

STRUCTURE CRISTALLINE DU MÉTHYL-3-*O*- α -D-GLUCOPYRANOSYL- α -D-GLUCOPYRANOSIDE (MÉTHYL- α -NIGÉROSIDE)*

ALAIN NEUMAN, DANIELLE AVENEL, FLORENCE ARÈNE, HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD†,

Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, U.E.R. Santé, Médecine et Biologie Humaine, 74, rue Marcel Cachin, 93000 Bobigny (France)

JEAN-RENÉ POUIGNY ET PIERRE SINAÏ

Laboratoire de Biochimie Structurale, E.R.A. 739, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans (France)

(Reçu le 9 mars 1979; accepté sous forme modifiée, le 6 juillet 1979)

ABSTRACT

The crystal structure of methyl 3-*O*- α -D-glucopyranosyl- α -D-glucopyranoside (methyl α -nigeroside) was studied by X-ray crystallography. The crystal data are *a* 6.591 (2), *b* 13.243 (4), and *c* 9.446 (2) Å, β 108.0° (1), space group P2₁, *Z* 2. The structure, solved by direct methods, was refined to an *R* final value of 0.04. A hydrogen bond links the two D-glucopyranose rings of the same molecule. The orientation at C-1'-O-3-C-3 has been compared with that of disaccharides having an α -D-(1→x)-linkage. The valence angle C-1'-O-C-x varies to some extent in relation with the steric interaction of the bridge O-3. The glycosidic torsion angles are both influenced by the exoanomeric effect and the existence of an intramolecular hydrogen bond between the two rings. The latter disturbs the exoanomeric effect and modifies the torsion and pseudotorsion angles.

SOMMAIRE

La structure cristalline du méthyl-3-*O*- α -D-glucopyranosyl- α -D-glucopyranoside (méthyl- α -nigéroside) a été étudiée par rayons X. Les données cristallines sont *a* 6,591 (2), *b* 13,243 (4) et *c* 9,446 (2) Å, β 108,0° (1), groupe spatial P2₁, *Z* 2. La structure résolue par méthodes directes a été affinée jusqu'à une valeur finale de *R* de 0.04. Une liaison hydrogène relie les deux cycles pyraniques de la même molécule. L'orientation de C-1'-O-3-C-3 a été comparée à celle d'autres disaccharides ayant une jonction α -D-(1→x). L'angle de valence C-1'-O-C-x varie légèrement en fonction de l'encombrement stérique du substituant de l'atome d'oxygène pontal O-3. Les angles de torsion autour de la liaison osidique sont influencés par l'effet exoano-

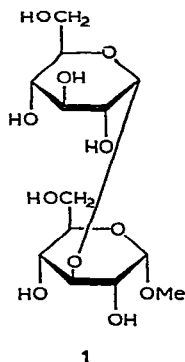
*Une communication préliminaire a été présentée (VIIIème Journées sur la Chimie et la Biochimie des Glucides à Chamerolles, France; décembre 1978).

†À laquelle doit être adressée la correspondance concernant cet article.

mérique et l'existence d'une liaison hydrogène entre les deux cycles. Celle-ci perturbe l'effet exoanomérique et modifie les angles de torsion et de pseudo-torsion.

INTRODUCTION

Le nigérose (3-*O*- α -D-glucopyranosyl-D-glucose) intervient comme unité dans de nombreux polysaccharides naturels et est également rencontré à l'état libre¹. Il se présente à l'état amorphe et est habituellement caractérisé par son β -peracétate cristallin, dont une synthèse assez efficace a été récemment décrite². Par emploi de la méthode à l'imidate, Sinay *et al.*^{3,4} ont pu obtenir le méthyl-3-*O*- α -D-glucopyranosyl- α -D-glucopyranoside (méthyl- α -nigéroside, 1) à l'état cristallin avec un excellent rendement. L'étude de ce composé complète celle que poursuit notre laboratoire sur la conformation des oligosides à liaisons osidiques de type α -D-(1 \rightarrow x). En effet, parmi tous les oligosaccharides dont la détermination structurale a été publiée, aucun ne présente de liaison α -D-(1 \rightarrow 3).



RÉSULTATS ET DISCUSSION

Distances interatomiques et angles de valence (Figs. 1 et 2). — Pour les deux cycles, la moyenne des longueurs des distances C-C et C-O non concernées par l'effet anomérique est respectivement de 1,524 Å et 1,424 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec les moyennes que nous avons calculées à partir de 57 composés (1,522 Å et 1,426 Å) à propos de la structure du sophorose⁵. Les distances entre atomes de carbone et d'hydrogène d'une part, d'oxygène et d'hydrogène d'autre part, ont pour valeurs moyennes respectives 0,96 Å et 0,85 Å et sont comparables à celles rapportées dans une étude aux neutrons⁶. La moyenne des angles intracycliques de sommet C est de 109,4° pour le cycle I et de 110,3° pour le cycle II. L'écart angulaire de 9,3° entre les angles C-4-C-5-C-6 et O-5-C-5-C-6, et de 4,4° entre C-4'-C-5'-C-6' et O-5'-C-5'-C-6' éloigne les substituants portés par C-4 et C-5 d'une part, et C-4' et C-5' d'autre part. Ceci se rencontre pour tous les oligosaccharides. Les moyennes des angles C-C-H et C-O-H sont respectivement de 109° et 108°.

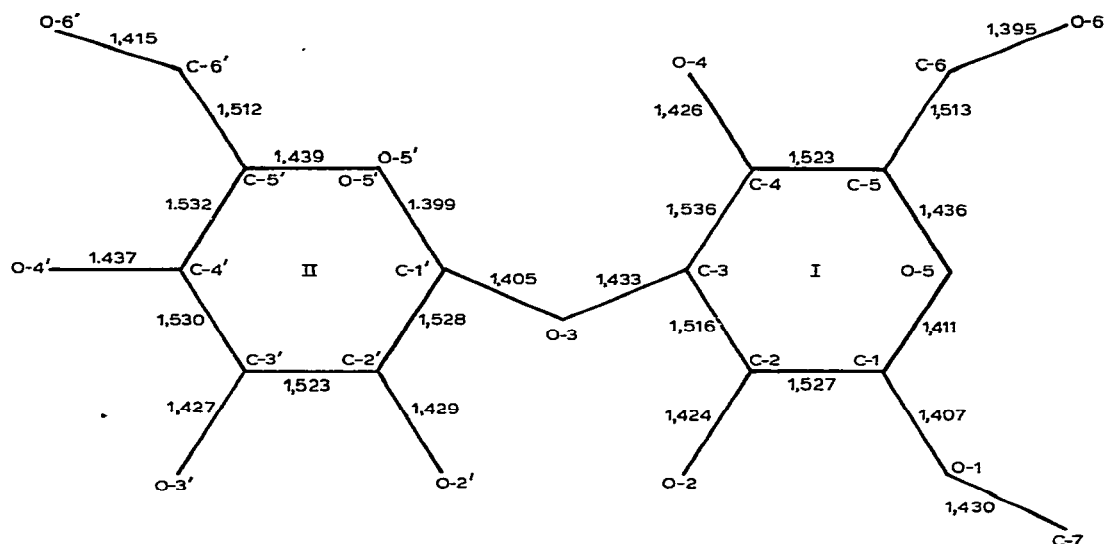


Fig. 1. Distances interatomiques de 1. Écart-type moyen: 0,004 Å.

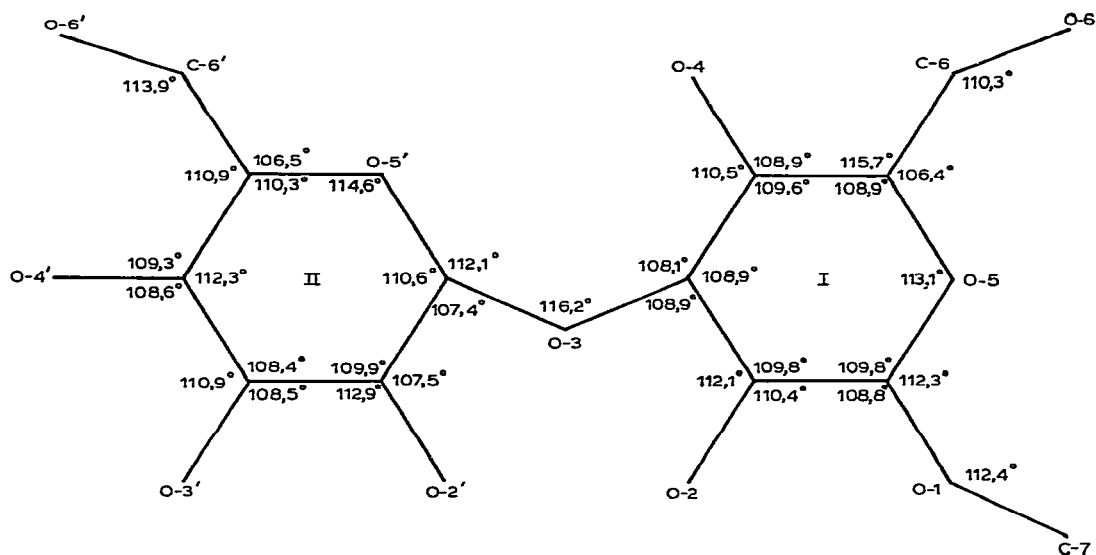


Fig. 2. Angles de valence de 1. Écart-type moyen: 0,2°.

Les distances interatomiques C-O et angles de valence concernés par "l'effet anomérique" sont conformes aux résultats obtenus pour tous les α -pyranoses⁵: C-5-O-5 et C-5'-O-5' sont plus longues que la valeur moyenne des liaisons C-O extracycliques mentionnée plus haut; par contre, C-1-O-1, C-1-O-5, C-1'-O-1' et C-1'-O-5' sont plus courtes que cette valeur moyenne. Les angles de sommet O-5 et O-5' (respectivement 113,1° et 114,6°) prennent une valeur intermédiaire entre

TABLEAU I

RÉSEAU DE LIAISONS HYDROGÈNE AUQUEL PARTICIPE CHAQUE MOLÉCULE DE I^a

Molécule de base	Molécule transformée	Opération de symétrie	Distances (Å)		Angle O-H...O (degrés)
			d(O...O)	d(H...O)	
O-2-H(O-2)	O-4	(x - 1, y, z)	2,776 (4)	1,85 (4)	0,95 (4)
O-2	H(O-4')-O-4'	(1 - x, 1/2 + y, - z)			164 (3)
O-4-H(O-4)	O-2'	(x, y, z)	2,837 (3)	2,01 (4)	0,85 (4)
O-4	H(O-2)-O-2	(x + 1, y, z)			165 (3)
O-6-H(O-6')	O-3'	(2 - x, 1/2 + y, - z - 1)	2,951 (6)	2,14 (6)	0,86 (4)
O-6	H(O-6')-O-6'	(x, y, z - 1)			157 (3)
O-2'-H(O-2)	O-4'	(1 + x, y, z)	2,767 (7)	1,91 (3)	0,88 (4)
O-2'	H(O-4)-O-4	(x, y, z)			162 (4)
O-3'-H(O-3')	O-6'	(1 - x, y - 1/2, - z)	2,809 (4)	2,00 (4)	0,83 (4)
O-3'	H(O-6)-O-6	(2 - x, y - 1/2, - z - 1)			166 (4)
O-4'-H(O-4')	O-2	(1 - x, y - 1/2, - z)	2,762 (3)	1,99 (4)	0,77 (4)
O-4'	H(O-2')-O-2'	(x - 1, y, z)			174 (4)
O-6'-H(O-6')	O-6	(x, y, z + 1)	2,801 (7)	2,01 (4)	0,80 (4)
O-6'	H(O-3')-O-3'	(1 - x, 1/2 + y, - z)			165 (5)

^aPour la molécule de base, les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau II. Cette molécule est représentée en gros traits sur la Fig. 2. Pour la molécule transformée, les coordonnées atomiques sont obtenues à partir de celles du Tableau II par l'opération de symétrie indiquée dans la troisième colonne.

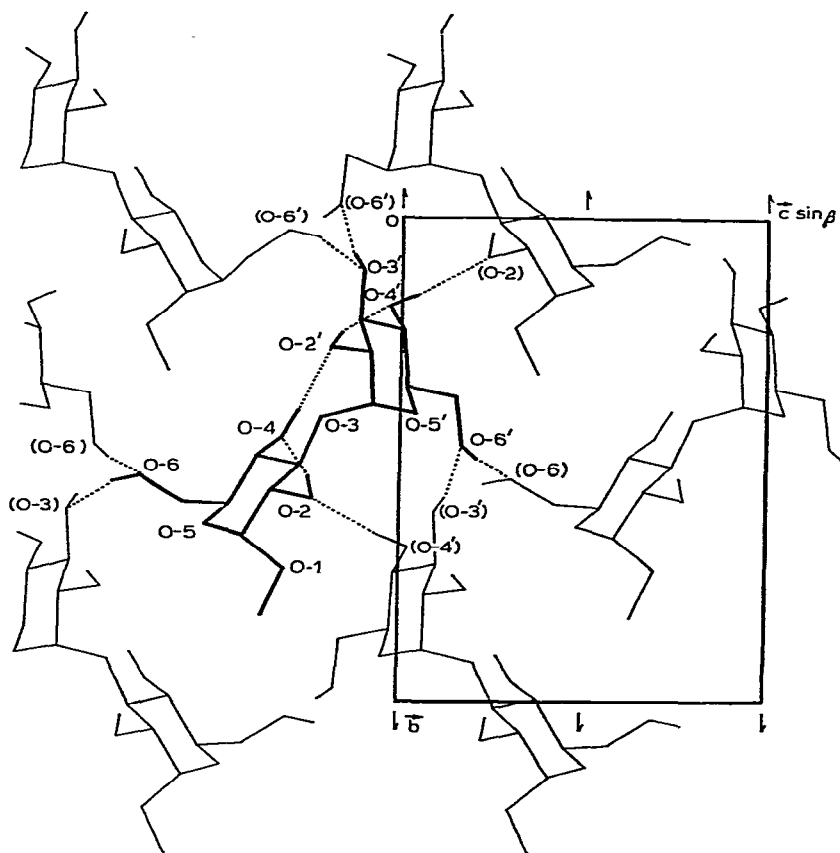


Fig. 3. Projection de la structure de 2 suivant l'axe \vec{a} sur un plan perpendiculaire à cet axe. Les seuls atomes d'hydrogène représentés sont ceux portés par les atomes d'oxygène. Les atomes de la molécule représentée en gros traits, ont pour coordonnées les valeurs données dans le Tableau II.

celles des états d'hybridation sp^2 et sp^3 de l'atome d'oxygène. L'anométrie α -D se caractérise également par une différence angulaire de $3,5^\circ$ entre $O-5-C-1-O-1$ et $C-2-C-1-O-1$ pour le cycle I, et de $4,7^\circ$ entre $O-5'-C-1'-O-1'$ et $C-2'-C-1'-O-1'$ pour le cycle II.

Réseau de liaisons hydrogène. — Le Tableau I et la Fig. 3 présentent le réseau des liaisons hydrogène auquel participe la molécule dont les coordonnées sont données dans le Tableau II. Chaque groupement hydroxyle contribue doublement à ce réseau en tant que donneur et accepteur. L'atome d'oxygène du pont osidique et les deux atomes d'oxygène cycliques ne sont accepteurs d'aucune liaison hydrogène. Dix ponts hydrogène relie chaque molécule à huit molécules voisines. Une chélation $O-4-H(O-4) \dots O-2'$ s'établit entre les deux cycles. Son importance sur la géométrie moléculaire ainsi que sa comparaison avec des chélations analogues existant pour d'autres oligosaccharides seront envisagées plus bas.

Conformation des cycles. — Le signe des angles de torsion est défini suivant la convention de l'IUPAC-IUB⁷. Les angles dièdres de conformation intra- et extra-

TABLEAU II

COORDONNÉES ATOMIQUES EN FRACTION DE BORD DE MAILLE POUR LES ATOMES DE CARBONE ET D'OXYGÈNE ($\times 10^4$) ET POUR LES ATOMES D'HYDROGÈNE ($\times 10^3$)^a

Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
C-1	6347(4)	6576(2)	-4178(3)	H(C-1)	501(6)	683(3)	-476(4)
C-2	6022(3)	5605(2)	-3403(2)	H(C-2)	514(5)	515(3)	-424(4)
C-3	8159(3)	5105(2)	-2667(2)	H(C-3)	905(6)	551(3)	-187(4)
C-4	9300(4)	4939(2)	-3841(2)	H(C-4)	839(5)	449(3)	-466(4)
C-5	9498(4)	5942(2)	-4577(3)	H(C-5)	1043(6)	643(3)	-379(4)
C-6	10522(4)	5893(2)	-5805(3)	H(C-6-1)	1173(6)	557(3)	-547(4)
C-7	7711(7)	8231(2)	-3716(4)	H(C-6-2)	1062(6)	654(3)	-620(4)
O-1	7484(3)	7269(1)	-3093(2)	H(C-7-1)	646(6)	829(3)	-453(4)
O-2	4895(3)	5810(1)	-2369(2)	H(C-7-2)	807(6)	820(3)	-452(4)
O-3	7799(2)	4137 ^b	-2109(2)	H(C-7-3)	861(5)	867(3)	-287(3)
O-4	11382(3)	4534(1)	-3168(2)	H(C-1')	1033(5)	431(3)	-51(4)
O-5	7404(3)	6357(1)	-5233(2)	H(C-2')	1076(5)	263(3)	28(4)
O-6	9252(3)	5333(2)	-7004(2)	H(C-3')	687(6)	221(3)	-202(4)
C-1'	9154(3)	3878(2)	-689(2)	H(C-4')	766(6)	215(3)	106(4)
C-2'	9762(3)	2769(2)	-740(2)	H(C-5')	526(5)	368(3)	-70(4)
C-3'	7778(3)	2109(2)	-1059(2)	H(C-6-1)	432(6)	336(3)	150(4)
C-4'	6673(3)	2337(2)	110(2)	H(C-6-2)	675(5)	353(3)	255(4)
C-5'	6256(4)	3468(2)	224(3)	H(O-2)	380(6)	532(3)	-247(4)
C-6'	5539(2)	3688(2)	1567(3)	H(O-4)	1147(5)	398(3)	-269(4)
O-2'	10823(2)	2674(1)	-1844(2)	H(O-6)	962(5)	547(3)	-778(4)
O-3'	8417(3)	1076(1)	-993(2)	H(O-2')	1207(6)	237(3)	-153(3)
O-4'	4679(3)	1802(1)	-280(2)	H(O-3')	728(6)	76(3)	-125(4)
O-5'	8186(2)	4034(1)	420(2)	H(O-4')	481(6)	156(3)	49(4)
O-6'	5019(4)	4713(2)	1699(3)	H(O-6')	614(6)	498(3)	211(4)

^aEntre parenthèses est donné l'écart-type de chaque quantité ramené à l'ordre de grandeur de la dernière décimale fournie. ^bLa coordonnée y de l'atome O-3 a été maintenue constante afin de déterminer l'origine sur l'axe δ .

cycliques sont regroupés dans le Tableau III. Les deux cycles adoptent la conformation chaise 4C_1 (D) habituelle pour les D-pyranoses. La moyenne des angles dièdres intracycliques du cycle I est $58,5^\circ$ (valeurs extrêmes: $55,1$ et $62,4^\circ$), celle du cycle II est $55,9^\circ$ (valeurs extrêmes: $51,8$ et $60,3^\circ$). Nous constatons que le cycle II s'éloigne plus que le cycle I de la valeur théorique de 60° . De tels écarts ont déjà été mentionnés par Jeffrey⁸. La conformation autour de la liaison extracyclique C-5'-C-6' met O-6' en position "trans" par rapport à C-4' et "gauche" par rapport à O-5'. Pour la liaison analogue du cycle I (C-5'-C-6') la conformation est "gauche-gauche". Ces deux conformations sont les plus fréquentes pour les résidus glucosyles⁵. L'effet exoanomérique⁹ impose la position "gauche" de C-7 par rapport à O-5. La valeur de l'angle dièdre O-5-C-1-O-1-C-7 ($62,8^\circ$) est comparable à celles trouvées pour les méthyl- α -D-pyranosides, comprises¹⁰ entre $60,9^\circ$ et $66,2^\circ$.

Conformation relative à la liaison osidique. — L'angle de valence pontal C-1'-O-3-C-3 est $116,2^\circ$. Cette valeur est en bon accord avec la moyenne de $117,0^\circ$ calculée pour 9 cas de liaisons osidiques de type α -(D)-(1 \rightarrow x) avec $x = 6$ entre cycles pyraniques.

TABLEAU III

ANGLES DIÈDRES^a DE CONFORMATION INTRA- ET EXTRA-CYCLIQUES POUR 1

Cycle I		Cycle II	
<i>Angles intracycliques</i>			
O-5-C-1-C-2-C-3	57,7	O-5'-C-1'-C-2'-C-3'	59,3
C-1-C-2-C-3-C-4	-55,1	C-1'-C-2'-C-3'-C-4'	-55,2
C-2-C-3-C-4-C-5	55,9	C-2'-C-3'-C-4'-C-5'	52,7
C-3-C-4-C-5-O-5	-58,0	C-3'-C-4'-C-5'-O-5'	-51,8
C-4-C-5-O-5-C-1'	62,5	C-4'-C-5'-O-5'-C-1'	56,1
C-5-O-5-C-1-C-2	-62,1	C-5'-O-5'-C-1'-C-2'	-60,3
<i>Angles extracycliques</i>			
O-1-C-1-C-2-O-2	58,5	O-3'-C-1'-C-2'-O-2'	60,0
O-1-C-1-C-2-C-3	-65,6	O-3'-C-1'-C-2'-C-3'	-63,3
O-2-C-2-C-3-O-1'	64,0	O-2'-C-2'-C-3'-O-3'	64,2
O-2-C-2-C-3-C-4	-178,3	O-2'-C-2'-C-3'-C-4'	-175,2
O-1'-C-3-C-4-O-4	-65,9	O-3'-C-3'-C-4'-O-4'	-67,2
O-1'-C-3-C-4-C-5	174,0	O-3'-C-3'-C-4'-C-5'	171,7
O-4-C-4-C-5-C-6	61,1	O-4'-C-4'-C-5'-C-6'	69,7
O-4-C-4-C-5-O-5	-179,0	O-4'-C-4'-C-5'-O-5'	-172,5
C-6-C-5-O-5-C-1	-172,1	C-6'-C-5'-O-5'-C-1'	176,6
C-5-O-5-C-1-O-1	59,1	C-5'-O-5'-C-1'-O-1'	59,5
O-6-C-6-C-5-O-5	-56,3	O-6'-C-6'-C-5'-O-5'	63,0
O-6-C-6-C-5-C-4	64,9	O-6'-C-6'-C-5'-C-4'	-176,9
C-7-O-1-C-1-O-5	62,8		
C-7-O-1-C-1-C-2	-175,4		

^aEn degrés; $\sigma \simeq 0,3^\circ$.

Comme nous l'avons déjà signalé pour le turanose¹¹, cet angle est pratiquement indépendant du type de jonction α ou β puisque une moyenne de $116,2^\circ$ a été calculée sur 16 cas de liaison β -D-(1 \rightarrow x) avec $x = 6$. Pour un encombrement moindre, la valeur de cet angle diminue, en effet l'angle C-1-O-1-C-7 prend une valeur de $112,4^\circ$, en accord avec les valeurs données par Takagi et Jeffrey¹²; de même la valeur moyenne de cet angle calculée sur 4 composés est de $112,4^\circ$ dans le cas de liaison osidique de type α -D-(1 \rightarrow 6).

La Fig. 4 représente les projections de Newman relatives aux liaisons C-1'-O-1' (a), O-1'-C-3' (b), et à la direction C-1'...C-3 (c) du méthyl- α -nigéroside. La valeur de $+99,9^\circ$ de l'angle dièdre O-5'-C-1'-O-1'-C-3 (Fig. 4,a) s'éloigne significativement de la valeur imposée par l'effet exoanomérique⁹. Elle est par contre tout à fait comparable à la valeur observée pour les disaccharides où, comme dans le présent composé, il existe une liaison hydrogène entre les cycles, comme pour le turanose¹¹, le β -maltose¹³, l' α -maltose¹⁴, le méthyl- β -maltoside¹⁵ et le phényl- α -maltoside¹⁶.

L'influence de la liaison hydrogène intramoléculaire se retrouve au niveau des angles de pseudo-conformation (Fig. 4,c) où l'on observe en effet un décalage d'environ -30° des angles O-5'-C-1'...C-3-C-2 et C-2'-C-1'...C-3-C-4' dans tous

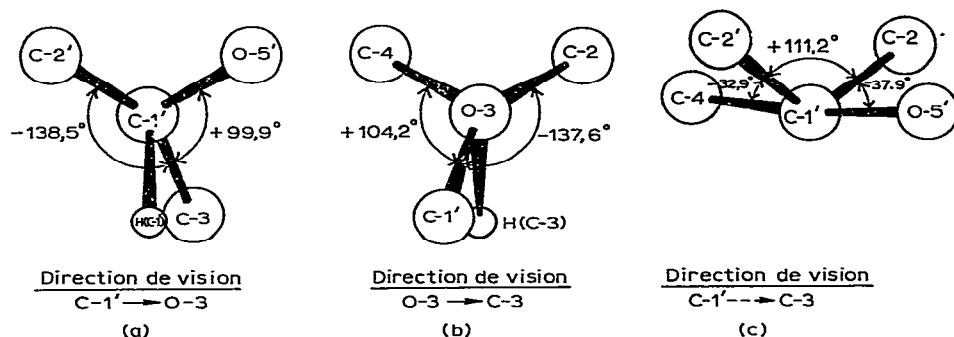


Fig. 4. Angles dièdres de conformation concernant la liaison osidique de 1.

les cas où la liaison hydrogène est du type $O-2' \dots H(O-4)-O-4$ (turanose¹¹, méthyl-nigéroside, phényl- α -maltoside¹⁶). Les autres composés ayant une liaison hydrogène de type $O-2-H(O-2') \dots O-4$ se distinguent en ayant un décalage faiblement positif ou voisin de zéro. La partie α -(1 \rightarrow 2') de l'acide aldotriouronique¹⁷ ne possède pas de liaison hydrogène intramoléculaire. Le décalage entre les cycles est alors beaucoup plus grand (+60°) comme nous l'avons décrit dans une publication antérieure¹¹.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Des prismes transparents de méthyl- α -nigéroside se sont formés par évaporation lente, à 37°, d'une solution 17:3 (v/v) 1,4-dioxane-eau. Les paramètres de la maille monoclinique ont été déterminés et affinés sur diffractomètre automatique 4 cercles Philips PW 1100 (Tableau IV).

Parmi les 1503 réflexions indépendantes mesurées pour le rayonnement $CuK\alpha$ isolé par un monochromateur en graphite, 1491 telles que $I \geq 2\sigma(I)$ ont été considérées comme observées. En raison de la petite taille des cristaux et de leur faible

TABLEAU IV

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Formule moléculaire	$C_{13}O_{11}H_{24}$
Poids moléculaire	356
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	$P2_1$
Paramètres	a 6,591(2) Å b 13,243(4) Å c 9,446(2) Å β 108,0(1)°
Volume de la maille (Å ³)	784,1
Z	2
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1,51
Densité mesurée (g.cm ⁻³)	1,503
Taille des cristaux (mm ³)	$2 \times 0.4 \times 0.1$

absorption, il n'a pas été effectué de correction d'absorption. L'extinction n'a pas non plus été considérée.

204 de ces réflexions correspondant à un module de E supérieur à 1,40 ont servi de base à la détermination de la structure par méthodes directes (MULTAN¹⁸⁻²⁰). Tous les atomes de carbone et d'oxygène ont été localisés à partir de l'hypothèse présentant la meilleure figure de mérite. Après un affinement suivant la procédure X-RAY²¹ portant sur les atomes de carbone et d'oxygène ayant une agitation thermique considérée comme isotrope, le calcul d'une série différence a permis la localisation de tous les atomes d'hydrogène. Le facteur d'agitation thermique des atomes de carbone et d'oxygène a été considéré comme anisotrope et le facteur d'agitation thermique des atomes d'hydrogène supposé égal au facteur de température global dans les trois cycles d'affinement pondéré qui ont conduit à un $R(wF)$ final de 0,04 [facteur de pondération $w = 1/\sigma^2(F)$] pour un $R(F)$ de 0,042.

Une représentation par le programme ORTEP²² de la molécule (Fig. 5) donne le numérotage des atomes et des cycles. Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau II. Les distances interatomiques et angles de valence relatifs aux atomes de carbone et d'oxygène sont mentionnés sur les Fig. 1 et 2*. L'écart-type est en moyenne de 0,004 Å sur les liaisons C-C et C-O, de 0,04 Å sur les distances C-H

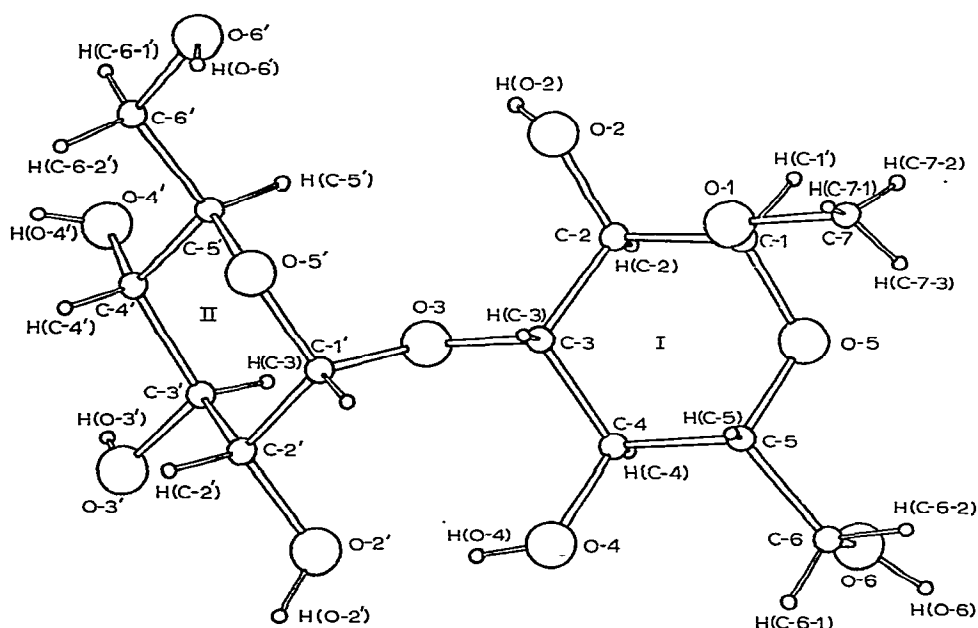


Fig. 5. Représentation ORTEP de 1.

*Les tableaux des facteurs de structure et de paramètres d'agitation thermique sont déposés chez Elsevier Scientific Publishing Company, BBA Data Deposition, P.O. Box 1527, Amsterdam, Pays-Bas. Référence: No. BBA/DD/126/Carbohydr. Res., 80 (1980) 15-24.

et O-H, de $0,2^\circ$ sur les angles C-C-C, C-O-C ou C-C-O et de 3° sur les angles C-C-H ou C-O-H.

CONCLUSION

L'étude structurale du méthyl α -nigéroside nous a amenés à comparer les liaisons osidiques de type α -D-(1 \rightarrow x'). Nous en avons déduit le rôle important d'une liaison hydrogène entre les cycles voisins d'une même molécule. Si elle existe, une telle liaison perturbe l'effet exoanomérique qui se manifeste sur la conformation autour de la liaison C-1'-O-3. Ceci se traduit au niveau des angles dièdres de pseudo-conformation.

RÉFÉRENCES

- 1 R. W. BAILEY, *Oligosaccharides*, Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 58.
- 2 K. IGARASHI, J. IRISAWA ET T. HONMA, *Carbohydr. Res.*, 39 (1975) 341-343.
- 3 J. R. PUGNY, J. C. JACQUINET, M. NASSR, D. DUCHET, M. L. MILAT ET P. SINAÏ, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6762-6763.
- 4 J. R. PUGNY, M. A. M. NASSR, N. NAULET ET P. SINAÏ, *Nouv. J. Chim.*, 2 (1978) 389-395.
- 5 J. OHANESSIAN, F. LONGCHAMON ET F. ARÈNE, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 3666-3671.
- 6 B. J. POPPLETON, G. A. JEFFREY ET G. J. B. WILLIAMS, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 2400-2404.
- 7 IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, *Arch. Biochem. Biophys.*, 145 (1971) 405.
- 8 G. A. JEFFREY, *Adv. Chem. Ser.*, 117 (1973) 177-196.
- 9 S. PEREZ ET R. H. MARCHESSAULT, *Carbohydr. Res.*, 65 (1978) 114-120.
- 10 G. A. JEFFREY ET S. TAKAGI, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 33 (1977) 738-742.
- 11 A. NEUMAN, D. AVENEL ET H. GILLIER-PANDRAUD, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 242-248.
- 12 S. TAKAGI ET G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 35 (1979) 902-906.
- 13 M. E. GRESS ET G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 33 (1977) 2490-2495.
- 14 F. TAKUSAGAWA ET R. A. JACOBSON, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 213-218.
- 15 S. S. C. CHU ET G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 1038-1049.
- 16 J. TANAKA, N. TANAKA, T. ASHIDA ET M. KAKUDO, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32 (1976) 155-160.
- 17 R. A. MORAN ET G. F. RICHARDS, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 2770-2783.
- 18 G. GERMAIN, P. MAIN ET M. M. WOOLFSON, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 26 (1970) 274-285.
- 19 G. GERMAIN, P. MAIN ET M. M. WOOLFSON, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 27 (1971) 368-376.
- 20 G. GERMAIN ET M. M. WOOLFSON, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 24 (1968) 91-96.
- 21 J. M. STEWART, G. J. KRUGER, H. L. AMMON, C. DICKINSON ET S. R. HALL, *The X-Ray System-Version of June 1972*, Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. Maryland, College Park, MD, 1972.
- 22 C. K. JOHNSON, *ORTEP, Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.