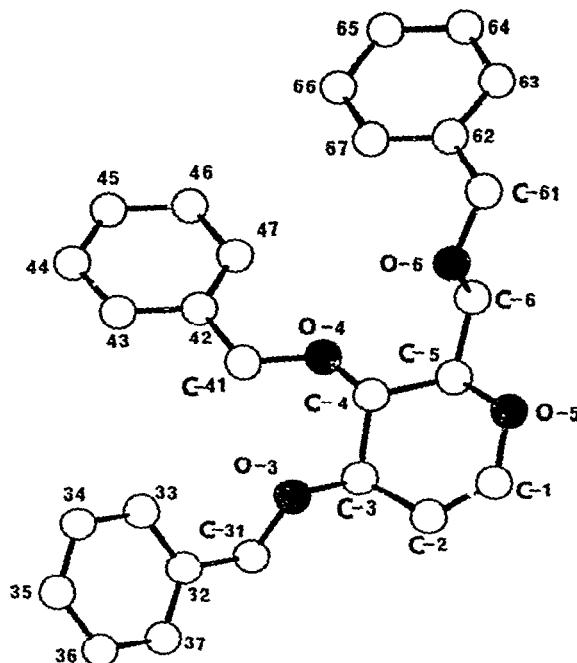


Fig. 2 Vue perspective de 1

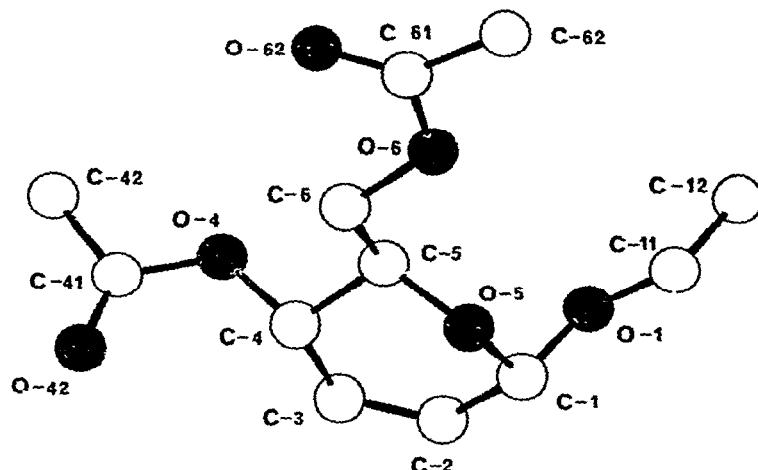


Fig. 3 Vue perspective de 2

La disposition dans l'espace des substituants correspond à l'occupation du volume maximum. Dans le cas du dérivé benzyle, la liaison O-C benzylque est sensiblement antiparallèle à la liaison C-C du cycle pyranose. La déformation est cependant importante pour le substituant porté par le carbone allylique C-3 (Tableau X). Dans le cas du dérivé acétylé 2, les atomes d'oxygène du groupement carbonyle et le carbone porteur du substituant sont éclipsés (Tableau XI). Cependant on peut

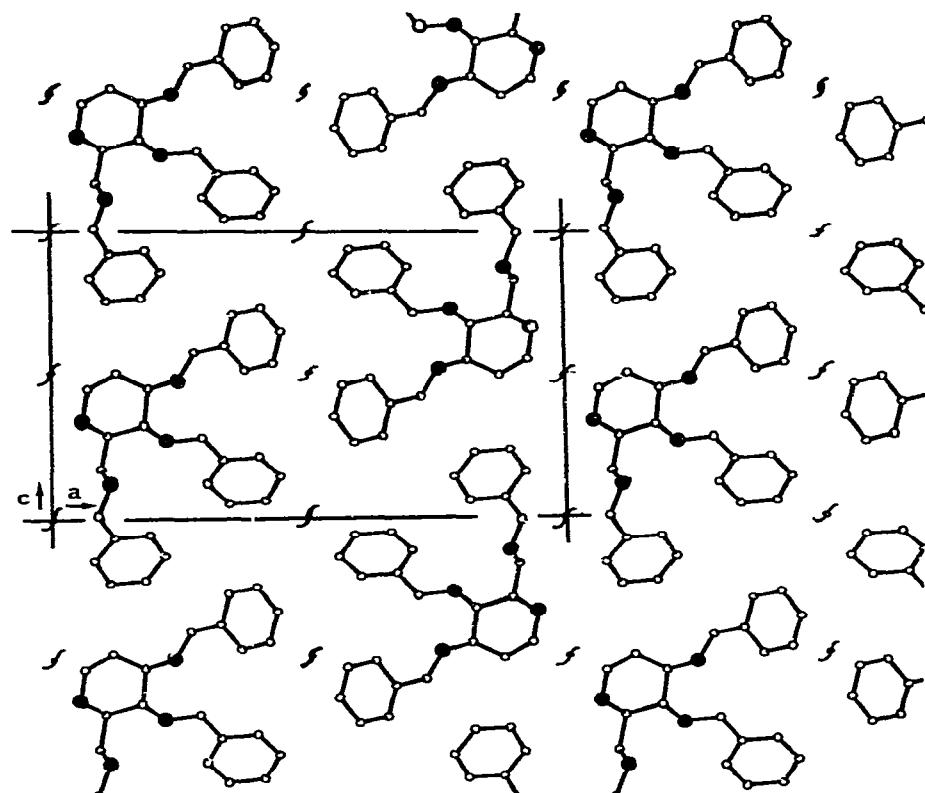


Fig. 4. Empilement moléculaire de 1 Projection parallèle à l'axe b

TABLEAU IX

DISTANCES (pm) PAR RAPPORT AU PLAN MOYEN DES ATOMES MARQUES^a DANS 1 ET 2

Composé	O-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
1	0*	3*	-3*	1*	32	-40	-23
2	31	1*	1*	-1*	-1*	-45	-18

^aPar une asterisque

TABLEAU X

ANGLES ENTRE ATOMES DE CARBONE ET D'OXYGÈNE DES GROUPEMENTS SUBSTITUANTS DE 1 ET 2

Composé	Angles dièdres	Valeurs observées (°)
1	C-4-C-3-O-3-C-31 C-5-C-4-O-4-C-41 C-5-C-6-O-6-C-61	149,85 176,36 167,51
2	C-5-C-4-O-4-C-41 C-5-C-6-O-6-C-61	142,88 160,26

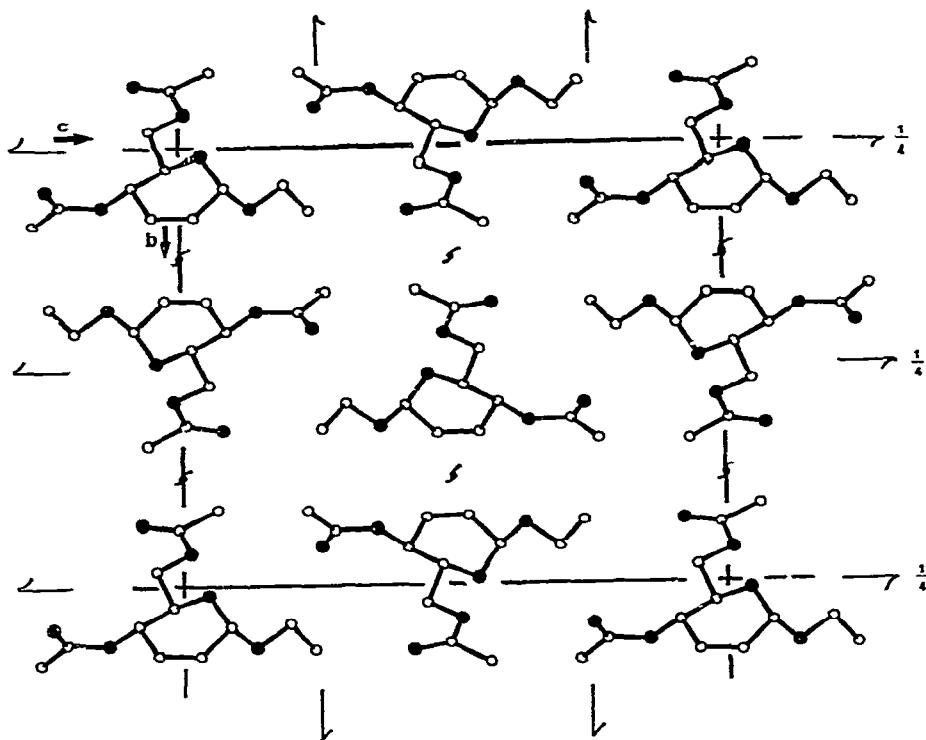
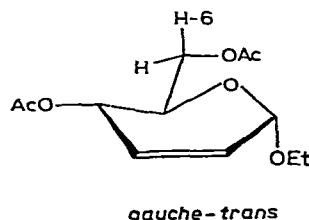
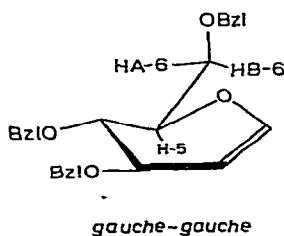


Fig. 5 Empilement moléculaire de 2 Projection parallèle à l'axe b

TABLEAU XI

ANGLES ENTRE ATOMES DE CARBONE ET D'OXYGÈNE DU GROUPE CARBONYLE DES GROUPEMENTS ACÉTYLES DE 2

Angle dièdre	Valeurs observées (°)
C-4-O-4-C-41-O-42	— 2,05
C-6-O-6-C-61-O-62	— 5,60
HA-6-C-6-O-6-C-61	41,82
HB-6-C-6-O-6-C-61	— 75,38



1

2

Schéma 1

TABLEAU XII

ANGLES DIÈDRES AUTOUR DE LA LIAISON C-5-C-6 DE **1** ET **2**

Compose	Angles dièdres	Valeurs observées (°)
1	O-6-C-6-C-5-O-5	— 70
	O-6-C-6-C-5-C-4	54
2	O-6-C-6-C-5-O-5	59
	O-6-C-6-C-5-C-4	— 118

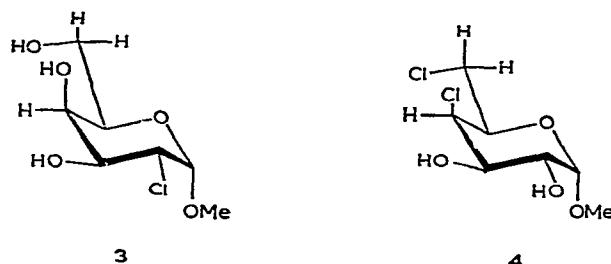


Schéma 2

noter que la structure est sensiblement décalée, bien que le groupe acétyle substituant C-6 ne soit pas rigoureusement bissecteur du plan des deux liaisons C-6-HA-6 et C-6-HB-6 et que les distances HA-6-O-62 (0,243 nm) et HB-6-O-62 (0,285 nm) soient notablement différentes

La conformation autour de la liaison C-5-C-6 est particulièrement intéressante elle est de type *gauche-gauche* légèrement déformée pour **1**, alors qu'elle est de type *gauche-trans* pour **2** (voir Schéma 1) Les valeurs correspondantes des angles dièdres sont données dans le Tableau XII Cette différence de conformation entre les deux structures **1** et **2** à l'état solide n'est "a priori" pas explicable par des considérations stériques ou électroniques Dans le cas des dérivés de type *galacto*^{9,10} méthyl-2-chloro-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (**3**) et méthyl-4,6-dichloro-4,6-didésoxy- α -D-galactopyranoside (**4**) où les contraintes stériques pour la rotation autour de C-5-C-6 sont minimales, les structures de type *trans-gauche* correspondent au minimum d'interactions dipolaires entre les liaisons C-5-O-5 et C-6 substituant (voir Schéma 2) En série *gluco* interviennent à la fois l'encombrement stérique du substituant porté par C-4 et la polarité de la liaison C-4-O-4 D'autres exemples récents de la littérature¹ confirment cependant dans le cas d'un substituant benzoate sur C-6 une disposition *gauche-trans* Si l'on observe les paramètres τ m n de **1** en solution (benzène- d_6), les valeurs des déplacements chimiques pour HA-6 et HB-6 δ 3,78 et δ 3,73 et des couplages $J_{5,6A}$ 4 Hz, $J_{5,6B}$ 2 Hz semblent bien indiquer un équilibre entre divers rotamères Les déplacements chimiques de HA-6 et HB-6 de **2** sont également très voisins, mais les constantes de couplage avec H-5 ne peuvent être déterminées avec précision

TABLEAU XIII

ANGLES ENTRE GROUPEMENT ETHOXYLE ET CYCLOPYRANOSIQUE DE **2**

<i>Angles dièdres</i>	<i>Valeurs observées (°)</i>
C-11-O-1-C-1-C-2	— 174,49
C-11-O-1-C-1-O-5	62,57
C-1-O-1-C-11-C-12	— 179,26

TABLEAU XIV

DONNÉES CRISTALLINES DE **1** ET **2**

	1	2
Formule brute	$C_{27}H_{28}O_4$	$C_{12}H_{18}O_6$
Masse moléculaire	416	258
Système cristallin	monoclinique	orthorhombique
Groupe spatial	$P2_1$	$P2_12_12_1$
Dimensions de la maille		
<i>a</i>	1,9635(3) nm	0,5373(1) nm
<i>b</i>	0,4696(2) nm	1,4827(2) nm
<i>c</i>	1,2056(2) nm	1,6642(4) nm
β	90,86(5)°	
Volume de la maille (nm ³)	1,111	1,326
<i>Z</i>	2	4
Densité calculée (D_x g \times cm ⁻³)	1,24	1,29

La conformation du groupe éthoxyle du carbone anomère C-1 de **2** est en accord avec les résultats généralement observés en série pyranosique saturée¹¹ et correspond à l'“effet exo-anomère”¹², c'est-à-dire à une orientation antiparallèle de la liaison C-1-C-2 et de la liaison O-1-C-11. Cette disposition zig-zag sensiblement plane des atomes C-2-C-1-O-1-C-11 et -C-12 correspond à la conformation d'énergie minimum (Table XIII).

L'ensemble des paramètres ainsi déterminés permet de confirmer la structure d'un cycle pyranosique insaturé à double liaison vinylique ou allylique. Il a été montré également l'absence d'interactions intramoléculaires entre les substituants et la double liaison ainsi que la grande accessibilité de la liaison éthylénique. Enfin, les empilements moléculaires de **1** et **2** sont représentés sur les Figs. 4 et 5. Dans les deux structures aucune interaction autre que des contacts de Van der Waals n'est mise en évidence. Dans le cas de **1**, on n'observe pas de contacts inférieurs à 0,39 nm. Pour **2**, les distances les plus courtes relevées sont

O-5 (x,y,z) O-6 (1 + x,y,z) 0,3353(3) nm

O-5 (x,y,z) O-62(1 + x,y,z) 0,3521(3) nm

TABLEAU XV

CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES DE **1** ET **2**

	Composé	
	1	2
Vitesse de balayage (°/s)	0,24	0,05
Largeur de balayage (°)	1,2	3,0
Nombre de balayages	1-10	1
Temps de mesure du fond continu (s)	2×10	2×30
Nombre de réflexions mesurées	2924	1429
Nombre de réflexions indépendantes d'intensité significative [$I > 3\sigma(I)$]	1102	1242

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériel et méthodes. — Les cristaux de **1** et **2** ont été obtenus par évaporation lente de solutions dans l'éthanol. Les cristaux de **1** étant maclés, il a été nécessaire d'en couper un fragment d'environ $0,02 \times 0,03 \times 0,07 \text{ mm}^3$. Le cristal du composé **2** qui a été utilisé avait les dimensions $0,4 \times 0,7 \times 0,8 \text{ mm}^3$. Les données cristallines sont rapportées dans le Tableau XIV.

L'enregistrement des intensités a été effectué selon la technique de balayage $\omega/2\theta$, jusqu'à $\theta = 68^\circ$, avec un diffractomètre à quatre cercles PW1100, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre et un monochromateur au graphite. Les principales conditions d'enregistrement figurent dans le Tableau XV. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de la polarisation, aucune correction d'absorption ou d'extinction n'a été effectuée.

REMERCIEMENTS

Ce travail a bénéficié de l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique et a été effectué dans les laboratoires de cristallochimie de l'Institut de chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette et de l'E R A 689 (E S C I L -Lyon) dirigés respectivement par Madame C Pascard et Monsieur G Descotes que nous tenons à remercier ici.

REFERENCES

- 1 R STOCHUYZEN ET CHUNG-CHIENG, *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, (1976) 481-483
- 2 B KOJIĆ-PRODIĆ, V ROGIC ET Z RUZIC-TOROŠ, *Acta Crystallogr, Sect B*, 32 (1976) 1833-1838, V ROGIC, B KOJIĆ-PRODIĆ ET Z RUZIC-TOROŠ, *Izv Jugoslav Cent Kristalograf, Ser A*, 11 (1976) 168, B KOJIĆ-PRODIĆ ET N PRAVDIĆ, *Eur Crystallogr. Meet*, 4B (1977) 11, 29
- 3 P BOULLANGER, J. C MARTIN ET G DESCOTES, *J Heterocycl Chem*, 12 (1975) 91-93
- 4 R J FERRIER ET M PRASAD, *J Chem Soc C*, (1969) 570-575
- 5 G GERMAIN, P MAIN ET M M WOOLFSON, *Acta Crystallogr, Sect A*, 27 (1971) 368

- 6 N. R. BUSING, K. O. MARTIN ET H. A. LEVY, *ORFLS, Report ORNL-TM-305*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A., 1962
- 7 D. ANDRÉ, R. FOURME ET M. RENAUD, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 27 (1971) 2371-2380
- 8 C. K. JOHNSON, *ORTEP, Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A., 1965
- 9 R. HODGE ET J. TROTTER, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2165-2169
- 10 R. HODGE ET J. TROTTER, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2170-2174
- 11 G. A. JEFFREY, J. A. POPE ET L. RADOM, *Carbohydr. Res.*, 25 (1972) 117-131
- 12 R. U. LEMIEUX ET S. KOTO, *Tetrahedron*, 30 (1974) 1933-1944