

STRUCTURE CRISTALLINE DU 2-ACÉTAMIDO-1,3,6-TRI-*O*-ACÉTYL-2-DÉSOXY-4-*O*-(2,3,4,6-TÉTRA-*O*-ACÉTYL- α -L-IDOPYRANOSYL)- α -D-GLUCOPYRANOSE

ALAIN NEUMAN, JÉRÔME BECQUART, DANIÈLE AVENEL, HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD

Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, U.E.R. Santé, Médecine et Biologie Humaine, 74, rue Marcel Cachin, F-93012 Bobigny (France)

ET PIERRE SINAY

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

(Reçu le 14 mars 1984; accepté sous forme revisée, le 19 septembre 1984)

ABSTRACT

In the solid state, 2-acetamido-1,3,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy-4-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -L-idopyranosyl)- α -D-glucopyranose shows for the L-idosyl residue a $^4C_1(L)$ conformation that results in the unusual axial position of the acetoxyethyl group. Consequently, the glycoside bond of the disaccharide is similar to that of the β -D-cellulose and β -D-lactose molecules.

SOMMAIRE

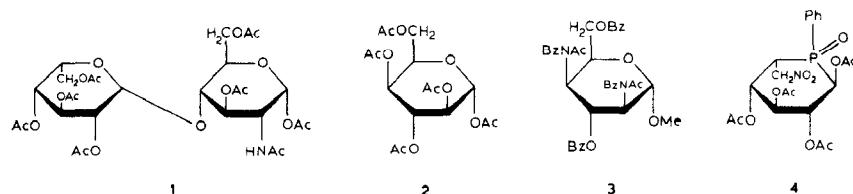
Dans l'état solide le 2-acétamido-1,3,6-tri-*O*-acétyl-2-désoxy-4-*O*-(2,3,4,6-tétr-*O*-acétyl- α -L-idopyranosyl)- α -D-glucopyranose présente pour le résidu L-idosyle une conformation $^4C_1(L)$ qui impose la position axiale inhabituelle du groupe acétoxytéthyle. De ce fait, la liaison glycosidique du disaccharide est analogue à celle des molécules de β -D-cellulose et β -D-lactose.

INTRODUCTION

L'acide L-iduronique est un constituant majeur de l'héparine¹, un glucosaminoglycanne sélectivement *O*- et *N*-sulfaté possédant une remarquable activité anticoagulante². Cet acide uronique est également présent dans l'héparanne sulfate¹, ainsi que dans le dermatanne sulfate¹. Dans l'héparine et l'héparanne sulfate, la liaison entre l'acide L-iduronique et le 2-amino-2-désoxy-D-glucose soit *N*-sulfaté, soit *N*-acétylé, est de type α -L-(1 \rightarrow 4), alors que dans le dermatanne sulfate l'acide L-iduronique est lié en α -L-(1 \rightarrow 3) au 2-acétamido-2-désoxy-D-galactose.

Il y a plusieurs années, Choay, Sinaÿ et collaborateurs ont entrepris un programme général de synthèse de fragments de l'héparine qui a abouti récemment à la synthèse³ d'un pentasaccharide complexe possédant une forte affinité⁴ pour

l'antithrombine III, le complexe obtenu inhibant spécifiquement le facteur X activé. Parmi les nombreux problèmes synthétiques abordés lors de ce programme, Nassr *et al.*⁵ ont étudié, dans une phase préliminaire, la synthèse d'une série de disaccharides contenant un résidu α -L-idopyranosyle. En particulier, le 2-acétamido-1,3,6-tri-*O*-acétyl-2-désoxy-4-*O*-(2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -L-idopyranosyl)- α -D-glucopyranose (**1**) a été obtenu à l'état cristallin. Etant donné l'absence d'études cristallographiques portant sur des disaccharides contenant le L-idopyranose, nous avons entrepris l'étude de **1**.



RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le numérotage des atomes est mentionné sur la représentation ORTEP⁶ de la molécule (*Fig. 1*).

Parmi les dérivés de l'idose ayant fait l'objet d'une étude cristallographique, deux peuvent être directement comparés au résidu L-idosyle du composé **1** que

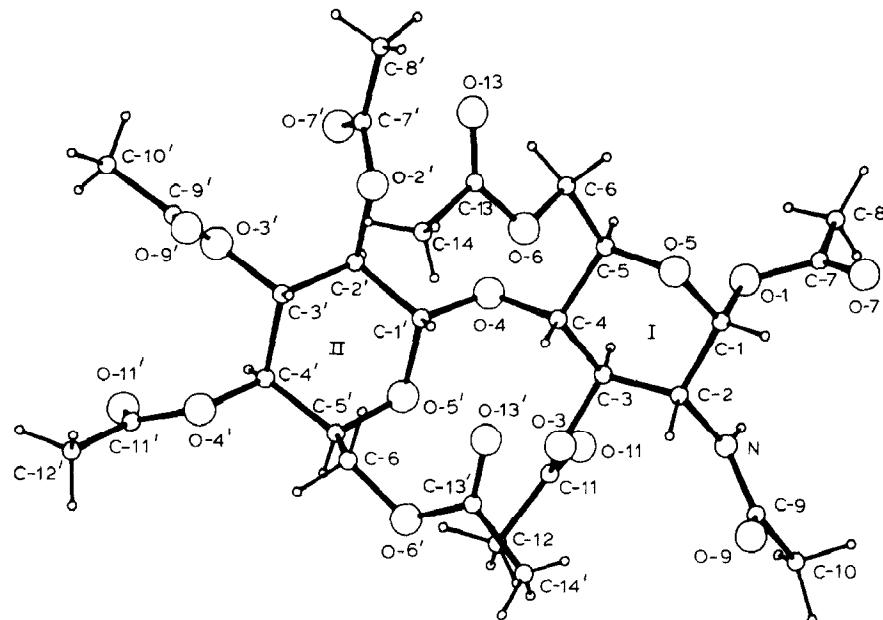
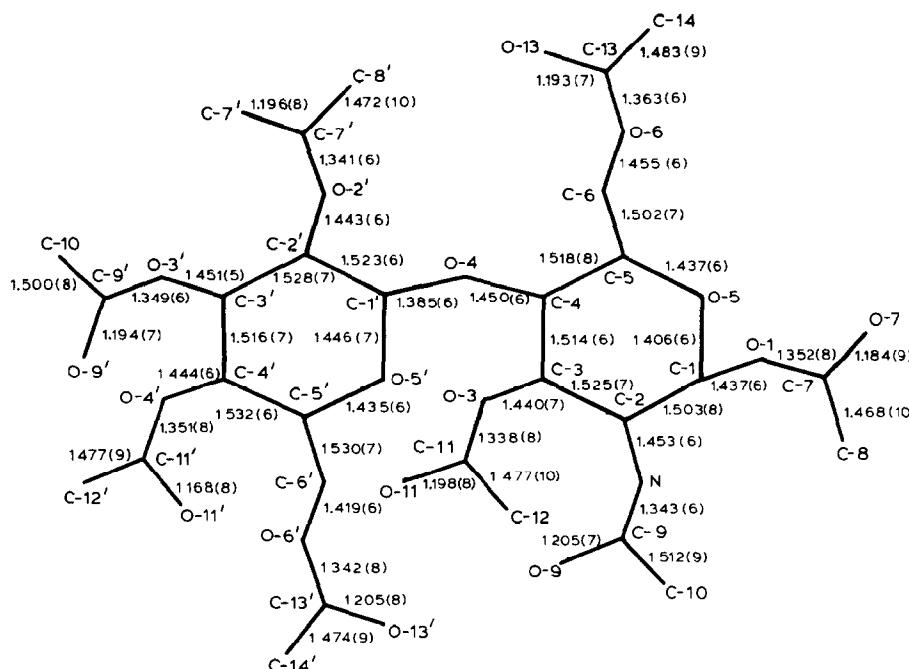


Fig. 1. Représentation ORTEP de la molécule de 2-acétamido-1,3,6-tri-*O*-acétyl-2-désoxy-4-*O*-(2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -L-idopyranosyl)- α -D-glucopyranose (**1**).

nous avons étudié: le 1,2,3,4,6-penta-*O*-acétyl- α -D-idopyranose⁷ (**2**) et le méthyl-2,4-bis(*N*-acétyl-*N*-benzoyl-amino)-3,6-di-*O*-benzoyl-2,4-didésoxy- α -D-idopyranoside⁸ (**3**). Bien que sa molécule se singularise sur certains points de l'objet de notre étude, nous mentionnerons en outre le 1,2,3,4-tétra-*O*-acétyl-5,6-didésoxy-6-*C*-nitro-5-(phénylphosphinyl)- α -L-idopyranose⁹ (**4**).

Les longueurs des liaisons et les valeurs des angles de valence de **1** sont respectivement données dans les Figs. 2 et 3. Elles sont globalement en accord avec les moyennes calculées à partir des données de la littérature¹⁰. Toutefois, alors que l'angle de sommet O-5 inclus dans l'unité 2-acétamido-2-désoxy-D-glucose est conforme à la moyenne de 114,0° calculée sur 24 cycles pyranniques à O-1 axial¹¹, l'angle correspondant du résidu α -L-idopyranosyle se trouve être significativement supérieur à la moyenne de 112,1° basée sur 30 structures oligosaccharidiques à liaison β -D-ositidique. La même constatation peut être faite pour l'angle de sommet O-5 [113,9°(3)] du composé **3**, seul dérivé de l'idose directement comparable au résidu L-idosyle de **1** du point de vue de la conformation du cycle et de la position équatoriale des liaisons extracycliques.

Le Tableau I donne les valeurs des angles dièdres dont l'examen, en conjonction avec celui de la Fig. 1, montre que le cycle pyrannique de l'unité 2-acétamido-2-désoxy-D-glucose adopte la conformation $^4C_1(D)$ normale pour un monosaccharide de la série D. Par contre, le résidu idosyle conserve cette même conformation $^4C_1(L)$ inhabituelle pour la série L, de sorte que les substituants en C-1 (configuration α),



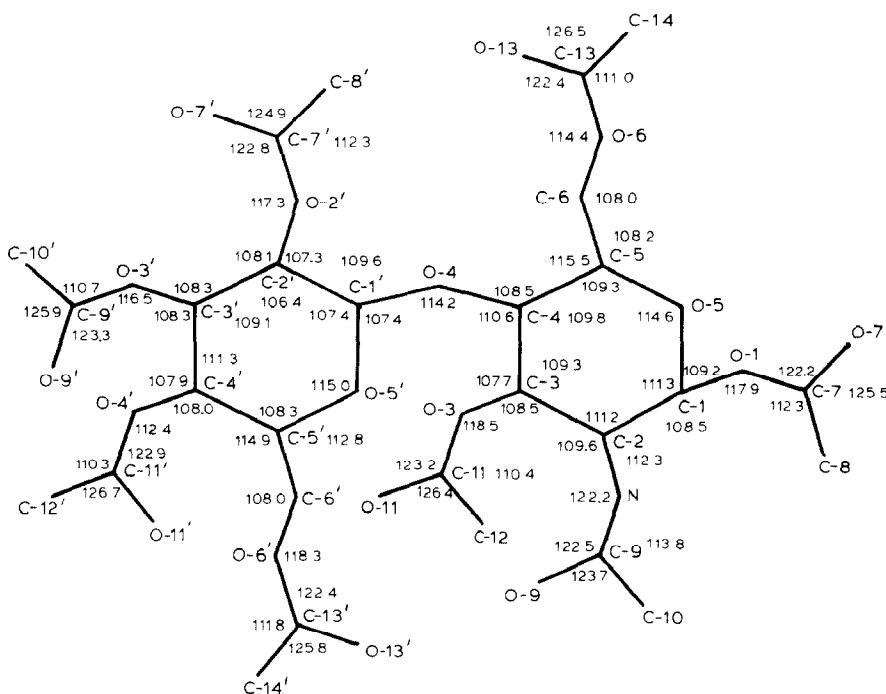


Fig. 3. Angles de valence de **1**, exprimés en degrés.

C-2, C-3 et C-4 sont en position équatoriale, et le groupe AcOCH_2 -5 en position axiale.

Le cycle pyrannique de **2** (série D) adopte la conformation ${}^4C_1(D)$ pour laquelle tous les substituants en C-1, C-2, C-3 et C-4 sont en position axiale, le groupe $\text{CH}_2\text{OAc-5}$ restant en position équatoriale. A l'inverse, avec **3** (série D), la conformation ${}^1C_4(D)$ met en position équatoriale tous les substituants du cycle hormis celui en C-5 qui est en position axiale. Une même position de ce substituant se rencontre également avec **4** mais pour la conformation ${}^4C_1(L)$ d'un dérivé de la série L. Les composés **3** et **4** présentent donc une géométrie de cycle analogue à celle du résidu L-idosyle de **1** avec la caractéristique d'une liaison C-5-C-6 en position axiale.

Le Tableau II donne les paramètres de déformation¹² des deux cycles pyraminiques de **1** ainsi que ceux qui ont été calculés pour **2** et **3**.

Aux composés **1** et **3** correspondent des valeurs de θ voisines de 0 ou 180° qui caractérisent la forme chaise idéale respectivement pour les conformations 4C_1 ou 1C_4 du cycle pyrannique. Ces valeurs de θ , ainsi que celles du paramètre Q (estimation globale de la distance des atomes du cycle pyrannique à leur plan moyen), sont tout à fait comparables aux moyennes basées sur six aldohexopyranoses pris comme référence. L'effet de la position axiale des quatre substituants autres que le groupe CH_3OAc se manifeste pour **2** par une déformation légèrement accrue et un aplatis-

TABLEAU I

ANGLES DIÈDRES DE CONFORMATION DE **1**^a

Angles	Unité 1- <i>idopyranosyle</i>	Unité 2- <i>acétamido-2-désoxy-D-glucoside</i>	
Intracycliques			
O-5'-C-1'-C-2'-C-3' C-1'-C-2'-C-3'-C-4' C-2'-C-3'-C-4'-C-5' C-3'-C-4'-C-5'-O-5' C-4'-C-5'-O-5'-C-1' C-5'-O-5'-C-1'-C-2'	+63,3 -61,3 +56,9 -52,6 +58,1 -65,0	O-5-C-1-C-2-C-3 C-1-C-2-C-3-C-4 C-2-C-3-C-4-C-5 C-3-C-4-C-5-O-5 C-4-C-5-O-5-C-1 C-5-O-5-C-1-C-2	
Orientation des plans des groupes acétyles avec le plan moyen du cycle pyranosique	C-2'-O-2'-C-7'-O-7'-C-8' C-3'-O-3'-C-9'-O-9'-C-10' C-2'-O-4'-C-11'-O-11'-C-12' C-6'-O-6'-C-13'-O-13'-C-14'	78,2 85,8 82,5 34,0	C-1-O-1-C-7-O-7-C-8 C-2-N-C-9-O-9-C-10 C-3-O-3-C-11-O-11-C-12 C-6-O-6-C-13-O-13-C-14
Angles de conformation relatifs aux liaisons C-5'-C-6' et C-5-C-6	C-4'-C-5'-C-6'-O-6' O-5'-C-5'-C-6'-O-6'	+171,6 -63,7	C-4-C-5-C-6-O-6 O-5-C-5-C-6-O-6
Angles de conformation relatifs à la liaison osidique	O-5'-C-1'-O-4-C-4 C-2'-C-1'-O-4-C-4	-87,5 +156,1	C-1'-O-4-C-4-C-5 C-1'-O-4-C-4-C-3
			+41,3 +81,7
			-123,9 +115,9

^aEn degrées; $\sigma < 0,5^\circ$.

TABLEAU II

PARAMÈTRES DE DÉFORMATION DES CYCLES PYRANNIQUES^a

Composé	Conformation	$Q(\text{\AA})$	θ (degrés)	ϕ (degrés)
1 Unité 2-acétamido-2-désoxy-D-glucose	${}^4C_1(D)$	0,559	3,9	252,8
Unité L-idopyranosyle	${}^4C_1(L)$	0,609	7,5	105,6
2	${}^4C_1(D)$	0,489	8,9	-43,8
3	${}^1C_4(D)$	0,574	175,4	-173,0
Six hexopyranoses ^b	${}^4C_1(D)$	moyenne 0,574 minimum 0,550 maximum 0,591	4,1 2,1 6,9	
Xylose et cinq dérivés ^c	${}^4C_1(D)$	moyenne 0,586 minimum 0,570 maximum 0,618	5,5 0,8 8,2	
Deux dérivés du D-xylose ^d	${}^1C_4(D)$	moyenne 0,475 minimum 0,441 maximum 0,497	14,7 10,3 17,2	

^aD'après Cremer et Pople¹¹. ^b β -D-Glucopyranose¹³, α -D-glucopyranose¹⁴, β -D-galactopyranose¹⁵, α -D-galactopyranose¹⁶, α -D-mannopyranose¹⁷ (2 formes), α -D-talopyranose¹⁸. ^c α -L-Xylose¹⁹, méthyl- β -D-xylopyranoside²⁰, 1,2,3,4-tétra-O-acétyl- β -D-xylopyranose²¹, chlorure de 2,3,4-tri-O-acétyl- β -D-xylopyranosyle²², 1,3,4-tri-O-acétyl-2-désoxy-2-fluoro- α -D-xylopyranose²³, azoture de 2,3,4-tri-O-acétyl- β -D-xylopyranosyle²⁴ (2 formes). ^dBromure de 2,3,4-tri-O-benzoyl- α -D-xylopyranosyle²⁵, 1,2,3,4-tétra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose²⁶ (2 formes).

sement du cycle caractérisés respectivement par la valeur une peu plus grande de θ et par un net abaissement de celle de Q . Le même phénomène est observé pour le D-xylose et ses dérivés cités dans le Tableau II. L'aplatissement du cycle éloigne les substituants en position axiale et minimise les répulsions entre ceux-ci.

Le changement de conformation du cycle pyrannique entraîne une profonde modification de la géométrie moléculaire, aussi est-il tentant de dégager la nature et l'influence des paramètres qui déterminent l'adoption de l'une ou l'autre conformation. Parmi ceux-ci, on peut envisager de prime abord:

(a) La taille des substituants: pour la molécule d'idose, l'alourdissement du substituant en C-1 (**1**) ou sur tous les sites du cycle, particulièrement en C-2 et C-4 (**3**), occasionne un changement de conformation qui amène ces substituants en position équatoriale. Cette constatation tombe en défaut avec la molécule D-xylose dont le dérivé tétraacétylé²¹ a ses substituants en position équatoriale tandis que le dérivé benzoylé²⁶ adopte la conformation où les substituants sont en position axiale.

(b) L'effet anomère: maximal avec le 1,2,3,4,6-penta-O-acétyl- α -D-idopyranose (**2**), il diminue lors de la formation du méthyl-glycoside (**3**) ou de la participation de C-1 à un pont osidique (**1**), d'où sa position axiale dans **2**, équatoriale dans **1** et **3**, à la suite d'un changement de conformation. Ce raisonnement tombe en défaut lors de la comparaison du chlorure de 2,3,4-tri-O-acétyl- β -D-xylopyranosyle²² (Cl et groupes acétyles en position équatoriale, conformation 4C_1)

et du bromure de 2,3,4-tri-*O*-benzoyl- β -D-xylopyranosyle²⁵ (Br et groupes benzoyles en position axiale, conformation 1C_4).

Il apparaît très vite que d'autres facteurs difficilement appréhendables entrent en ligne de compte, tels que les effets de champ cristallin et les possibilités d'interaction dans le sens d'une attraction (Van der Waals) entre les substituants

TABLEAU III

CLASSEMENT DES LIAISONS β OSIDIQUES D'APRÈS LEURS ANGLES DE PSEUDO-TORSION^a

Groupé	Composé	$(\psi_1 + \psi_2)/2$	Réf.
I	β -Laminarabiose	-17,3	30
$-17,3^\circ \leq (\psi_1 + \psi_2)/2 \leq +9,8^\circ$	Méthyl- β -cellobioside	-12,2	31
Moyenne: $-5,3^\circ$	2-Acétamido-2-désoxy-4- <i>O</i> - β -galactopyranosyl-D-glucose	9,8	11
	α -Lactose · H ₂ O	1,2	32
	Digoxine, liaison cycle 2→cycle 1	-6,8	33
	Gitoxine, liaison cycle 2→cycle 1	-2,0	34
	β -Xylobiose peracétylé	-15,6	35
	β -Cellotriose peracétylé, liaison cycle 1→cycle 2	0,6	36
II ^b	α -Sophorose	20,6	10
$-20,6^\circ \leq (\psi_1 + \psi_2)/2 \leq +38,9^\circ$	β -Lactose	38,9	29
Moyenne: $+30,2^\circ$	α -Lactose · CaCl ₂	28,5	38
	α -Lactose · CaBr ₂	31,0	39
	β -Cellotriose	32,2	13
	<i>O</i> - α -D-Mannopyranosyl-(1→3)- <i>O</i> - β -D-mannopyranosyl-(1→4)-2-acétamido-2-désoxy- α -D-glucopyranose, liaison cycle 3→cycle 2	31,9	40
	Composé 1	28,4	c
III	Acide aldotoriouronique, liaison	80,5	41
$46,0^\circ \leq (\psi_1 + \psi_2)/2 \leq 80,5^\circ$	β -D-Xylp-(1→4)-D-Xyl		
Moyenne: $+62,1^\circ$	<i>N,N</i> '-Diacétyl- α -chitobiose	53,8	42
	Digoxine, liaison cycle 3→cycle 2	65,0	33
	Gitoxine, liaison cycle 3→cycle 2	51,6	34
	Méthyl-3,4- <i>O</i> -isopropylidène-2,6-di- <i>O</i> -(2,3,4,6-tétra- <i>O</i> -acétyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-galactopyranoside, liaison cycle 2→cycle 1	67,2	43
	Méthyl- β -laminarabioside heptaacétate	46,0	44
	<i>O</i> - β -D-Galactopyranosyl-(1→3)- <i>O</i> - α -D-galactopyranose peracétylé	74,1	45
	β -Cellotriose peracétylé, liaison cycle 1→cycle 2	61,7	36
	β -Cellotriose peracétylé	59,1	46

^a $\psi_1 = O-5'-C-1'-C-x-C(x-1)$, $\psi_2 = C-2'-C-1'-C-x-C(x+1)$ avec $x = 2$ ou 4 . Pour $x = 3$, les atomes C-($x+1$) et C-($x-1$) doivent être permutés. ^bL' α -chondrosine³⁷ se rattacherait à ce groupe par l'amplitude moyenne du décalage entre les cycles. Toutefois la valeur de $(\psi_1 + \psi_2)/2 - 37,4^\circ$ caractérise un décalage lévogyre, les autres étant tous dextrogyres dans ce groupe. La moyenne n'en tient pas compte. ^cCe travail.

en position axiale. De plus, la différence de niveau énergétique entre les deux conformations "chaise" du cycle pyrannique de la molécule d'idose est du même ordre de grandeur que l'énergie mise en jeu par les différents facteurs qui viennent d'être évoqués^{27,28}. En ce qui concerne l'état solide, il serait donc nécessaire de multiplier les études en nombre actuel très restreint. Il est à remarquer qu'en solution dans le (²H)chloroforme à 27°, le résidu L-idopyranosyle adopte la conformation ¹C₄, ainsi que le montre le spectre de ¹H-r.m.n.⁵.

La conformation ⁴C₁ du résidu α -L-idopyranosyle de **1** impose une position équatoriale à O-4 du pont osidique α -(1→4) qui, de ce fait, est comparable aux jonctions β -(1→x) avec x = 1, 3 et 4. Les valeurs des angles de torsion O-5'-C-1'-O-4-C-4 et C-1'-O-4-C-4-C-5, égales respectivement à -87,5 et -123,9° pour **1**, rapprochent cette structure de celles du β -cellobiose¹³ (-76,3 et -132,3°) et du β -lactose²⁹ (-70,9 et -131,5°). D'un autre point de vue, la considération des angles de pseudo-torsion répartit les jonctions osidiques β -(1→x) dans trois groupes distincts (Tableau III): le groupe I correspond à un décalage très limité des deux cycles pyranniques autour de la direction C-1' . . . C-x, les groupes II et III à un décalage respectivement moyen et maximal. Le composé étudié (**1**), dont les angles ψ_1 (O-5'-C-1'-C-4-C-3) et ψ_2 (C-2'-C-1'-C-4-C-4) sont respectivement égaux à +22,3 et +34,6°, se rattache au groupe II où se classent également le β -cellobiose et le β -lactose. On constate que l'acétylation n'impose pas obligatoirement un grand décalage entre cycles. En effet, quoiqu'en nombre supérieur dans le groupe III, les jonctions osidiques β -(1→x) des dérivés acétylés sont représentées dans les groupes I et II.

La conformation autour de la liaison C-5-C-6 est *gauche-gauche* (O-5-C-5-C-6-O-6: 81,7°; C-4-C-5-C-6-O-6: 41,3°). Celle autour de la liaison axiale C-5'-C-6' met C-6'-O-6' en position *gauche* par rapport à O-5' (O-5'-C-5'-C-6'-O-6': 63,7°) et *trans* par rapport à C-4' (C-4'-C-5'-C-6'-O-6': 171,6°). Cette situation, qui correspond à un encombrement stérique minimal, est comparable à celle qui se pré-

TABLEAU IV

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DU COMPOSÉ **1**

Formule moléculaire	C ₂₈ O ₁₈ NH ₃₉
Poids moléculaire	677
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	P2 ₁
Dimension de la maille	
<i>a</i>	9,331 Å (5)
<i>b</i>	15,385 Å (8)
<i>c</i>	11,989 Å (6)
β	97,07° (2)
Volume de la maille (Å ³)	1708
<i>Z</i>	2
Densité calculée (g · cm ⁻³)	1,317
Densité mesurée (g · cm ⁻³)	1,323

TABLEAU V

COORDONNÉES RÉDUITES ($\times 10^4$) DES ATOMES DE CARBONE, AZOTE ET OXYGÈNE^a

Atome	x	y	z
C-1	7952(5)	-3085(4)	4365(4)
C-2	8637(5)	-2204(4)	4313(4)
C-3	7706(5)	-1602(4)	3514(4)
C-4	7371(4)	-2041(4)	2382(3)
C-5	6666(5)	-2917(4)	2525(4)
C-6	6271(5)	-3425(4)	1462(4)
C-7	6482(7)	-3516(5)	5767(5)
C-8	5122(8)	-3349(6)	6228(6)
C-9	10259(6)	-1728(4)	5962(4)
C-10	10333(7)	-1215(6)	7044(5)
C-11	8093(6)	-76(4)	3771(5)
C-12	8975(8)	652(5)	3428(6)
C-13	7130(6)	-3632(4)	-298(4)
C-14	8260(7)	-3367(5)	-999(5)
N	8920(4)	-1799	5413(3)
O-1	6652(4)	-2994(3)	4886(3)
O-3	8521(3)	-826(3)	3353(3)
O-4	6391(3)	-1514(2)	1631(2)
O-5	7610(3)	-3442(3)	3286(2)
O-6	7447(4)	-3339(3)	777(3)
O-7	7352(6)	-4044(4)	6104(4)
O-9	11302(4)	-2032(4)	5604(4)
O-11	7148(5)	-29(4)	4359(5)
O-13	6039(4)	-4010(3)	-612(3)
C-1'	6975(5)	-1208(4)	699(4)
C-2'	5769(4)	-1013(4)	-243(4)
C-3'	6499(5)	-676(4)	-1231(4)
C-4'	7321(5)	150(4)	-880(4)
C-5'	8423(5)	-2(4)	158(4)
C-6'	9775(5)	-505(4)	-64(4)
C-7'	3628(5)	-1838(4)	-725(4)
C-8'	3048(6)	-2698(5)	-1075(6)
C-9'	5533(5)	-811(4)	-3156(4)
C-10'	4323(7)	-527(5)	-4020(5)
C-11'	7688(6)	1149(4)	-2356(5)
C-12'	8573(7)	1290(5)	-3280(6)
C-13'	11122(5)	-1234(5)	1462(5)
C-14'	12257(7)	-1113(5)	2419(6)
O-2'	5077(3)	-1827(2)	-571(2)
O-3'	5383(3)	-465(3)	-2143(2)
O-4'	8098(3)	411(3)	-1794(3)
O-5'	7692(3)	-395(3)	1015(2)
O-6'	10769(3)	-482(3)	931(3)
O-7'	2913(4)	-1206(4)	-617(4)
O-9'	6499(4)	-1286(4)	-3315(3)
O-11'	6745(5)	1584(4)	-2132(5)
O-13'	10547(4)	-1913(3)	1173(4)

^aLes écarts-types sont donnés entre parenthèses.

sente pour le dérivé benzoylé du D-idose⁸ 3, seul point de comparaison dont nous disposons.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le disaccharide étudié se présente sous l'aspect de prismes incolores transparents, de dimension 0,7 × 0,2 × 0,2 mm. Les paramètres de la maille mono-

TABLEAU VI

COORDONNÉES RÉDUITES ($\times 10^3$) DES ATOMES D'HYDROGÈNE^a

Atome	x	y	z
H-C-1	869(5)	-353(4)	475(4)
H-C-2	973(6)	-226(4)	407(4)
H-C-3	676(4)	-145(3)	377(3)
H-C-4	825(3)	-217(2)	204(3)
H-C-5	580(6)	-277(4)	280(4)
H-C-6-1	527(7)	-322(5)	105(5)
H-C-6-2	629(7)	-407(4)	162(5)
H-C-8-1	450(5)	-292(4)	574(5)
H-C-8-2	532(7)	-302(5)	684(6)
H-C-8-3	460(5)	-390(3)	627(4)
H-N	821(6)	-170(4)	576(5)
H-C-10-1	970(8)	-83(5)	707(6)
H-C-10-2	1142(8)	-111(6)	739(6)
H-C-10-3	1019(5)	-164(3)	764(3)
H-C-12-1	1002(6)	50(4)	362(4)
H-C-12-2	870(5)	119(3)	375(4)
H-C-12-3	882(5)	76(3)	258(4)
H-C-14-1	890(6)	-310(4)	-59(5)
H-C-14-2	780(6)	-297(3)	-162(3)
H-C-14-3	879(5)	-383(3)	-121(4)
H-C-1'	776(5)	-165(3)	49(4)
H-C-2'	506(4)	-70(3)	11(3)
H-C-3'	717(4)	-113(3)	-147(3)
H-C-4'	657(5)	57(5)	-81(5)
H-C-5'	853(4)	60(3)	-44(3)
H-C-6-1'	1023(7)	-12(5)	-61(5)
H-C-6-2'	941(4)	-108(3)	-27(3)
H-C-8-1'	257(5)	-268(3)	-182(4)
H-C-8-2'	369(6)	-317(4)	-110(5)
H-C-8-3'	237(5)	-285(3)	-58(4)
H-C-10-1'	347(7)	-82(5)	-391(6)
H-C-10-2'	455(5)	-73(3)	-478(4)
H-C-10-3'	418(5)	4(3)	-402(3)
H-C-12-1'	928(5)	165(3)	-298(4)
H-C-12-2'	889(9)	82(5)	-364(6)
H-C-12-3'	796(4)	160(3)	-389(3)
H-C-14-1'	1239(5)	-156(4)	277(4)
H-C-14-2'	1200(5)	-65(3)	291(4)
H-C-14-3'	1315(5)	-95(3)	216(3)

^aLes écarts-types sont donnés entre parenthèses.

clinique, déterminés et affinés au moyen d'un diffractomètre Philips PW 1100, sont donnés dans le Tableau IV.

Sur les 2681 réflexions indépendantes mesurées avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, 2412 telles que $I > 2\sigma(I)$, ont été considérées comme observées. Le rapport du nombre de réflexions observées au nombre de paramètres structuraux à affiner est de 4,5.

La mise en œuvre du programme MULTAN⁴⁷ utilisant 200 réflexions de E les plus forts a permis de localiser les atomes de carbone et d'oxygène. Les 39 atomes d'hydrogène sont apparus sur une série différence dont le premier pic non interprété correspond à une densité inférieure à 0,3 e/Å³. L'affinement par moindres carrés⁴⁸, basé sur la fonction $\Sigma w(F_o - F_c)^2$ [facteur de pondération $w = 1/\sigma^2(F)$], a porté sur tous les atomes. L'agitation thermique des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène a été considérée comme anisotrope, celle des atomes d'hydrogène comme isotrope (facteur d'agitation thermique maintenu égal au facteur de température global). Les cycles d'affinement ont conduit aux valeurs finales respectives de $R(F)$ et $R(wF)$ de 0,045 et 0,041.

Les écarts types moyens sont les suivants: 0,007 Å sur les liaisons C-C, C-N et C-O; 0,06 Å sur les liaisons C-H; 0,5° sur les angles impliquant des atomes lourds.

Les coordonnées atomiques sont données par les Tableaux V et VI*.

RÉFÉRENCES

- 1 L. RODÉN, dans W. J. LENNARZ (Ed.), *The Biochemistry of Glycoproteins and Proteoglycans*, Plenum Press, New York, 1980, pp. 321-371.
- 2 I. BJÖRK ET U. LINDAHL, *Mol. Cell. Biochem.*, 48 (1982) 161-182.
- 3 P. SINAY, J. C. JACQUINET, M. PETITOU, P. DUCHAUSSOY, I. LERDERMAN, G. TORRI ET J. CHOAY, *Carbohydr. Res.*, 132 (1984) C5-C9.
- 4 J. CHOAY, M. PETITOU, J. C. LORMEAU, P. SINAY, B. CASU ET G. GATTI, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 116 (1983) 492-497.
- 5 M. A. M. NASSR, M. PETITOU ET P. SINAY, *Carbohydr. Res.*, sous presse.
- 6 C. K. JOHNSON, *ORTEP, Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
- 7 P. LUGER ET H. PAULSEN, *Carbohydr. Res.*, 51 (1976) 169-178.
- 8 P. LUGER ET H. PAULSEN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 1254-1259.
- 9 P. LUGER, M. YAMASHITA ET S. INOKAWA, *Carbohydr. Res.*, 84 (1980) 25-33.
- 10 J. OHANESSIAN, F. LONGCHAMON ET F. ARENE, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 3666-3671.
- 11 F. LONGCHAMON, J. OHANESSIAN, H. GILLIER-PANDRAUD, D. DUCHET, J. C. JACQUINET ET P. SINAY, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 37 (1981) 601-607.
- 12 D. CREMER ET J. A. POPLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1354-1358.
- 13 S. S. C. CHU ET G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1968) 830-838.
- 14 G. M. BROWN ET H. A. LEVY, *Science*, 147 (1964) 1038-1039.
- 15 F. LONGCHAMON, J. OHANESSIAN, D. AVENEL ET A. NEUMAN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 2523-2627.
- 16 J. OHANESSIAN ET H. GILLIER-PANDRAUD, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32 (1976) 2810-2813.
- 17 F. LONGCHAMON, D. AVENEL ET A. NEUMAN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32 (1976) 1822-1826.

*Les tableaux des facteur de structure et de paramètres d'agitation thermique sont déposés auprès de Elsevier Science Publishers B.V., BBA Data Deposition, P.O. Box 1527, Amsterdam, Pays-Bas. Pour les obtenir, indiquer la référence No. BBA/DD/308 *Carbohydr. Res.*, 139 (1985) 23-34.

- 18 J. OHANESSIAN ET D. AVENEL, J. A. KANTERS ET D. SMITS, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 33 (1977) 1063-1066.
- 19 S. TAKAGI ET G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 35 (1979) 1482-1486.
- 20 S. TAKAGI ET G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 33 (1977) 3033-3040.
- 21 V. J. JAMES, K. NIMGIRAWATH ET J. D. STEVENS, *Cryst. Struct. Commun.*, 5 (1976) 851-856.
- 22 G. KOTHE, P. LUGER ET H. PAULSEN, *Carbohydr. Res.*, 37 (1974) 283-292.
- 23 G. KOTHE, P. LUGER ET H. PAULSEN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32 (1976) 2710-2712.
- 24 P. LUGER ET H. PAULSEN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32 (1976) 2774-2779.
- 25 P. LUGER, P. L. DURETTE ET H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2615-2625.
- 26 P. LUGER, G. KOTHE, K. VANGEHR, H. PAULSEN ET F. R. HEIKER, *Carbohydr. Res.*, 68 (1979) 207-223.
- 27 H. PAULSEN ET M. FRIEDMANN, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 705-717.
- 28 S. J. ANGYAL ET Y. KONDO, *Carbohydr. Res.*, 81 (1980) 35-48.
- 29 K. HIROTSU ET A. SHIMADA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47 (1974) 1872-1879.
- 30 H. TAKEDA, N. YASUOKA ET N. KASAI, *Carbohydr. Res.*, 53 (1977) 137-152.
- 31 J. T. HAM ET D. G. WILLIAMS, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 26 (1970) 1373-1383.
- 32 D. C. FRIES, S. T. RAO ET M. SUNDARALINGAM, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 27 (1971) 994-1005.
- 33 K. GO ET G. KARTHA, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 1811-1819.
- 34 K. GO ET G. KARTHA, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 3034-3040.
- 35 F. LEUNG ET R. H. MARCHESSAULT, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 1215-1222.
- 36 S. PEREZ ET F. BRISSE, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 33 (1977) 2578-2584.
- 37 M. SENMA, T. TAGA ET K. OSAKI, *Chem. Lett.*, (1974) 1415-1418.
- 38 J. COOK ET C. E. BUGG, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 907-909.
- 39 C. E. BUGG, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 908-913.
- 40 V. WARIN, F. BAERT, R. FOURET, G. STRECKER, G. SPIK, B. FOURNET ET J. MONTREUIL, *Carbohydr. Res.*, 76 (1979) 11-22.
- 41 R. A. MORAN ET G. F. RICHARDS, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 2770-2783.
- 42 F. MO ET L. H. JENSEN, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 1562-1569.
- 43 J. D. HOOGENDORP, A. J. DE KOK ET C. ROMERS, *Carbohydr. Res.*, 114 (1983) 169-180.
- 44 H. TAKEDA, T. KAIYA, N. YASUOKA ET N. KASAI, *Carbohydr. Res.*, 62 (1978) 27-37.
- 45 C. FOCES-FOCES, F. H. CANO ET S. GARCIA-BLANCO, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 377-384.
- 46 F. LEUNG, H. D. CHANZY, S. PEREZ ET R. H. MARCHESSAULT, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 1365-1371.
- 47 P. MAIN, S. E. HULL, L. LESSINGER, G. GERMAIN, J. P. DECLERCQ, N. M. WOOLFSON, "MULTAN", *A system of Computer Programms for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, University of York, 1978.
- 48 J. M. STEWART, C. G. 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.