

The shape and orientation of the vibrational ellipsoids in the difluoromalonic acid molecule are shown in Fig. 2.

References

- DERISSEN, J. (1970). *Acta Cryst.* B27, 910.
 EIJCK, B. P. VAN (1966). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **85**, 1129.
 EIJCK, B. P. VAN, KANTERS, J. A. & KROON, J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 435.
 GOEDKOOP, J. A. & MACGILLAVRY, C. H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 125.
 HAAS, D. J. & BRENNER, S. A. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 709.
 KANTERS, J. A. (1972). To be published.
 KANTERS, J. A., KROON, J., BEURSKENS, P. T. & VLIJGHENTHART, J. A. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 990.
 KANTERS, J. A., KROON, J., PEERDEMAN, A. F. & SCHOONE, J. C. (1967). *Tetrahedron*, **23**, 4027.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 264.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
 PIJPER, W. P. (1971). *Acta Cryst.* B27, 344.
 ROELOFSEN, G., KANTERS, J. A., KROON, J. & VLIJGHENTHART, J. A. (1971). *Acta Cryst.* B27, 702.
 STRIETER, F. J. & TEMPLETON, D. H. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1233.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

Acta Cryst. (1972). B28, 1349

Structure Cristalline et Moléculaire du Complexe Oestradiol-Propanol

PAR BERNARD Busetta, CHRISTIAN COURSEILLE, SERGE GEOFFRE ET MICHEL 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 1 décembre 1971)

The crystallographic structure of the complex oestradiol-propanol ($C_{18}H_{24}O_2 \cdot C_3H_8O$) has been determined by X-ray diffraction. Space group: $P2_12_12_1$, $Z=4$, $a=12.215$ (4), $b=24.251$ (7), $c=6.671$ (3) Å. A direct minimization of the residual coefficient R is used to solve the structure. The conformation of the oestradiol molecule previously described is very slightly perturbed by the presence of alcohol in the crystals.

La conformation de la molécule d'oestradiol: $C_{18}H_{24}O_2$ a déjà été décrite dans la publication de la structure hémihydratée (Busetta & Hospital, 1972). Pour voir

si l'environnement pouvait affecter la conformation du squelette stéroïdique, nous avons étudié les solvates de l'oestradiol avec le propanol (C_3H_8O).

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^5$) et facteurs d'agitation thermique

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₂₃	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> ₁₂
C(1)	56106 (31)	12841 (18)	-27030 (60)	0.00689	0.00266	0.01983	-0.00254	-0.00135	-0.00059
C(2)	67189 (32)	12069 (17)	-30300 (64)	0.00745	0.00236	0.02211	-0.00248	0.00078	0.00040
C(3)	74635 (29)	13949 (16)	-16217 (66)	0.00609	0.00203	0.02634	-0.00016	-0.00037	0.00023
C(4)	70847 (32)	16707 (16)	504 (51)	0.00693	0.00215	0.02340	-0.00036	-0.00222	-0.00101
C(5)	59786 (30)	17572 (15)	3847 (61)	0.00709	0.00176	0.02171	-0.00042	-0.00036	-0.00042
C(6)	56369 (33)	20667 (18)	22398 (66)	0.00807	0.00245	0.02325	-0.00344	0.00077	-0.00132
C(7)	44264 (34)	22324 (17)	22608 (73)	0.00842	0.00226	0.02877	-0.00391	0.00629	-0.00061
C(8)	37189 (30)	17511 (15)	15640 (58)	0.00671	0.00200	0.01821	0.00015	0.00082	-0.00007
C(9)	39751 (30)	16233 (16)	-6534 (58)	0.00716	0.00223	0.01790	-0.00015	0.00017	0.00049
C(10)	52094 (30)	15467 (15)	-9965 (60)	0.00671	0.00194	0.01977	0.00053	0.00103	-0.00003
C(11)	32794 (33)	11400 (19)	-14173 (69)	0.00682	0.00309	0.02507	-0.00472	-0.00233	-0.00050
C(12)	20384 (34)	12187 (21)	-10476 (70)	0.00642	0.00379	0.02338	-0.00342	-0.00103	0.00009
C(13)	18038 (30)	13600 (17)	11524 (63)	0.00609	0.00247	0.02108	0.00120	-0.00102	0.00083
C(14)	25069 (31)	18598 (16)	17365 (62)	0.00718	0.00212	0.02071	0.00053	0.00246	0.00085
C(15)	20200 (38)	20504 (20)	37562 (77)	0.00938	0.00288	0.02796	-0.00292	0.00824	-0.00021
C(16)	7819 (37)	19285 (22)	35426 (82)	0.00892	0.00333	0.03141	-0.00180	0.00946	0.00054
C(17)	6616 (32)	16041 (19)	15367 (67)	0.00654	0.00308	0.02465	0.00503	0.00183	0.00106
C(18)	19720 (34)	8584 (19)	24985 (79)	0.00694	0.00252	0.03650	0.00295	-0.00285	-0.00039
O(83)	85730 (21)	13238 (12)	-18576 (48)	0.00654	0.00271	0.03087	-0.00161	0.00021	0.00012
O(97)	-2168 (23)	12213 (15)	16177 (51)	0.00686	0.00422	0.02932	0.00463	0.00112	-0.00143
C(51)	-2915 (95)	-913 (31)	82216 (200)	0.02822	0.00317	0.09413	0.01036	-0.01434	-0.00028
C(52)	-10740 (81)	-1525 (25)	66294 (157)	0.03250	0.00282	0.06586	-0.00104	0.01526	0.00436
C(53)	-8402 (69)	1399 (26)	48036 (111)	0.02607	0.00283	0.04682	-0.00361	0.00842	-0.00318
O(54)	-8668 (30)	7067 (14)	50488 (52)	0.01504	0.00280	0.03293	-0.00041	0.01174	0.00124

Tableau 1 (suite)

	x	y	z
H(21)	51360 (313)	11742 (142)	-35601 (624)
H(22)	69264 (321)	10012 (157)	-40809 (689)
H(63)	85306 (502)	10196 (237)	-16709 (***)
H(24)	75490 (324)	17916 (166)	11375 (750)
H(25)	58374 (346)	18185 (187)	35365 (822)
H(26)	60914 (320)	23883 (147)	23439 (669)
H(27)	41642 (400)	23482 (195)	36155 (950)
H(47)	43011 (338)	25732 (163)	13756 (785)
H(28)	39265 (280)	14159 (145)	22185 (612)
H(34)	23229 (263)	21085 (134)	8022 (559)
H(35)	24362 (358)	17930 (193)	48198 (746)
H(55)	20452 (399)	24977 (180)	38471 (931)
H(36)	5418 (301)	16950 (161)	47315 (631)
H(56)	3479 (393)	22762 (189)	33479 (909)
H(67)	4646 (305)	18437 (161)	4213 (647)
H(57)	-3327 (404)	10405 (204)	18253 (917)
H(38)	20098 (556)	9325 (280)	37206 (***)
H(58)	15316 (377)	5828 (181)	21726 (794)
H(68)	26518 (344)	7329 (188)	25594 (751)
H(32)	17065 (368)	7703 (189)	-13313 (805)
H(33)	16780 (402)	15461 (194)	-20051 (830)
H(30)	35822 (363)	8084 (178)	-7152 (783)
H(31)	33494 (404)	10621 (203)	-28717 (849)
H(29)	37018 (371)	19969 (183)	-13549 (846)
H(61)	1725 (775)	-2623 (393)	75180 (***)
H(71)	-2356 (504)	3596 (221)	87246 (***)
H(81)	-833 (726)	-3731 (375)	86359 (***)
H(72)	-10852 (451)	-5698 (221)	63767 (***)
H(82)	-16944 (586)	1177 (292)	76923 (***)
H(73)	-592 (551)	-796 (229)	40837 (**)
H(93)	-12310 (523)	1155 (246)	35640 (***)
H(74)	-10760 (475)	8327 (281)	43107 (***)

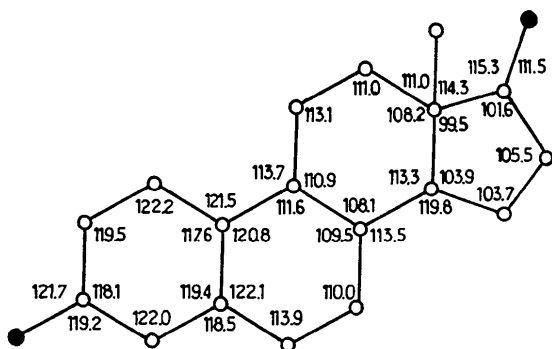
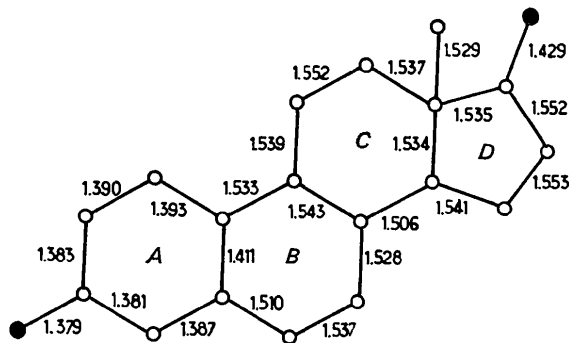
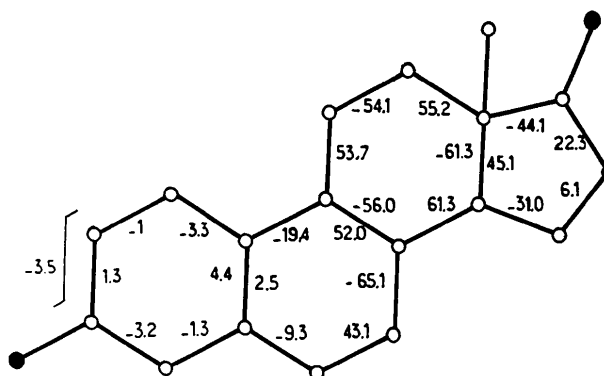
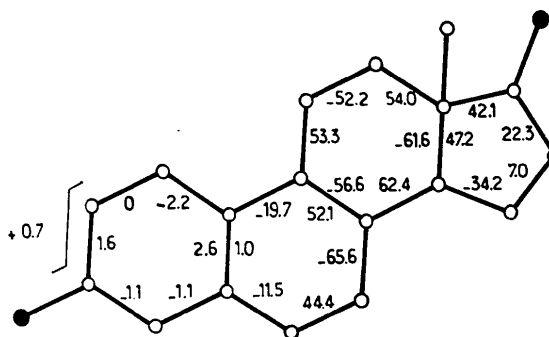


Fig. 1. Conformation de la molécule d'oestradiol.



(a)



(b)

Fig. 2. Angles dièdres de la molécule d'oestradiol. (a) Oestradiol-Eau. (b) Oestradiol-Propanol.

Les données cristallographiques sont les suivantes: orthorhombique, $a=12,215$ (4), $b=24,251$ (7), $c=6,671$ (3) Å, groupe spatial $P2_12_12_1$, $Z=4$.

Les cristaux sont obtenus par lente évaporation de solutions propyliques; comme ils sont instables, nous devons les introduire dans un capillaire de Lindemann avec de la liqueur mère.

Il a été possible de mesurer 2213 réflexions avec un diffractomètre automatique Siemens en utilisant la méthode des 5 points et la radiation $K\alpha$ du cuivre.

La structure a été déterminée par minimisation directe de l'indice résiduel R après un examen des sections de la fonction de Patterson qui nous a indiqué l'orientation de la molécule. Après affinement, par une méthode de moindres carrés, des paramètres atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope, la valeur de l'indice résiduel est $R=0,061$. Tous les atomes d'hydrogène sont localisés. L'écart-type pour les distances et les angles sont respectivement 0,005 Å et $0,5^\circ$ pour les atomes lourds.

Les coordonnées atomiques sont consignées dans le

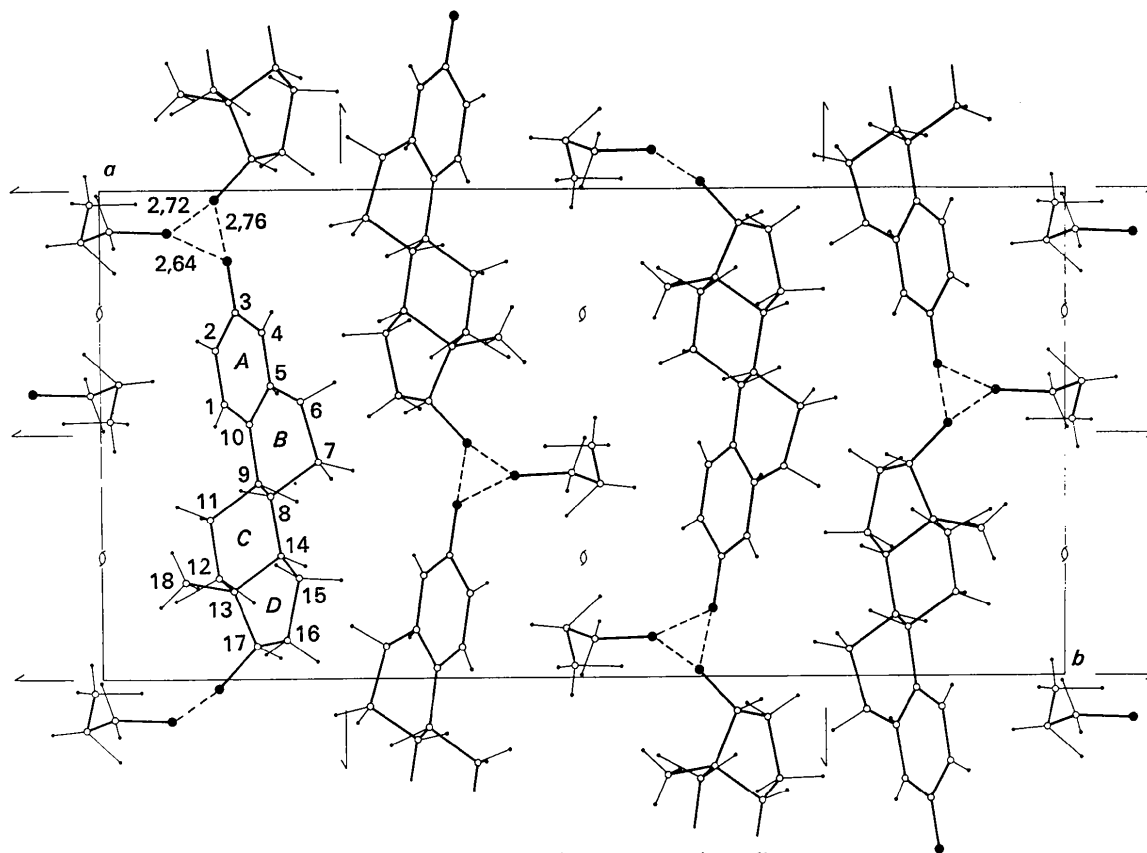


Fig. 3. Projection de la structure suivant l'axe c .

Tableau 1. La Fig. 1 représente la conformation de la molécule d'oestradiol.

Nous l'avons comparée avec la molécule d'oestradiol telle qu'elle se présente dans le complexe oestradiol-eau (Busetta & Hospital, 1972). Pour toutes les comparaisons statistiques que nous avons faites, nous avons pris comme seuil de signification 1%. Dans ces conditions, il n'y a pas d'écart significatif entre les différentes valeurs des 2 conformations de l'oestradiol. On peut cependant noter une distance intramoléculaire $O(3) \cdots O(17)$ plus grande (10,988 au lieu de 10,920 Å) quand le cristal est obtenu dans l'alcool propylique; ceci est dû au fait que la molécule malgré tout est un peu plus plate que dans le cas de la structure hémihydratée de l'oestradiol. Les signes employés pour les angles dièdres montrés sur la Fig. 2 sont ceux de Klyne & Prelog (1960).

Il n'y a pas de différence entre les angles dièdres des 2 molécules, si nous utilisons la ponctualisation σ_ϕ décrite par Huber, Huber-Buser & Dunitz (1961)

(σ_ϕ est l'écart-type sur l'angle dièdre): le cycle A a une légère tendance à avoir une forme bateau, le cycle B a une forme demi-chaîse, le cycle C a une forme chaîse et le cycle D se rapproche plus de la forme demi-chaîse que de la forme enveloppe. Dans les 2 structures, les molécules sont liées les unes aux autres par un système de 3 ponts hydrogène (voir Fig. 3) qui les maintiennent en feuillets parallèles au plan ac . Ici, la molécule de propanol est plus fortement liée au feuillet que ne l'était la molécule d'eau. Les feuillets ne sont liés entre eux que par des liaisons de van der Waals alors que la molécule d'eau les reliait 2 à 2 et assurait aussi une meilleure cohésion.

Références

- BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 560.
 HUBER, P. J., HUBER-BUSER, E. F. & DUNITZ, J. D. (1961). *Helv. Chim. Acta*, **44**, 2027.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521.