

## Etude cristallographique des $\beta$ -D-glycopyranosyl- et $\beta$ -D-mannopyranosyl-benzènes acétylés, analogues de nucléosides pyrimidiques

Said El Bahij, Oukacha Abbes, Alain Neuman et Hélène Gillier-Pandraud \*

Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire (U.R.A. 1430 CNRS), 74, rue Marcel Cachin,  
93012 Bobigny (France)

(Received June 1st, 1992; accepted in revised form November 10th, 1992)

### ABSTRACT

The structures of the two title *C*-glycopyranosylarene nucleosides have been determined by X-ray diffraction. The aim of this work was to relate the conformation around the extracyclic C-1–C-7 bond to steric hindrance between the pyranose and benzene rings. The torsion angles observed in the two compounds (O-5–C-1–C-7–C-8: +61,7° for **1**, –13,4° for **2**) signify of a C-2 configurational modification. Moreover, the interaction between O-5 and an *o*-phenyl hydrogen could explain the particular conformation of the aryl substituent in **2**.

### SOMMAIRE

Les structures des deux nucléosides *C*-glycopyranosylarène du titre ont été obtenues par diffraction de rayons X. L'objectif de ce travail était d'établir une corrélation entre la conformation autour de la liaison C-1–C-7 extracyclique et la gêne stérique entre les cycles pyranose et benzénique. Les angles de torsion observés pour les deux composés (O-5–C-1–C-7–C-8: +61,7° pour **1**, –13,4° pour **2**) sont indicatifs d'une modification de configuration en C-2. De plus, l'interaction entre O-5 et un atome d'hydrogène en *ortho* du noyau phényle pourrait expliquer la conformation particulière du substituant aryle de **2**.

### INTRODUCTION

Un grand intérêt se manifeste depuis quelques années pour la synthèse de composés *C*-glycosylés<sup>1</sup>. De telles structures se retrouvent en effet dans des composés naturels dotés d'activités biologiques intéressantes. Les *C*-glycopyranosylarènes, auxquels sont apparentés les acyl- $\beta$ -D-gluco- et  $\beta$ -D-mannopyranosylbenzènes **1** et **2**, peuvent être considérés comme des modèles de *C*-nucléosides, apparentés aux *C*-nucléosides pyrimidiques. L'étude cristallographique

\* Corresponding author.

graphique de **1** et **2**, rapportée dans ce travail, constitue donc une approche des propriétés conformationnelles des glycopyranosyl-nucléosides.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les Figs. 1 et 2 donnent les représentations, suivant le programme ORTEP<sup>2</sup>, des molécules **1** et **2**. Les distances interatomiques, les angles de valence et les angles dièdres sont présentés par les Tableaux I, II et III.

Les *C*-glycopyranosylarènes **1** et **2** comportent une liaison anomérique C–C à caractère aromatique qui maintient à très proche distance les deux cycles, ce qui est susceptible d'engendrer des effets stériques importants dans la région voisine du carbone anomérique C-1. Ces effets dépendent, en outre, de l'état de substitution du carbone voisin de C-1 sur le cycle pyranose. L'orientation relative de ce dernier par rapport au cycle benzénique sera donc conditionnée par ces facteurs auxquels s'ajoutent les effets modulateurs de champ cristallin.

Une référence possible pour **1** et **2** est le phénylcyclohexane, pour lequel Allinger et coll.<sup>3</sup> ont rapporté des valeurs d'énergie relatives à la conformation autour de la liaison C–C extracyclique équatoriale. Pour la conformation de plus basse énergie, dite "parallèle", le plan  $\sigma_h$  du phényle coïncide avec le plan  $\sigma_v$  du cyclohexane contenant le carbone substitué. A la position orthogonale entre ces deux plans, dite "perpendiculaire", correspond une énergie supérieure à la première de 16,41 kJ/mol.

Le passage du phényl-cyclohexane aux composés **1** et **2** étudiés suppose, d'une part, le remplacement de l'un des deux atomes de carbone en  $\alpha$  du site de liaison par un oxygène, avec disparition des effets stériques associés aux deux atomes d'hydrogène initialement présents sur ce carbone dans le phényl-cyclohexane,

TABLEAU I

Longueurs des liaisons (Å) pour les composés **1** et **2**

	<b>1</b>	<b>2</b>		<b>1</b>	<b>2</b>
C-1–C-2	1.510(6)	1.531(7)	C-10–C-11	1.375(9)	1.358(14)
C-1–C-7	1.492(7)	1.502(7)	C-11–C-12	1.394(7)	1.394(11)
C-1–O-5	1.425(6)	1.428(6)	C-12–C-7	1.380(7)	1.351(9)
C-2–C-3	1.501(7)	1.505(7)	C-21–C-22	1.487(7)	1.480(9)
C-2–O-2	1.447(6)	1.444(6)	C-21–O-2	1.356(5)	1.362(7)
C-3–C-4	1.529(7)	1.522(7)	C-21–O-21	1.194(6)	1.192(7)
C-3–O-3	1.442(5)	1.453(6)	C-31–C-32	1.480(7)	1.472(10)
C-4–C-5	1.523(7)	1.520(7)	C-31–O-3	1.363(6)	1.363(7)
C-4–O-4	1.449(6)	1.457(6)	C-31–O-31	1.197(7)	1.197(8)
C-5–C-6	1.518(8)	1.500(8)	C-41–C-42	1.488(9)	1.510(11)
C-5–O-5	1.420(6)	1.416(6)	C-41–O-4	1.343(6)	1.355(8)
C-6–O-6	1.448(6)	1.424(7)	C-41–O-41	1.215(8)	1.176(9)
C-8–C-9	1.384(8)	1.395(11)	C-61–C-62	1.482(10)	1.457(10)
C-8–C-7	1.401(7)	1.348(7)	C-61–O-6	1.346(9)	1.358(8)
C-9–C-10	1.378(8)	1.351(13)	C-61–O-61	1.171(10)	1.166(9)

TABLEAU II

Angles de valence (°) pour les composés **1** et **2**

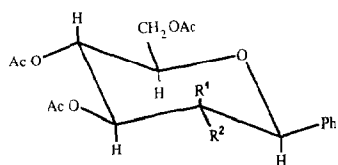
	<b>1</b>	<b>2</b>		<b>1</b>	<b>2</b>
C-2-C-1-C-7	115.2(4)	114.6(5)	C-7-C-8-C-9	120.2(5)	121.8(7)
C-2-C-1-O-5	107.4(4)	109.5(4)	C-8-C-9-C-10	120.5(5)	119.1(8)
C-7-C-1-O-5	110.1(4)	109.3(4)	C-9-C-10-C-11	120.1(5)	120.3(8)
C-1-C-2-C-3	110.5(4)	109.3(4)	C-10-C-11-C-12	119.4(5)	119.1(8)
C-1-C-2-O-2	109.8(4)	107.1(4)	C-7-C-12-C-11	121.4(5)	121.6(7)
C-3-C-2-O-2	105.7(4)	111.5(4)	C-22-C-21-O-2	110.7(4)	111.6(5)
C-2-C-3-C-4	111.5(4)	112.1(4)	C-22-C-21-O-21	126.4(4)	125.6(6)
C-2-C-3-O-3	110.5(4)	110.4(4)	O-2-C-21-O-21	122.8(4)	122.8(6)
C-4-C-3-O-3	108.2(4)	106.4(4)	C-32-C-31-O-3	110.2(4)	111.2(6)
C-3-C-4-C-5	112.0(4)	110.4(4)	C-32-C-31-O-31	126.5(5)	126.0(6)
C-3-C-4-O-4	105.0(4)	107.0(4)	O-3-C-31-O-31	123.3(5)	122.8(6)
C-5-C-4-O-4	109.4(4)	107.8(4)	C-42-C-41-O-4	111.6(5)	109.6(7)
C-4-C-5-C-6	110.7(4)	113.0(5)	C-42-C-41-O-41	125.9(5)	126.0(7)
C-4-C-5-O-5	111.1(4)	109.4(4)	O-4-C-41-O-41	122.5(5)	124.2(7)
C-6-C-5-O-5	107.4(4)	108.8(4)	C-62-C-61-O-6	109.7(6)	111.1(6)
C-5-C-6-O-6	106.5(4)	108.7(4)	C-62-C-61-O-61	127.3(8)	127.6(7)
C-1-C-7-C-8	121.3(4)	121.0(6)	O-6-C-61-O-61	122.7(7)	121.3(7)
C-1-C-7-C-12	120.4(4)	120.9(5)	C-2-O-2-C-21	119.5(4)	116.7(4)
C-8-C-7-C-12	118.3(5)	118.1(6)	C-3-O-3-C-31	118.4(4)	115.8(4)
			C-4-O-4-C-41	119.8(4)	117.6(5)
			C-1-O-5-C-5	113.4(4)	113.1(4)
			C-6-O-6-C-61	114.4(5)	117.3(5)

d'autre part, la substitution de l'autre carbone en  $\alpha$  par un groupe acétate en position équatoriale (**1**) ou axiale (**2**). La conformation autour de C-1-C-7 est approximativement "parallèle" pour **1** (angle dièdre O-5-C-1-C-7-C-8,  $\Phi_{O_5}$ : +61,7°) (Fig. 1) et "perpendiculaire" pour **2** ( $\Phi_{O_5}$ : -13,4°) (Fig. 2), différence qui peut être à première vue attribuée au changement de configuration en C-2. Ceci mérite, cependant, une analyse plus poussée.

TABLEAU III

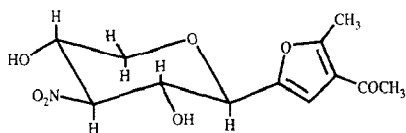
Angles de torsion (°) relatifs au cycle pyranose (intracycliques) et à la liaison C-5-C-6 dans **1** et **2**

	<b>1</b>	<b>2</b>
O-5-C-1-C-2-C-3	61.2(5)	56.2(4)
C-1-C-2-C-3-C-4	-52.4(5)	-51.6(4)
C-2-C-3-C-4-C-5	45.4(5)	51.3(4)
C-3-C-4-C-5-O-5	-47.6(5)	-54.7(4)
C-4-C-5-O-5-C-1	59.8(5)	62.8(4)
C-5-O-5-C-1-C-2	-66.1(5)	-63.8(4)
O-6-C-6-C-5-C-4	-168.5(7)	58.4(5)
O-6-C-6-C-5-O-5	70.0(6)	-63.4(5)

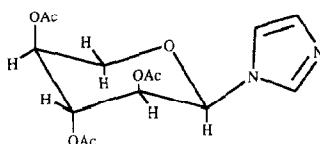


**1**  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{OAc}$

**2**  $R^1 = \text{OAc}$ ,  $R^2 = \text{H}$



**3**



**4**

En ce qui concerne le *C*-( $\beta$ -D-glucopyranosyl)benzène (**1**), l'adaptation des deux cycles se réalise avec maintient à des distances de contact de van der Waals de H-C-2 et H-C-8 (2,39 Å), d'une part, H-C-1 et H-C-12 (2,30 Å), d'autre part.

Le 3-acétyl-5-*C*-(3-désoxy-3-nitro- $\beta$ -D-xylopyranosyl)-2-méthylfuran<sup>4</sup> (**3**) présente une similitude certaine avec **1**. L'angle dièdre  $\Phi_{O-5}$  (54,3°) est très voisin de la valeur idéale pour la conformation "parallèle". Le cycle conjugué rattaché en

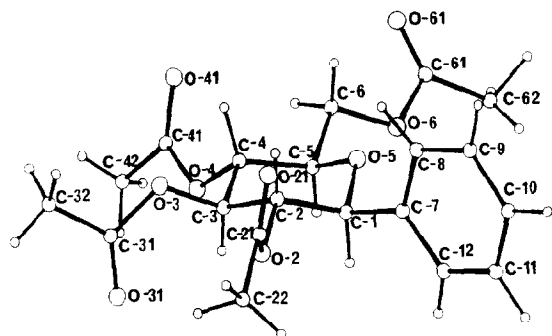


Fig. 1. *C*-( $\beta$ -D-Glucopyranosyl)benzène tétraacétate (**1**): représentation de la molécule suivant le programme ORTEP (ref 2).

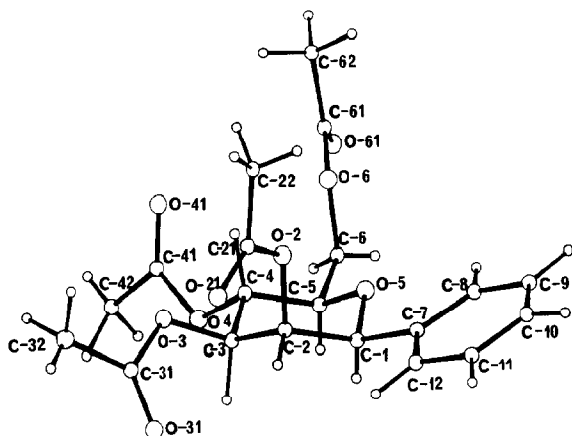


Fig. 2. C-( $\beta$ -D-Mannopyranosyl)benzène tétraacétate (**2**): représentation de la molécule suivant le programme ORTEP (ref 2).

position anomérique du D-xylose est ici pentagonal: la diminution de l'angle intracyclique en C-7 éloigne les premiers atomes de ce cycle des atomes du cycle pyranose, ce qui se traduit par des distances de contact attestant une bonne accommodation.

Pour le C-( $\beta$ -D-mannopyranosyl)benzène (**2**), la distance de contact H-C-8  $\cdots$  O-5 (2,29 Å) est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués. Ceci s'expliquerait par le fait que H-C-8 pointe en direction de la zone où se situent les deux doublets libres d'électrons de O-5, établissant une interaction dans le sens d'une légère attraction avec celui-ci.

Les calculs de distances de contact réalisés sur le modèle de la molécule **2**, dont nous avons fait varier la conformation autour de la liaison C-1–C-7, montrent qu'il existe un domaine de moindre répulsion pour des valeurs de l'angle  $\Phi_{O-5}$  comprises entre 30 et 45°. C'est effectivement ce que l'on retrouve avec un analogue de **2**, le N-(2,3,4-tri-O-acétyl- $\alpha$ -L-xylopyranosyl)-imidazole<sup>5</sup> (**4**) dont l'oxygène en C-2 est axial dans la conformation  ${}^4C_1$  du cycle pyranose. Dans ce cas, la valeur de  $\Phi_{O-5}$  est de 45,3°. La conformation autour de la liaison C-1–N-7 est donc relativement proche (à 15°) de la conformation "parallèle", l'écart étant attribuable à la répulsion entre O-2 axial et les premiers atomes du cycle conjugué. Ces mêmes calculs montrent que pour des valeurs de l'angle  $\Phi_{O-5}$  comprises entre  $-13,4^\circ$ , trouvée dans le cristal pour **2**, et  $+10^\circ$ , valeurs qui encadrent la position éclipée où le plan du cycle benzénique contient la liaison C-1–O-5, l'interaction signalée précédemment pour **2** existe, à savoir, l'attraction entre H-C-8 et O-5. On peut remarquer que l'angle intracyclique ayant pour sommet l'atome lié à C-1 décroît de 118,1° pour le noyau benzénique de **2**, à 106,1° pour le cycle pentagonal de l'imidazole de **4**. L'effet est double: les interactions stériques entre les régions avoisinantes des deux cycles diminuent mais, par ailleurs, la possibilité d'interaction attractive entre H-C-8 et O-5 a disparu. Il semble donc bien que cette

dernière interaction favorise pour **2** la conformation trouvée, éventuellement modulée et stabilisée par les effets de champ cristallin.

La question peut être posée de l'incidence de la présence d'un noyau benzénique en C-1 sur la géométrie de la molécule de l'ose.

En ce qui concerne les angles extracycliques C-2–C-1–X et O-5–C-1–X, le premier est systématiquement trouvé supérieur au second pour tous les composés de **1** à **4** dont C-1 porte un cycle conjugué: la différence angulaire est comprise entre 3,5 et 8,4°, valeurs supérieures à celles des  $\beta$ -D-pyranoses<sup>6</sup> (en moyenne 2,7 et 2,9° respectivement pour les études en diffraction des neutrons ou des rayons X). Il semble donc que les interactions stériques entre O-2 et le cycle conjugué accentuent le déplacement de celui-ci vers la zone moins encombrée du O-5.

Les écarts de conformation du cycle pyranose par rapport à la conformation idéale  ${}^4C_1$ , sont caractérisés par les trois paramètres Q,  $\theta$  et  $\phi$  définis par Cremer et Pople<sup>7</sup>. La valeur du paramètre Q (0,563 Å pour **1**; 0,566 Å pour **2**) est conforme à celle des hexopyranoses<sup>8</sup>. Le paramètre  $\theta$ , qui traduit l'écart à la régularité de la conformation chaise, atteste que le cycle pyranose est beaucoup plus perturbé pour **1** (10,85°) que pour **2** (4,97°). Le paramètre  $\phi$  indique le sens de la déformation très limitée du cycle pyranose en direction de  $E_1$  pour **1**, de  ${}^0E$  pour **2**. Ceci traduit respectivement un léger aplatissement du cycle pyranose dans la zone opposée à C-1 ou à O-5.

Il semblerait que la conformation adoptée autour de C-5–C-6, *gt* (*g*/O-5; *t*/C-4) pour **1**, *gg* pour **2**, corresponde à une position optimale du groupe acétate porté par C-6, éloignant au maximum son groupe méthyle terminal du noyau benzénique.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les C-glycosylarènes **1** et **2** ont été préparés au laboratoire du Professeur Czernecki où ils ont donné lieu à diverses études spectroscopiques<sup>1</sup>. Ils se

TABLEAU IV

Paramètres des mailles cristallines de **1** et **2** et conditions d'enregistrement des données de diffraction

	<b>1</b>	<b>2</b>
<i>a</i>	26.135(5) Å	20,261(7) Å
<i>b</i>	13,881(4)	10,651(3)
<i>c</i>	5,755(3)	9,995(3)
<i>V</i>	2087,79 Å <sup>3</sup>	2156,92 Å <sup>3</sup>
<i>d<sub>x</sub></i> ( <i>Z</i> = 4)	1,30 g/mL	1,26 g/mL
Nombre total de réflexions mesurées	4431	4131
Nombre de réflexions indépendantes ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	2027	2108
Facteur d'accord	0,066	0,072

TABLEAU V

Coordonnées et coefficients équivalents d'agitation thermique des atomes de carbone et d'oxygène

	Composé 1				Composé 2			
	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{éq}}^a$	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{éq}}^a$
C-1	0.3464(2)	0.4122(4)	-0.6777(10)	0.031(6)	0.8687(2)	0.4711(5)	-0.0353(5)	0.061(5)
C-2	0.4034(2)	0.4135(4)	-0.7208(10)	0.030(6)	0.8079(2)	0.4174(4)	-0.1062(6)	0.058(5)
C-3	0.4198(2)	0.3231(5)	-0.8430(9)	0.035(7)	0.7683(2)	0.3408(5)	-0.0085(5)	0.058(5)
C-4	0.4011(2)	0.2331(4)	-0.7155(11)	0.038(7)	0.8104(2)	0.2441(5)	-0.0641(5)	0.056(5)
C-5	0.3453(2)	0.2416(4)	-0.6425(12)	0.041(8)	0.8712(2)	0.3061(5)	-0.1241(5)	0.063(5)
C-6	0.3314(3)	0.1629(5)	-0.4706(14)	0.054(9)	0.9172(3)	0.2141(6)	0.1893(6)	0.083(7)
C-7	0.3250(2)	0.5017(4)	-0.5719(9)	0.032(6)	0.9129(2)	0.5490(5)	-0.1228(6)	0.061(5)
C-8	0.3419(2)	0.5349(5)	-0.3551(10)	0.044(8)	0.9791(3)	0.5367(6)	-0.1168(7)	0.094(8)
C-9	0.3219(2)	0.6187(5)	-0.2619(12)	0.049(8)	1.0210(4)	0.6094(8)	-0.1959(12)	0.128(12)
C-10	0.2849(2)	0.6699(5)	-0.3796(13)	0.054(9)	0.9947(5)	0.6953(8)	-0.2798(9)	0.118(11)
C-11	0.2680(2)	0.6387(5)	-0.5931(13)	0.050(9)	0.9283(5)	0.7121(8)	-0.2850(9)	0.133(11)
C-12	0.2876(2)	0.5535(4)	-0.6857(11)	0.039(7)	0.8877(3)	0.6364(7)	-0.2063(8)	0.110(9)
C-21	0.4427(2)	0.5684(4)	-0.7945(11)	0.039(7)	0.7960(3)	0.3454(6)	-0.3313(6)	0.073(6)
C-22	0.4515(2)	0.6403(4)	-0.9819(12)	0.056(9)	0.8276(4)	0.2709(7)	-0.4386(6)	0.106(8)
C-31	0.4969(2)	0.3186(4)	-1.0729(10)	0.044(7)	0.6614(3)	0.3371(6)	-0.1086(8)	0.090(8)
C-32	0.5533(2)	0.3162(4)	-1.0517(12)	0.053(8)	0.6152(3)	0.2604(7)	-0.1875(10)	0.129(10)
C-41	0.4249(2)	0.0698(4)	-0.8135(12)	0.045(8)	0.7619(4)	0.0689(7)	0.1799(7)	0.092(9)
C-42	0.4303(3)	0.0020(5)	-1.0123(13)	0.067(10)	0.7180(4)	0.0369(7)	0.2970(8)	0.132(10)
C-61	0.2576(3)	0.1077(6)	-0.2789(18)	0.080(13)	0.9642(3)	0.0154(6)	0.1382(8)	0.081(8)
C-62	0.2009(3)	0.1110(6)	-0.2804(20)	0.111(17)	0.9794(3)	-0.0697(7)	0.0283(7)	0.108(9)
O-2	0.4161(1)	0.4917(2)	-0.8765(6)	0.033(4)	0.8317(2)	0.3415(3)	-0.2158(4)	0.058(3)
O-3	0.4749(1)	0.3187(3)	-0.8581(6)	0.036(4)	0.7170(2)	0.2711(3)	-0.0778(4)	0.069(3)
O-4	0.4064(1)	0.1555(3)	-0.8822(7)	0.040(4)	0.7708(2)	0.1948(3)	0.1738(4)	0.071(4)
O-5	0.3357(1)	0.3315(2)	-0.5327(6)	0.039(4)	0.9060(1)	0.3712(3)	0.0226(3)	0.059(3)
O-6	0.2762(2)	0.1644(3)	-0.4489(9)	0.062(6)	0.9372(2)	0.1238(4)	0.0923(4)	0.080(4)
O-21	0.4563(2)	0.5749(3)	-0.5969(7)	0.057(6)	0.7459(2)	0.4031(4)	-0.3417(5)	0.099(5)
O-31	0.4727(2)	0.3204(5)	-1.2496(7)	0.076(8)	0.6533(2)	0.4439(4)	-0.0755(6)	0.119(6)
O-41	0.4349(2)	0.0521(3)	-0.6118(8)	0.062(6)	0.7882(3)	-0.0036(4)	0.1087(5)	0.125(7)
O-61	0.2838(3)	0.0585(6)	-0.1640(15)	0.156(1)	0.9744(3)	0.0000(5)	0.2518(6)	0.132(7)

$$^a U_{\text{éq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* \cdot a_j^* a_i \cdot a_j.$$

présentent sous l'aspect d'aiguilles prismatiques incolores transparentes, de dimensions respectives  $2 \times 0,3 \times 0,2$  mm et  $2 \times 0,2 \times 0,1$  mm.

Les paramètres des deux mailles cristallines orthorhombiques (groupe spatial  $P2_12_12_1$ ), déterminés et affinés au moyen d'un diffractomètre Philips PW 1100, avec le rayonnement  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), et les conditions d'enregistrement sont donnés dans le Tableau IV. Après correction de Lorentz et de polarisation, les méthodes directes (programmes DEVIN<sup>9</sup> pour **1** et SHELXS86<sup>10</sup> pour **2**) ont été appliquées à la résolution des deux structures et ont conduit au repérage de tous les atomes d'oxygène et de carbone pour les deux composés. Par application du programme SHELX76 (ref. 11), l'affinement des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope de ces atomes, et le calcul de séries "différence" ont abouti à la localisation de tous les atomes d'hydrogène. Le facteur de température isotrope de chaque atome d'hydrogène est celui de l'atome

lourd auquel il est rattaché. Les derniers cycles d'affinement par moindres carrés, basés sur la minimisation de la fonction  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  ( $w = 1/\sigma^2(F)$ ), ont donné pour  $R_w$  les valeurs 0.063 pour **1** et 0.064 pour **2**.

Les coordonnées atomiques sont regroupées dans le Tableau V. Les coordonnées des atomes d'hydrogène, les paramètres d'agitation thermique anisotrope des autres atomes et la liste des facteurs de structure observés et calculés sont déposés\*.

## RÉFÉRENCES

- 1 V. Bellosta, C. Chassignard et S. Czernecki, *Carbohydr. Res.*, 219 (1991) 1–7, et références citées.
- 2 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.
- 3 N.L. Allinger et M.T. Tribble, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3259–3262.
- 4 A. Conde, E. Moreno et R. Marquez, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 2730–2733.
- 5 P. Lüger, G. Kothe et H. Paulsen, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2626–2634.
- 6 F. Longchambon, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris-Nord, 1983.
- 7 D. Cremer et J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1354–1358.
- 8 A. Neuman, J. Becquart, D. Avenel, H. Gillier-Pandraud et P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.*, 139 (1985) 23–34.
- 9 C. Riche, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 29 (1973) 133–137; *Eur. Crystallogr. Meet. 7th*, Jerusalem, 1982, *Abstr.*, 25.
- 10 G. Sheldrick, SHELXS86, Program for Automatic Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1986.
- 11 G. Sheldrick, SHELX,76, A Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, 1976.

\* Ces données ont été déposées et peuvent être obtenues auprès de Elsevier Science Publishers B.V., B.B.A. Data Deposition, P.O. Box 1527, Amsterdam, The Netherlands, sous la référence No. 538, *Carbohydr. Res.*, 244 (1993) 197–204.