

This on integration by parts gives

$$I_2 = \frac{\sqrt{2}}{2\pi} \frac{D\sqrt{1-D^2} \cos \alpha}{(2D^2 \sin^2 \alpha + 1 - D^2)} \left[1 + \frac{\sqrt{2D \cos \alpha}}{\sqrt{1+D^2}} \right] \quad (\text{B9})$$

$$P(\alpha) = I_1 + I_2 = \frac{\sqrt{1-D^2}}{2\pi\sqrt{1+D^2}} + \frac{\sqrt{2}}{2\pi} \frac{D\sqrt{1-D^2} \cos \alpha}{(2D^2 \sin^2 \alpha + 1 - D^2)} \left(1 + \frac{\sqrt{2D \cos \alpha}}{\sqrt{1+D^2}} \right).$$

References

- GRADSHTEYN, I. S. & RYZHIK, I. M. (1965). *Tables of Integrals, Series and Products*. New York: Academic Press.
- LUZZATI, V. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 802–810.
- LUZZATI, V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 550–552.
- PARTHASARATHY, S. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1028–1035.
- PARTHASARATHY, S. & PARTHASARATHI, V. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 310–315.
- PARTHASARATHY, S. & SRINIVASAN, R. (1967). *Indian J. Pure Appl. Phys.* **5**, 502–510.
- RAMACHANDRAN, G. N., SRINIVASAN, R. & RAGHUPATHY SARMA, V. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 662–666.
- SRINIVASAN, R. (1965). *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **3**, 187–190.
- SRINIVASAN, R. & CHANDRASEKARAN, R. (1966). *Indian J Pure Appl. Phys.* **4**, 178–186.
- SRINIVASAN, R. & PARTHASARATHY, S. (1975). *Some Statistical Applications in X-ray Crystallography*. London: Pergamon Press. In the press.
- SRINIVASAN, R., RAGHUPATHY SARMA, V. & RAMACHANDRAN, G. N. (1963a). *Acta Cryst.* **16**, 1151–1156.
- SRINIVASAN, R., RAGHUPATHY SARMA, V. & RAMACHANDRAN, G. N. (1963b). In *Crystallography and Crystal Perfection*. p. 85. Edited by G. N. RAMACHANDRAN. London: Academic Press.
- SRINIVASAN, R. & RAMACHANDRAN, G. N. (1965a). *Acta Cryst.* **19**, 1003–1007.
- SRINIVASAN, R. & RAMACHANDRAN, G. N. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 1008–1014.
- SRINIVASAN, R. & RAMACHANDRAN, G. N. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 570–571.
- SRINIVASAN, R., SUBRAMANIAN, E. & RAMACHANDRAN, G. N. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1010–1014.
- SRINIVASAN, R. & SWAMINATHAN, P. (1975). *Curr. Sci.* In the press.
- SRINIVASAN, R., SWAMINATHAN, P. & CHACKO, K. K. (1972). *Curr. Sci.* **41**, 768–769.
- SRINIVASAN, R. & VIJAYALASHMI, B. K. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, S 9.
- SRINIVASAN, R., VIJAYALAKSHMI, B. K. & PARTHASARATHY, S. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 535–538.

Acta Cryst. (1975). **A31**, 318

Etude Expérimentale des Susceptibilités Diamagnétiques Moléculaires. III. Stéroïdes C₂₁

PAR G. VAN DEN BOSSCHE ET R. SOBRY

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B 4000 Liège, Belgique

(Reçu le 9 septembre 1974, accepté le 18 novembre 1974)

Within the framework of the research undertaken in the authors' laboratory, the magnetic anisotropy of some corticosteroids C₂₁ has been studied. The diamagnetic molecular tensors are deduced from the measured crystal tensors by an original method. The orientation of the principal molecular axes with regard to the steroid skeleton is given.

Introduction

Si, depuis de nombreuses années déjà, des chercheurs se penchent sur les propriétés diamagnétiques des molécules, ce sont les composés organiques et même, plus spécialement, les aromatiques qui constituent le terrain de prédilection aussi bien des expérimentateurs que des théoriciens.

Le manque presque total d'informations sur les propriétés diamagnétiques de l'importante famille que constituent les stéroïdes, nous a incités à explorer ce domaine. Notre but est de tenter d'obtenir des renseignements sur la conformation des molécules des stéroïdes et plus particulièrement sur celle des molécules de corticostéroïdes C₂₁, composés qui exercent

sur l'organisme deux types très importants d'activité, d'une part, une activité minéralocorticoïde et, d'autre part, une activité glucocorticoïde. Ces renseignements pourront se révéler d'une grande utilité lorsque nous serons en mesure d'étudier les interactions au niveau moléculaire entre les corticostéroïdes et les macromolécules réceptrices.

Résultats

Dans l'optique décrite dans l'introduction, nous avons entrepris la mesure et l'interprétation des propriétés diamagnétiques d'un certain nombre de corticostéroïdes C₂₁. En effet, si nous parvenons à déterminer le tenseur attaché à la molécule à partir du ten-

seur cristallin diamagnétique mesuré, les vecteurs propres du tenseur ainsi obtenu doivent nous fournir des directions qui ont une signification physique et qui constituent des pivots du squelette moléculaire.

Au total, nous avons étudié 20 corticostéroïdes, leur liste est reprise dans le Tableau 1, cependant une investigation complète n'a pu être réalisée que pour onze d'entre eux car elle implique l'obtention de monocristaux de la taille requise pour les mesures d'anisotropie. Les techniques de mesure utilisées ont déjà été reprises dans des articles précédents (Van den Bossche, 1971).

Les résultats des mesures sont repris dans les Tableaux 2 et 3 pour les composés cristallisant respectivement dans les systèmes orthorhombique et monoclinique. Dans tous les tableaux, les susceptibilités sont exprimées en 10^{-6} cm³/mole.

Pour exploiter les résultats de ces mesures, il est indispensable de remonter du tenseur cristallin au tenseur moléculaire (Van den Bossche & Sobry, 1974).

Si, pour certains composés, notamment les aromatiques, l'étude aux rayons X permet la mise en évidence d'éléments de symétrie moléculaire et, par conséquent, permet de fixer le choix des axes principaux moléculaires, par contre pour les stéroïdes, la conformation de la molécule exclut tout choix *a priori*. Par conséquent, dans ce cas, si l'on veut espérer obtenir des renseignements moléculaires, il est indispensable de traiter plusieurs composés simultanément.

A l'examen de la liste des composés dont nous avons pu mesurer les tenseurs cristallins, il apparaît que quatre composés seulement ne se différencient de la progestérone que par le remplacement d'un ou plusieurs groupement(s) CH par une ou plusieurs fonction(s) COH: ce sont la 17 α -hydroxyprogestérone, la 11-désoxycorticostérone, le 11-désoxycortisol et la corticostérone. Par conséquent, ces cinq composés peuvent être traités simultanément (18 équations, cf. Tableau 4); les configurations inconnues sont, d'une part, le squelette stéroïde c'est-à-dire celui de la

Tableau 1. Liste des composés étudiés

Nom usuel	Nom chimique
Prégnénone	Δ^5 -prégnène-3 β -ol-20-one
Progestérone	Δ^4 -prégnène-3,20-dione
11-Désoxycorticostérone	Δ^4 -prégnène-21-ol-3,20-dione
Corticostérone	Δ^4 -prégnène-11 β ,21-diol-3,20-dione
11-Déhydrocorticostérone	Δ^4 -prégnène-21-ol-3,11 β ,20-trione
Aldostérone	Δ^4 -prégnène-18-al-11 β ,21-diol-3,20-dione
17 α -Hydroxyprogestérone	Δ^4 -prégnène-17 α -ol-3,20-dione
11-Désoxycortisol	Δ^4 -prégnène-17 α ,21-diol-3,20-dione
Cortisol	Δ^4 -prégnène-11 β ,17 α ,21-triol-3,20-dione
Prednisolone	$\Delta^{1,4}$ -prégnadiène-11 β ,17 α ,21-triol-3,20-dione
Cortisone	Δ^4 -prégnène-17 α ,21-diol-3,11,20-trione
Prednisone	$\Delta^{1,4}$ -prégnadiène-17 α ,21-diol-3,11,20-trione
9 α -Fluorocortisol	9 α -Fluoro- Δ^4 -prégnène-11 β ,17 α ,21-triol-3,20-dione
6 α -Méthylprednisolone	6 α -Méthyle- $\Delta^{1,4}$ -prégnadiène-11 β ,17 α ,21-triol-3,20-dione
16 α -Méthylprednisolone	16 α -Méthyle- $\Delta^{1,4}$ -prégnadiène-11 β ,17 α ,21-triol-3,20-dione
16 α -Hydroxyprednisolone	$\Delta^{1,4}$ -prégnadiène-11 β ,16 α ,17 α ,21-tétraol-3,20-dione
Triamcinolone	9 α -Fluoro- $\Delta^{1,4}$ -prégnadiène-11 β ,16 α ,17 α ,21-tétraol-3,20-dione
Dexaméthasone	9 α -Fluoro-16 α -méthyle- $\Delta^{1,4}$ -prégnadiène-11 β ,17 α ,21-triol-3,20-dione
Bétaméthasone	9 α -Fluoro-16 β -méthyle- $\Delta^{1,4}$ -prégnadiène-11 β ,17 α ,21-triol-3,20-dione
9 α -Fluoro-6 α -méthylprednisolone	9 α -Fluoro-6 α -méthyle- $\Delta^{1,4}$ -prégnadiène-11 β ,17 α ,21-triol-3,20-dione

Tableau 2. Composés cristallisant dans le système orthorhombique

Nom du composé	Anisotropies	$\bar{\chi}$	χ_a	χ_b	χ_c
Progestérone	$\chi_b - \chi_a = -20,21$	-204,56	-190,9 ₁	-211,1 ₂	-211,6 ₄
	$\chi_c - \chi_b = -0,52$				
	$\chi_c - \chi_a = -20,73$				
17 α -Hydroxyprogestérone	$\chi_a - \chi_b = -0,44$	-210,90	-211,5 ₁	-211,0 ₇	-210,1 ₁
	$\chi_b - \chi_c = -0,96$				
	$\chi_a - \chi_c = -1,40$				
Cortisone	$\chi_b - \chi_a = -8,45$	-212,80	-211,1 ₀	-219,5 ₅	-207,7 ₆
	$\chi_b - \chi_c = -11,79$				
	$\chi_a - \chi_c = -3,34$				
9 α -Fluorocortisol	$\chi_b - \chi_a = -3,21$	-229,40	-229,7 ₄	-232,9 ₅	-225,5 ₁
	$\chi_b - \chi_c = -7,44$				
	$\chi_a - \chi_c = -4,23$				
16 α -Hydroxyprednisolone	$\chi_a - \chi_b = -18,64$	-221,16	-226,1 ₈	-207,5 ₄	-229,7 ₄
	$\chi_c - \chi_b = -22,20$				
	$\chi_c - \chi_a = -3,56$				
Dexaméthasone	$\chi_b - \chi_a = -4,93$	-233,21	-236,9 ₂	-241,8 ₅	-220,8 ₅
	$\chi_b - \chi_c = -21,00$				
	$\chi_a - \chi_c = -16,07$				

progestérone et, d'autre part, le groupement (COH)-(CH). Le tenseur du squelette stéroïde fait intervenir six inconnues, les six composantes indépendantes du tenseur rapporté au système d'axes dextrorsum L_S , M_S , N_S défini comme suit, cf. Fig. 1:

N_S : la normale au plan moyen des atomes de carbone C(1) à C(17)

L_S : la projection dans ce plan moyen de la parallèle à la direction moyenne de C(6)-C(7), C(8)-C(14), C(10)-C(9) et C(11)-C(12).

M_S : la perpendiculaire à N_S et L_S .

Les raisons qui ont motivé ce choix des axes moléculaires apparaissent plus clairement si l'on remarque que ces axes représentent approximativement la longueur du stéroïde pour L_S , sa largeur pour M_S et sa hauteur pour N_S .

Quant au tenseur du groupement (COH)-(CH), il est rapporté aux axes suivants:

N : la normale au plan des trois atomes C, O et H

L : la direction de la liaison C-O

M : la perpendiculaire à L dans le plan COH.

Le trièdre L , M , N est dextrorsum; ce groupement a été traité en toute rigueur à six inconnues, mais il est apparu, à la suite de considérations statistiques [Test F de Snedecor (Anderson & Bancroft, 1952)], que la normale au plan est un axe principal, ce qui était prévisible. Le test F permet de voir si une variable diffère significativement de zéro ou non et, par consé-

quent, si elle apporte une amélioration sensible à l'affinement par moindres carrés. A cette fin, il est intéressant de comparer les paramètres statistiques lorsque le groupement (COH)-(CH) est considéré à quatre ou six inconnues; la valeur de F à deux et cinq degrés de liberté vaut 0,046 alors que la valeur théorique qui a une probabilité de 5% d'être dépassée vaut 5,79, en conséquence l'hypothèse à quatre inconnues ne peut être rejetée et nous admettrons que la normale à COH est un axe principal. Aussi ne donnerons-nous les résultats que dans cette dernière hypothèse.

Nous disposons ainsi d'un système de 18 équations à dix inconnues. Les solutions sont reprises dans le Tableau 5: les six premières composantes sont relatives au squelette stéroïde, les quatre dernières au groupement (COH)-(CH).

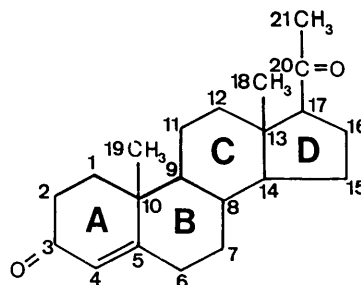


Fig. 1. Progestérone.

Tableau 3. Composés cristallisant dans le système monoclinique

Non du composé	Anisotropies	χ	χ_1	χ_3	χ_2	φ
Prégnénolone	$\chi_2 - \chi_1 = -11,85$	-216,83	-210,7 ₄	-217,1 ₅	-222,5 ₉	-47°, 20
	$\chi_2 - \chi_3 = -5,44$					
	$\chi_3 - \chi_1 = -6,41$					
11-Désoxycorticostérone	$\chi_2 - \chi_1 = -10,55$	-211,07	-196,0 ₈	-230,5 ₀	-206,6 ₃	53°, 97
	$\chi_3 - \chi_2 = -23,87$					
	$\chi_3 - \chi_1 = -34,42$					
Corticostérone	$\chi_2 - \chi_1 = -8,61$	-217,20	-201,8 ₅	-239,2 ₈	-210,4 ₆	54°, 75
	$\chi_3 - \chi_2 = -28,82$					
	$\chi_3 - \chi_1 = -37,43$					
11-Désoxycortisol	$\chi_2 - \chi_1 = -27,11$	-217,67	-204,8 ₁	-216,2 ₆	-231,9 ₂	16°, 50
	$\chi_2 - \chi_3 = -15,66$					
	$\chi_3 - \chi_1 = -11,45$					
6 α -Méthylprednisolone	$\chi_2 - \chi_1 = -28,90$	-227,85	-212,8 ₂	-228,9 ₉	-241,7 ₂	71°, 39
	$\chi_2 - \chi_3 = -12,73$					
	$\chi_3 - \chi_1 = -16,17$					

Tableau 4. Nombre d'équations et les configurations pour la progestérone et les quatre composés associés

	Structure Référence	Système	Nombre d'équations	Configurations Stéroïde (COH)-(CH)
Progestérone	Campsteyn, Dupont & Dideberg (1972)	Ortho- rhombique	3	1 0
17 α -Hydroxyprogestérone	Declercq, Germain & Van Meerssche (1972)	Ortho- rhombique	3	1 1 en C(17)
11-Désoxycorticostérone	Dideberg, Campsteyn & Dupont (1973)	Mono- clinique	4	1 1 en C(21)
11-Désoxycortisol	Dupont, Dideberg & Campsteyn (1973)	Mono- clinique	4	1 2 en C(17) et C(21)
Corticostérone	Campsteyn, Dupont & Dideberg (1973)	Mono- clinique	4	1 2 en C(11) et C(21)

Tableau 5. Les solutions des 18 équations

Solution	Ecart-type: σ
$x_1 = -201,68$	1,92
$x_2 = -197,66$	2,13
$x_3 = -214,30$	2,64
$x_4 = -6,04$	2,00
$x_5 = 12,13$	2,66
$x_6 = 0,16$	1,74
$x_7 = -1,87$	3,05
$x_8 = -6,97$	2,24
$x_9 = -10,48$	1,86
$x_{10} = -3,28$	1,24

Le Tableau 6 nous donne les tenseurs diagonalisés: valeurs principales et angles des directions principales avec les axes L_S , M_S , N_S pour le squelette stéroïde et avec les axes L , M , N pour le groupement (COH)-(CH). A partir de ces valeurs, nous pouvons calculer les différents tenseurs principaux moléculaires (Tableau 7).

Tableau 6. Tenseurs principaux des configurations

(a) Squelette du stéroïde

Valeurs propres	Angle (en °) des vecteurs propres avec			
	L_S	M_S	N_S	
k_1	-190,52	44,3	126,7	68,8
k_2	-201,01	63,4	37,8	65,3
k_3	-222,13	122,4	97,9	33,6

(b) Groupement (COH)-(C-H)

Valeurs propres	Angle (en °) des vecteurs propres avec			
	L	M	N	
k_1	-0,26	26,1	116,1	90
k_2	-8,57	63,9	26,1	90
k_3	-10,48	90	90	0

Tableau 7. Tenseurs principaux moléculaires

	Valeurs propres	Angles (en °) des vecteurs propres avec		
		L_S	M_S	N_S
Progesterone				
k_1	-190,52	44,3	126,7	68,8
k_2	-201,01	63,4	37,8	65,3
k_3	-222,13	122,4	97,9	33,6
17 α -Hydroxyprogesterone				
k_1	-198,73	45,3	123,8	63,8
k_2	-211,12	69,9	35,8	61,7
k_3	-223,12	128,4	100,5	40,3
11-Désoxycorticostérone				
k_1	-192,36	35,6	112,1	63,6
k_2	-208,24	74,3	23,1	73,5
k_3	-232,36	121,1	96,4	31,9
11-Désoxycortisol				
k_1	-202,54	38,6	104,2	55,0
k_2	-216,26	86,4	19,0	71,4
k_3	-233,48	128,4	102,3	41,0
Corticostérone				
k_1	-201,85	34,2	103,5	59,2
k_2	-211,38	86,1	19,1	71,3
k_3	-239,04	123,9	103,3	37,1

Comme nous l'avons déjà signalé, c'est surtout l'orientation du tenseur principal moléculaire par rapport au squelette qui nous intéresse (Tableau 8).

Tableau 8. Orientation des axes principaux moléculaires par rapport au squelette (unité d'angle: le degré)

	k_1	k_2	k_3
C(3)-C(6)	5,1	93,0	94,1
C(2)-C(3)	81,2	9,7	85,8
C(5)-C(10)	95,7	10,9	99,3
C(7)-C(8)	89,8	6,3	96,3
C(9)-C(11)	90,2	9,6	99,6
C(13)-C(14)	92,5	8,6	81,7
C(9)-C(19)	103,0	83,2	14,7
	k_2		k_3
C(3)-C(6)	93,0	C(7)-C(8)	96,3
C(3)-C(7)	87,4	C(7)-C(9)	96,3
C(6)-C(7)	74,0	C(7)-C(11)	97,9
		C(8)-C(9)	94,0
C(1)-C(10)	101,5	C(8)-C(11)	98,2
C(1)-C(9)	87,3	C(9)-C(11)	99,6
C(1)-C(8)	96,1		
C(1)-C(14)	90,0	C(3)-C(4)	95,3
C(1)-C(15)	94,3	C(3)-C(5)	97,9
C(10)-C(9)	105,7	C(3)-C(6)	94,1
C(10)-C(8)	87,6	C(4)-C(5)	98,7
C(10)-C(14)	85,5	C(4)-C(6)	93,3
C(10)-C(15)	91,8	C(5)-C(6)	87,6
C(9)-C(8)	69,8		
C(9)-C(14)	92,7	C(12)-C(13)	86,4
C(9)-C(15)	98,7	C(12)-C(14)	82,7
C(8)-C(14)	74,2	C(12)-C(15)	88,5
C(8)-C(15)	91,3	C(13)-C(14)	81,7
C(14)-C(15)	108,2	C(13)-C(15)	90,0
		C(14)-C(15)	98,2
C(11)-C(12)	74,3		
C(11)-C(13)	92,5		
C(11)-C(17)	91,2		
C(12)-C(13)	110,0		
C(12)-C(17)	100,9		
C(13)-C(17)	89,1		

L'axe principal k_3 est perpendiculaire au plan C(7)-C(8)-C(9)-C(11) qui peut être considéré comme le plan charnière du squelette et aux plans C(3)-C(4)-C(5)-C(6) et C(12)-C(13)-C(14)-C(15) qui lui sont parallèles, cette direction est voisine de C(9)-C(19).

Les axes principaux k_1 et k_2 sont évidemment situés dans ce plan:

k_2 est parallèle à C(7)-C(8) et C(9)-C(11) et aux directions qui leur sont parallèles à savoir C(5)-C(10) et C(14)-C(13) les directions de jonction des cycles A et B d'une part, C et D d'autre part; il est perpendiculaire aux trois plans parallèles C(3)-C(6)-C(7), C(1)-C(10)-C(9)-C(8)-C(14)-C(15) et C(11)-C(12)-C(13)-C(17).

k_1 est perpendiculaire à la direction de jonction des cycles $A-B$ et $C-D$; il est presque parallèle à C(3)-C(6).

Dans le cas du squelette stéroïde (Tableau 5), les erreurs relatives sont de l'ordre de 2% sur les composantes diagonales du tenseur et beaucoup plus grandes sur les autres composantes car ces dernières sont sensiblement plus faibles. Dans le cas du groupement (COH)-(CH), l'ordre de grandeur des erreurs est celui des valeurs.

Le fait que les erreurs soient grandes, résulte:

(a) du petit nombre d'équations par rapport au nombre d'inconnues. Au vu de ces erreurs relativement

importantes, alors que l'on dispose de 18 équations pour dix inconnues, on comprend mieux les aléas d'une méthode telle que celle présentée par de Villepin (1963) et notamment le risque d'erreurs en cascade.

(b) de l'environnement différent des groupements (COH)-(CH). En fait les COH se trouvent dans trois types différents d'environnement et ce que l'on envisage c'est un effet moyen (Baudet, 1961; Haberditzl, 1964, 1966).

(c) de l'imprécision affectant les hydrogènes expérimentaux (de 1 à 10%). Les hydrogènes sont affectés d'une indétermination inhérente à la méthode de détermination par rayons X et d'autre part ils ne participent pas aux derniers cycles d'affinement de la structure.

Ces constatations doivent inciter à ne se servir que de structures récentes et si possible de structures neutroniques. L'accord entre valeurs observées et valeurs calculées est néanmoins très bon compte tenu des approximations sur les COH. L'écart moyen $\bar{\epsilon}$ est de 1,11 et est donc inférieur aux erreurs expérimentales; la validité du principe d'additivité tensorielle s'en trouve donc confirmée.

Applications particulières

A partir des éléments déterminés précédemment, il nous est possible de calculer de façon approchée les tenseurs moléculaires de certains autres stéroïdes, par exemple du 9 α -fluorocortisol.

Ce composé, qui cristallise dans le système orthorhombique, est constitué du squelette stéroïde sur lequel sont greffés trois groupements hydroxyles en C(11), C(17) et C(21) ainsi qu'un groupement fluoré en C(9). Seul le tenseur du groupement (CF)-(CH) n'est pas connu, il peut être déterminé à partir du traitement de 9 α -fluorocortisol seul ou traité simultanément avec les cinq composés précédents. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont identiques et sont repris dans le Tableau 9.

Tableau 9. Tenseur principal moléculaire du 9 α -fluorocortisol

	Valeurs propres	Angles des vecteurs propres (en °)		
		L_s	avec M_s	N_s
9 α -Fluorocortisol				
Seul				
k_1	-215,97	40,2	105,1	53,8
k_2	-226,43	87,9	21,3	68,8
k_3	-245,81	130,1	104,7	43,9
Simultanément				
k_1	-216,02	40,4	105,1	53,6
k_2	-226,29	87,8	21,2	69,0
k_3	-245,90	130,3	104,5	43,9

Conclusions

C'est, dans le cas des stéroïdes, que la raison fondamentale, qui a été à la base de l'élaboration du modèle proposé antérieurement (Van den Bossche & Sobry,

1974), apparaît de la façon la plus évidente. En effet, la conformation de la molécule est telle qu'elle ne permet pas de préjuger de l'orientation des axes principaux moléculaires et la méthode décrite nous permet d'éviter ce choix.

Les anisotropies cristallines des composés étudiés sont relativement faibles comparativement à celles observées pour les aromatiques, elles sont au maximum de l'ordre de 10% des susceptibilités moyennes.

Nous pouvons également constater que, si le tenseur cristallin de la progestérone possède le caractère de révolution autour de l'axe cristallographique a et celui de la 17 α -hydroxyprogestérone le caractère sphérique, les tenseurs moléculaires correspondants ont perdu ces symétries, ce qui prouve que c'est l'arrangement cristallin qui est responsable des caractères observés.

La susceptibilité la plus élevée en valeur absolue est obtenue suivant l'axe principal k_3 qui est voisin de la normale au plan moyen du squelette stéroïde. Mais il n'est pas encore possible d'attribuer cette anisotropie soit à une légère délocalisation électronique le long du squelette soit tout simplement à une orientation préférentielle de certaines liaisons.

Nous n'aborderons pas non plus l'étude comparative des différents types d'activité des stéroïdes et de leurs tenseurs diamagnétiques. Nous devons en effet disposer d'un plus grand nombre de tenseurs moléculaires de stéroïdes actifs pour pouvoir tirer des conclusions générales relatives à une corrélation avec un type donné d'activité si du moins une telle corrélation existe. Nous sommes momentanément limités, d'une part, par l'absence de mesures valables d'activité et, d'autre part, par le nombre de structures résolues et par l'obtention de monocristaux.

Nous tenons à remercier MM les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Références

- ANDERSON, R. L. & BANCROFT, T. A. (1952). *Statistical Theory in Research*, p. 168. New York: McGraw Hill.
- BAUDET, J. (1961). Thèse n° 99, Bordeaux.
- CAMPSTEYN, H., DUPONT, L. & DIDEBERG, O. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3032-3042.
- CAMPSTEYN, H., DUPONT, L., DIDEBERG, O. & MANDEL, N. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1726-1728.
- DECLERQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* 1, 9-13.
- DIDEBERG, O., CAMPSTEYN, H. & DUPONT, L. (1973). *Acta Cryst.* B29, 103-112.
- DUPONT, L., DIDEBERG, O. & CAMPSTEYN, H. (1973). *Acta Cryst.* B29, 205-214.
- HABERDITZL, W. (1964). *Über ein neues Diamagnetismus-Inkrementensystem*. Berlin: Akademie Verlag.
- HABERDITZL, W. (1966). *Angew. Chem.* 78, 277-312.
- VAN DEN BOSSCHE, G. (1971). *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 11-12, 628-636, 637-642.
- VAN DEN BOSSCHE, G. & SOBRY, R. (1974). *Acta Cryst.* A30, 721-726.
- VILLEPIN, J. DE (1963). Thèse n° 122, Bordeaux.