

Acta Cryst. (1972). B28, 655

**Structure cristalline et moléculaire du cycladiène (diénoestrol).** Par J.M.FORNIES-MARQUINA, C. COURSEILLE, B. BUSETTA et M. HOSPITAL, *Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33-Talence, France*

(Reçu le 4 octobre 1971)

The structure determination of dienestrol:  $C_{18}O_2H_{18}$  ( $Pbca$ ,  $Z=4$ ) was performed by direct methods. Although the unit-cell dimensions ( $a=18.969$ ,  $b=14.296$ ,  $c=5.380$  Å) look like those of the previously described orthorhombic form of diethylstilboestrol (DES), the molecular conformation is strongly perturbed and here the central dienic chain is nearly perpendicular ( $85.9^\circ$ ) to the phenyl planes. The hydrogen bonds which explain the crystalline cohesion are even weaker than for DES (3.063 Å) but really exist as is proved by the value of the corresponding O-H...O angle ( $167^\circ$ ).

Le cycladiène ( $C_{18}O_2H_{18}$ ) est une hormone oestrogène de synthèse ayant une activité plus faible que celle du diéthylstilboestrol (DES). Néanmoins, la détermination de la structure cristalline de ce composé présente un intérêt pour l'étude comparative des conformations que nous avons entreprise sur les diverses substances oestrogènes.

Le cristal a été obtenu par évaporation d'une solution dans l'éthanol. Les dimensions de la maille sont assez voisines de celles du DES:

Orthorhombique,  $Pbca$   $Z=4$  (molécule située sur un centre de symétrie)  $a=18,969 \pm 0,005$ ;  $b=14,296 \pm 0,005$ ;  $c=5,380 \pm 0,003$  Å.

Les paramètres cristallins et les intensités des 1282 réflexions de la sphère de cuivre limitée à  $70^\circ$  en  $\theta$  ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens.

La structure a été déterminée par la méthode directe d'addition symbolique. Des sections de densité électronique, faites à partir des 138 réflexions dont le signe a été ainsi déterminé, ont permis de placer, sans ambiguïté, les 10 atomes lourds de l'unité asymétrique. Les atomes d'hydrogène ont été localisés à l'aide de fonctions différences et l'affinement final, portant à la fois sur les positions et les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes, a été poursuivi jusqu'à un facteur résiduel  $R=0,059$ .

Les paramètres atomiques sont fournis par le Tableau 1 et la conformation de la molécule par la Fig. 1.

Les distances et les angles de valence ne présentent pas de particularité remarquable. Notons cependant, parce que cela est caractéristique de toutes les structures connues de DES:

La fermeture de l'angle C(6)–C(1)–C(2):  $117,7^\circ$ .

L'ouverture de l'angle C(5)–C(4)–O(10):  $122,5^\circ$ .

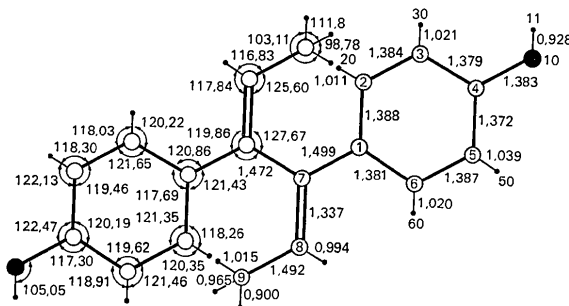


Fig. 1. Conformation de la molécule de cycladiène.

Les 6 atomes de la chaîne centrale sont presque coplanaires comme le montre l'angle dièdre autour de la liaison C(7)–C(8):  $2,8^\circ$  alors que l'on observe  $57^\circ$  en moyenne dans les DES cristallisés.

Le plan des 4 atomes centraux C(7), C(8), C(7'), C(8') s'écarte davantage du plan des phényles; l'angle dièdre prend la valeur de  $85,9^\circ$  au lieu de  $62,8^\circ$  dans le DES.

Dans les directions  $b$  et  $c$  on observe des liaisons hydrogène très faibles 3,063 Å et O–H...O:  $167^\circ$ .

L'arrangement moléculaire et l'ensemble des liaisons hydrogène sont illustrés dans la Fig. 2 qui est une projection de la structure suivant l'axe  $c$ .

Tableau 1. Paramètres atomiques

	x	y	z	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{23}$	$B_{13}$	$B_{12}$	
CAR <sup>o</sup>	1	0.09421( 9)	0.46472( 15)	0.11189( 41)	0.00167	0.00473	0.02997	-0.00002	-0.00109	0.00013
CAR <sup>o</sup>	2	0.15175( 10)	0.47207( 16)	-0.04551( 45)	0.03202	0.00523	0.03626	0.03499	0.03123	0.00339
CAR <sup>o</sup>	3	0.21174( 10)	0.41862( 17)	-0.00956( 46)	0.00186	0.00567	0.04284	0.00405	0.00363	0.00038
CAR <sup>o</sup>	4	0.21454( 10)	0.35638( 15)	0.18614( 42)	0.00171	0.00415	0.03924	-0.03247	-0.00159	0.00343
CAR <sup>o</sup>	5	0.15871( 11)	0.34878( 18)	0.34705( 45)	0.00259	0.00683	0.03391	0.00790	0.00087	0.00221
CAR <sup>o</sup>	6	0.09902( 11)	0.40294( 19)	0.30867( 47)	0.00223	0.00746	0.03617	0.00852	0.00323	0.00210
CAR <sup>o</sup>	7	0.02882( 9)	0.52168( 15)	0.07137( 40)	0.00168	0.00497	0.02835	0.00277	0.00025	0.00038
CAR <sup>o</sup>	8	0.02442( 10)	0.60808( 16)	0.16553( 42)	0.00207	0.00506	0.03623	-0.00720	-0.00194	0.00034
CAR <sup>o</sup>	9	0.07934( 13)	0.65493( 18)	0.32022( 58)	0.00325	0.00594	0.06129	-0.00659	-0.00827	-0.00082
OXY <sup>o</sup>	10	0.27420( 7)	0.30129( 11)	0.20632( 32)	0.00206	0.00549	0.05163	0.03344	-0.00030	0.00197
HYC <sup>o</sup>	11	0.27393(137)	0.27959(136)	0.36904(495)						
HYC <sup>o</sup>	20	0.14844(107)	0.51637(160)	-0.19157(408)						
HYL <sup>o</sup>	30	0.25412(108)	0.42376(143)	-0.12577(363)						
HYL <sup>o</sup>	50	0.16059(116)	0.30642(165)	0.50387(443)						
HYC <sup>o</sup>	60	0.05708(121)	0.39333(180)	0.42474(465)						
HYC <sup>o</sup>	80	-0.02015( 95)	0.64321(131)	0.13745(332)						
HYL <sup>o</sup>	90	0.07694(127)	0.71770(177)	0.33055(483)						
HYC <sup>o</sup>	91	0.12612(149)	0.63391(202)	0.27707(537)						
HYC <sup>o</sup>	92	0.07867(147)	0.63459(222)	0.50103(655)						

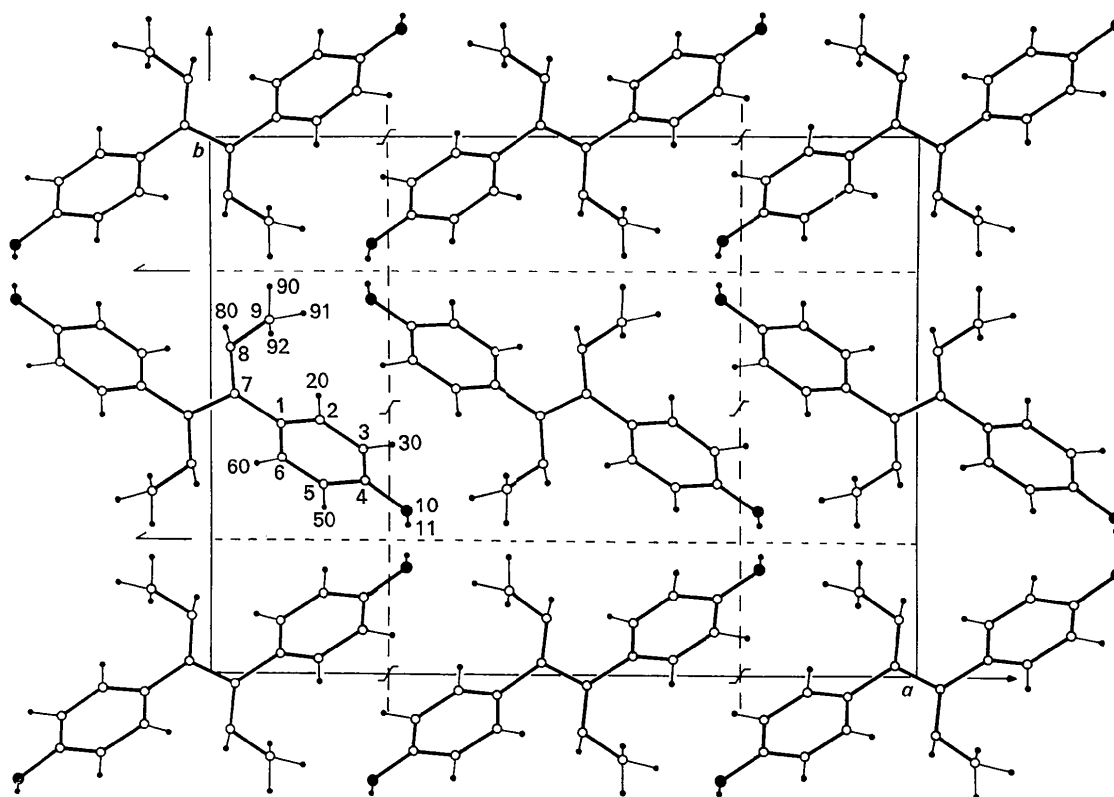


Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe  $c$ .

Les solvants utilisés (éthanol, eau-méthanol 1/1, diméthylsulfoxyde) donnaient avec le DES des solvates cristallisés (Busetta & Hospital, 1969*b*; Busetta, Leroy, Courseille & Hospital, 1971; Comberton & Leroy, 1971) où la molécule de DES se déformait et présentait un pseudo-axe binaire. Ici, pour le cycladiène, avec ces mêmes solvants, il n'est pas possible d'observer la formation de solvates et la molécule reste centrosymétrique comme l'est la molécule de DES dans la forme cristalline non solvatée (Busetta & Hospital, 1969*a*, Smiley & Rossman, 1969; Weeks, Cooper & Norton, 1970).

On pourrait penser que la présence de la chaîne diénique interdit à la molécule la déformation qui la rendait apte à donner des solvates.

#### Références

- BUSETTA B. & HOSPITAL, M. (1969*a*). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **268c**, 2011.  
 BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1969*b*). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **269c**, 1521.  
 BUSETTA, B., LEROY, F., COURSEILLE, C. & HOSPITAL, M. (1971). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **272c**, 1304.  
 COMBERTON, G. & LEROY, F. (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris*, Sous presse.  
 SMILEY, I. E. & ROSSMAN, M. G. (1969). *Chem. Commun.* p. 198.  
 WEEKS, C. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 429.