

Affinement de la Structure de l'Oestrogène Artificiel: l'Acide (Méthoxy-6' Naphtyl-2')-3 Diméthyl-2,2 Butyrique

PAR CÉCILE STORA

*Laboratoire de Cristallographie, Equipe de Recherches n° 63 associée à l'Université Paris VI,
9 quai Saint Bernard, Tour 44, 75005 Paris, France*

ET BERTHE RÉRAT

Laboratoires du CNRS, 1 place Aristide Briand, 92 190 Bellevue, France

(Reçu le 8 juin 1973, accepté le 5 novembre 1973)

The structure has been determined by the symbolic addition procedure with Riche's phase function [Riche, C. (1973). *Acta Cryst.* A29, 133-137], and refined to $R=0.068$ for the 1975 reflexions recorded by an automatic single-crystal diffractometer. The unit cell is monoclinic, $P2_1/c$, $a=10.596$, $b=6.752$, $c=20.935$ Å, $\beta=99.12^\circ$, $Z=4$. The naphthyl group is not planar but bent by 6.7° with the long side chain nearly perpendicular to its mean plane. The distances between the carboxylic and phenolic oxygen atoms (10.7 Å) are comparable to those in oestrone, oestradiol and oestriol.

Il est admis depuis longtemps que l'activité des oestrogènes naturels ou artificiels requiert la présence dans la molécule d'un oxygène phénolique et d'une autre fonction oxygène 'active', la distance entre les deux oxygène pouvant constituer une des données du problème posé par le mécanisme de l'action hormonale. Les études radiocristallographiques ont permis d'établir que ces distances oxygène-oxygène sont comprises entre 10,78 et 11,27 Å pour les dérivés de l'oestrone, de l'oestriol (Busetta & Hospital, 1969*a*, *b*, *c*; Cooper, Norton & Hauptman, 1969) et de l'oestradiol (Busetta & Hospital, 1972), oestrogènes naturels, mais peut atteindre 12,13 Å pour le diéthylstilbestrol (Busetta & Hospital, 1969*a*, *b*, *c*; Weeks, Cooper & Norton, 1970), oestrogène artificiel.

L'analyse structurale aux rayons X d'autres séries d'oestrogènes artificiels s'imposait, celle des acides naphthaléniques (série allénolique) en particulier, à laquelle appartiennent des oestrogènes très puissants (Courrier, Horeau & Jacques, 1947).

Une première étude aux rayons X de l'acide (méthoxy-6' naphthyl-2')-3 diméthyl-2,2 butyrique (Rérat, Stora, Rérat, Horeau & Jacques, 1972) avait conduit sans ambiguïté aux coordonnées des 20 atomes de carbone et d'oxygène contenus dans l'unité asymétrique de la maille et à un facteur $R=0,12$ laissant entrevoir les caractéristiques essentielles de cette structure, à savoir: la perpendicularité de la longue chaîne latérale au plan du naphthyle; des distances de l'oxygène méthoxylique aux 2 oxygène carboxyliques (10,7 Å), comparables à celles existant dans l'oestrone et l'oestradiol; la présence des deux énantiomères dans la maille cristalline.

A ce stade, une série différence tridimensionnelle de la densité électronique a révélé tous les atomes d'hydrogène. Leurs coordonnées approchées ont été in-

Tableau 1. *Coordonnées atomiques finales*

Avec entre parenthèses leur déviation standard $\sigma \times 10^4$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	0,2936 (2)	0,2541 (3,5)	0,1481 (1)
C(2)	0,1950 (2)	0,3503 (4)	0,1672 (1)
C(3)	0,2081 (2)	0,5463 (3,7)	0,1896 (1)
C(4)	0,3232 (2)	0,6393 (3,3)	0,1955 (1)
C(5)	0,4307 (1,8)	0,5417 (3)	0,1767 (0,9)
C(6)	0,5511 (2)	0,6305 (3)	0,1802 (1)
C(7)	0,6503 (2)	0,5360 (3)	0,1582 (1)
C(8)	0,6354 (1,8)	0,3437 (2,9)	0,1311 (0,9)
C(9)	0,5187 (1,9)	0,2528 (2,9)	0,1293 (0,9)
C(10)	0,4152 (1,8)	0,3472 (2,9)	0,1515 (0,9)
C(11)	0,0912 (2,6)	0,8331 (4,8)	0,2105 (1,5)
C(12)	0,6271 (2)	0,2256 (4)	-0,0103 (1,1)
C(13)	0,7499 (1,8)	0,2869 (3,1)	0,0334 (0,9)
C(14)	0,7468 (1,8)	0,2426 (3)	0,1065 (0,9)
C(15)	0,7523 (2,3)	0,0218 (3,4)	0,1221 (1,1)
C(17)	0,8602 (1,9)	0,1662 (3,3)	0,0152 (1)
C(18)	0,7763 (2,5)	0,5054 (3,9)	0,0228 (1,3)
O(1)	0,0971 (1,6)	0,6261 (2,9)	0,2044 (1)
O(2)	0,8468 (1,5)	0,0365 (2,9)	-0,0255 (0,8)
O(3)	0,9719 (1,3)	0,2136 (2,9)	0,0478 (0,9)
H(1)	0,279 (19)	0,118 (33)	0,132 (11)
H(2)	0,122 (21)	0,306 (33)	0,164 (12)
H(4)	0,339 (19)	0,757 (33)	0,216 (11)
H(6)	0,561 (19)	0,758 (29)	0,203 (10)
H(7)	0,729 (18)	0,603 (32)	0,163 (9)
H(9)	0,506 (20)	0,118 (31)	0,111 (10)
H(11 ₁)	0,160 (24)	0,851 (42)	0,248 (13)
H(11 ₂)	0,005 (24)	0,863 (40)	0,215 (13)
H(11 ₃)	0,099 (24)	0,874 (40)	0,170 (13)
H(12 ₁)	0,605 (21)	0,117 (34)	-0,003 (10)
H(12 ₂)	0,553 (19)	0,317 (34)	-0,003 (11)
H(12 ₃)	0,631 (21)	0,253 (32)	0,059 (11)
H(14)	0,813 (18)	0,296 (30)	0,129 (10)
H(15 ₁)	0,694 (21)	-0,039 (34)	0,096 (11)
H(15 ₂)	0,830 (20)	-0,033 (34)	0,116 (11)
H(15 ₃)	0,759 (25)	-0,001 (34)	0,172 (12)
H(18 ₁)	0,839 (23)	0,544 (36)	0,050 (12)
H(18 ₂)	0,710 (22)	0,590 (37)	0,030 (12)
H(18 ₃)	0,776 (22)	0,523 (36)	-0,024 (12)
H(O3)	0,021 (24)	0,136 (38)	0,039 (13)

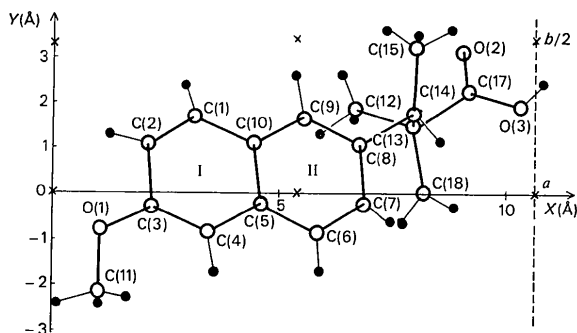
Tableau 2. Coefficients des facteurs de température finaux anisotropes et leur déviation standard σ multipliés par 10^3 et suivis du coefficient thermique isotrope B

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}	B
C(1)	90 (2)	230 (6)	24 (0,6)	-26 (3)	12 (0,9)	-10 (1,5)	3,8
C(2)	81 (2)	270 (7)	28 (0,6)	-24 (3)	13 (0,9)	-3 (1,7)	4,1
C(3)	88 (2)	264 (7)	24 (0,6)	21 (3)	20 (0,9)	9 (1,5)	4,1
C(4)	108 (2,5)	174 (5,5)	22 (0,5)	11 (3)	18 (0,9)	0,2 (1,4)	3,8
C(5)	88 (2)	171 (5)	16 (0,4)	-0,3 (2,5)	10 (0,7)	2 (1,5)	3,2
C(6)	95 (2)	148 (5)	20 (0,5)	-6 (2,6)	10 (0,6)	-8 (1,3)	3,4
C(7)	81 (2)	166 (5)	20 (0,5)	-13 (2,5)	8 (0,8)	-4 (1,2)	3,2
C(8)	82 (2)	148 (5)	16 (0,4)	7 (2,3)	8 (0,7)	2 (1)	3,0
C(9)	87 (2)	156 (5)	19 (0,5)	-9 (2,5)	10 (0,8)	-7 (1,3)	3,3
C(10)	85 (2)	165 (5)	16 (0,4)	-8 (2,5)	8 (0,7)	0,1 (1,2)	3,1
C(11)	116 (3)	350 (9,5)	39 (1)	64 (4)	17 (1,3)	-7 (2,3)	5,7
C(12)	85 (2)	350 (8)	20 (0,5)	29 (3,4)	4 (0,9)	-0,2 (1,7)	4,6
C(13)	75 (2)	190 (5)	19 (0,4)	12 (2,5)	10 (0,8)	0,4 (1,3)	3,4
C(14)	73 (1,8)	163 (5)	19 (0,5)	4 (2,4)	5 (1,6)	-3,7 (1,2)	3,1
C(15)	113 (2,5)	186 (5,7)	26 (0,6)	31 (3)	12 (1)	8 (1,5)	4,3
C(17)	75 (2)	214 (5,6)	20,5 (0,5)	-2 (2,6)	9,7 (0,8)	-6,7 (1,4)	3,4
C(18)	139 (3)	242 (7)	31 (0,7)	15 (3,7)	29 (1,2)	17 (1,8)	4,8
O(1)	105 (2)	292 (5,4)	47 (0,7)	24 (2,5)	37 (0,9)	2,3 (1,6)	5,7
O(2)	86 (1,7)	364 (6)	32 (0,5)	28 (2,5)	2,8 (0,7)	-50 (1,4)	5,1
O(3)	69 (1,5)	346 (5,7)	39 (0,6)	2,5 (2,3)	9 (0,7)	-50 (1,5)	5,1

troduites avec celles des autres atomes dans des cycles d'affinement par les moindres carrés [programme de Busing, Martin & Levy (1959), version *SAPHIR*], en affectant à chaque hydrogène le facteur de température isotrope invariable de l'atome de carbone ou d'oxygène auquel il est fixé, alors que l'anisotropie de ces derniers atomes variait. Le facteur R a atteint la valeur 0,068* après une pondération des F observés, selon la méthode préconisée par Arndt & Willis (1966). Les coordonnées atomiques finales et les facteurs de température anisotropes sont consignés dans les Tableaux 1 et 2, accompagnés de leur déviation standard σ .

Les distances interatomiques, les angles de valence, les ellipsoïdes thermiques, ainsi que toutes les déviations standard σ correspondantes, ont été obtenus par le programme *ORFEE* de Busing & Lévy (1962), version *DISTAL*, et sont fournis dans les Tableaux 3, 4 et 5.

* La liste des facteurs de structure est disponible à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30282: 20 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Fig. 1. Projection d'une molécule sur le plan xOy .Tableau 3. Distances interatomiques en Å et, entre parenthèses, leur déviation standard $\sigma \times 10^3$

C(1)—C(2)	1,347 (3,2)	H(1)—C(1)	0,99 (23)
C(2)—C(3)	1,405 (3,6)	H(2)—C(2)	0,86 (23)
C(3)—C(4)	1,358 (3,2)	H(4)—C(4)	0,91 (22)
C(3)—O(1)	1,375 (2,9)	H(6)—C(6)	0,99 (22)
C(4)—C(5)	1,423 (2,9)	H(7)—C(7)	0,94 (21)
C(5)—C(6)	1,402 (2,9)	H(9)—C(9)	1,0 (21)
C(5)—C(10)	1,415 (2,8)	H(12 _a)—C(12)	0,79 (26)
C(6)—C(7)	1,371 (2,9)	H(12 _b)—C(12)	1,03 (23)
C(7)—C(8)	1,415 (2,9)	H(12 _c)—C(12)	1,02 (24)
C(8)—C(9)	1,376 (2,9)	H(14)—C(14)	0,85 (20)
C(8)—C(14)	1,520 (2,7)	H(15 _a)—C(15)	0,85 (23)
C(9)—C(10)	1,410 (2,9)	H(15 _b)—C(15)	0,95 (23)
C(10)—C(1)	1,426 (3,0)	H(15 _c)—C(15)	1,05 (23)
C(14)—C(13)	1,565 (2,8)	H(18 _a)—C(18)	0,83 (26)
C(14)—C(15)	1,524 (3,1)	H(18 _b)—C(18)	0,96 (25)
C(13)—C(12)	1,526 (3,1)	H(18 _c)—C(18)	1,03 (25)
C(13)—C(17)	1,522 (2,9)	H(11 _a)—C(11)	0,97 (27)
C(13)—C(18)	1,524 (3,4)	H(11 _b)—C(11)	0,95 (26)
C(17)—O(2)	1,216 (2,9)	H(11 _c)—C(11)	0,95 (28)
C(17)—O(3)	1,309 (2,6)	H(O3)—O(3)	0,75 (28)
C(11)—O(1)	1,407 (3,8)		
O(1)—O(2)	10,705		
O(1)—O(3)	10,695		

On en déduit que les longueurs de liaison aliphatiques ont une valeur comprise entre 1,52 et 1,53 Å, au lieu de la valeur usuelle (1,54 Å), sauf la liaison C(13)—C(14) de 1,565 Å, anormalement mais significativement longue ($\sigma=0,003$ Å). Un tel étirement pourrait être attribuable à la fixation sur l'atome de carbone C(14), de la chaîne des 6 atomes C(13), C(12), C(18), C(17), O(2), O(3) (Fig. 1). Les liaisons aromatiques du naphthyle sont comprises entre 1,347 et 1,426 Å au lieu de 1,39 Å, celles du phényle I étant plus particulièrement étirées [C(4)—C(5) et C(1)—C(10), 1,424 Å], ou contractées [C(1)—C(2)=1,347 Å et C(3)—C(4)=1,356 Å] que celles du phényle II. Les liaisons du groupe carboxyle sont de 1,216 Å pour la double liaison, et 1,309 Å pour l'oxyhydrile, valeurs voisines de

Tableau 4. Angles de valence ($^{\circ}$) et, entre parenthèses, leur déviation standard σ qui, pour les carbone et oxygène, a été multipliée par 10^3

C(1)—C(2)—C(3)	120,7 (23)	H(1)—C(1)—C(10)	120,9 (1,3)
C(2)—C(3)—C(4)	120,6 (22)	H(1)—C(1)—C(2)	118,4 (1,3)
C(2)—C(3)—O(1)	113,5 (21)	H(2)—C(2)—C(3)	115,2 (1,6)
C(3)—C(4)—C(5)	120,4 (20)	H(2)—C(2)—C(1)	123,7 (1,6)
C(3)—O(1)—C(11)	117,7 (21)	H(4)—C(4)—C(3)	123,8 (1,4)
C(4)—C(5)—C(6)	123,2 (19)	H(4)—C(4)—C(5)	115,4 (1,4)
C(4)—C(5)—C(10)	118,9 (18)	H(6)—C(6)—C(5)	116,2 (1,2)
C(4)—C(3)—O(1)	125,9 (21)	H(6)—C(6)—C(7)	122 (1,2)
C(5)—C(6)—C(7)	121,5 (19)	H(7)—C(7)—C(8)	121 (1,3)
C(5)—C(10)—C(1)	118,6 (18)	H(7)—C(7)—C(6)	117,5 (1,3)
C(4)—C(3)—C(1)	125,9 (21)	H(9)—C(9)—C(8)	119 (1,2)
C(5)—C(6)—C(7)	121,5 (19)	H(9)—C(9)—C(10)	118,8 (1,2)
C(5)—C(10)—C(1)	118,6 (18)	H(14)—C(14)—C(8)	104,7 (1,4)
C(5)—C(10)—C(9)	119,5 (18)	H(14)—C(14)—C(15)	107,5 (1,4)
C(6)—C(7)—C(8)	121,4 (19)	H(14)—C(14)—C(13)	106,6 (1,4)
C(6)—C(5)—C(10)	117,9 (18)	H(15 ₂)-C(15)-C(14)	111 (1,4)
C(7)—C(8)—C(9)	117,5 (18)	H(15 ₃)-C(15)-C(14)	110,4 (1,3)
C(7)—C(8)—C(14)	120,4 (17)	H(15 ₁)-C(15)-C(14)	108,6 (1,5)
C(8)—C(9)—C(10)	122,2 (19)	H(15 ₂)-C(15)-H(15 ₃)	100,2 (1,9)
C(8)—C(14)—C(13)	112,5 (17)	H(15 ₁)-C(15)-H(15 ₃)	119 (2,0)
C(8)—C(14)—C(15)	111,9 (17)	H(15 ₁)-C(15)-H(15 ₂)	107 (2,0)
C(9)—C(10)—C(1)	121,9 (19)	H(12 ₁)-C(12)-C(13)	113,3 (1,7)
C(10)—C(1)—C(2)	120,7 (21)	H(12 ₂)-C(12)-C(13)	110,4 (1,3)
C(13)—C(14)—C(15)	113,0 (17)	H(12 ₃)-C(12)-C(13)	112,4 (1,3)
C(14)—C(13)—C(12)	112,9 (17)	H(12 ₁)-C(12)-H(12 ₂)	106,2 (2,2)
C(14)—C(13)—C(17)	106,2 (16)	H(12 ₁)-C(12)-H(12 ₃)	113,7 (2,2)
C(14)—C(13)—C(18)	111,2 (18)	H(12 ₂)-C(12)-H(12 ₃)	99,8 (1,9)
C(13)—C(17)—O(3)	114,0 (18)	H(18 ₁)-C(18)-C(13)	110,8 (1,8)
C(17)—C(13)—C(12)	108,6 (18)	H(18 ₂)-C(18)-C(13)	113 (1,5)
C(17)—C(13)—C(18)	108,4 (18)	H(18 ₃)-C(18)-C(13)	106,5 (1,4)
C(18)—C(13)—C(12)	109,4 (18)	H(18 ₁)-C(18)-H(18 ₂)	105,8 (2,3)
O(2)—C(17)—C(13)	123,5 (20)	H(18 ₁)-C(18)-H(18 ₃)	117,7 (2,3)
O(2)—C(17)—O(3)	122,5 (20)	H(18 ₂)-C(18)-H(18 ₃)	103,3 (2,1)
C(14)—C(8)—C(9)	122,2 (17)	H(11 ₁)-C(11)-O(1)	98,7 (1,7)
		H(11 ₂)-C(11)-O(1)	107 (1,7)
		H(11 ₃)-C(11)-O(1)	100,3 (1,7)
		H(11 ₁)-C(11)-H(11 ₂)	119,4 (2,3)
		H(11 ₁)-C(11)-H(11 ₃)	122,2 (2,3)
		H(11 ₂)-C(11)-H(11 ₃)	106 (2,3)

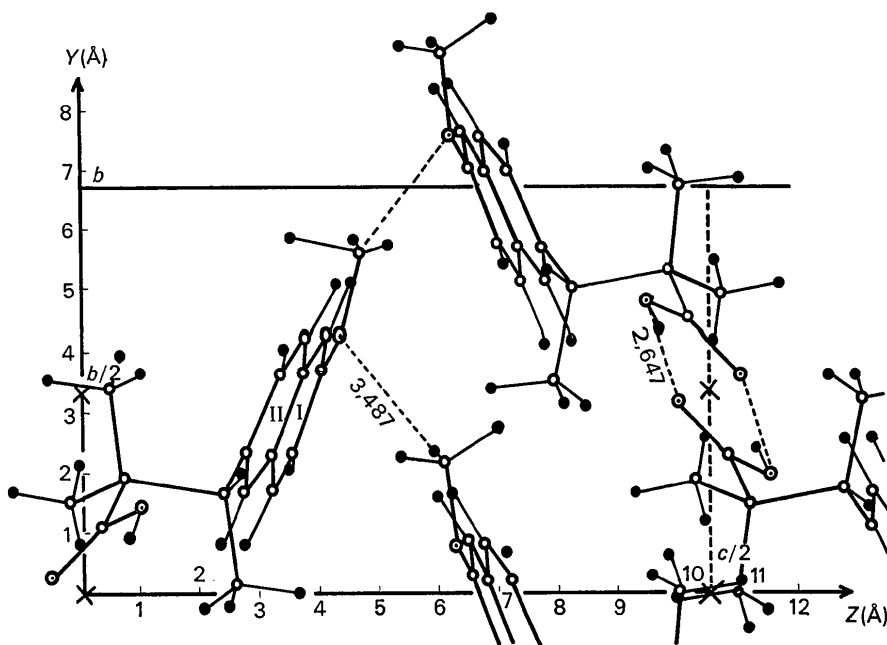


Fig.2. Projection d'une demi-maille sur le plan Oyz et distances intermoléculaires (Å).

Tableau 5. *Ellipsoïdes thermiques: valeurs des 3 axes principaux en Å multipliés par 10³*

	R_1	R_2	R_3
C(1)	205	215	255
C(2)	199	242	259
C(3)	185	229	204
C(4)	193	204	256
C(5)	177	199	222
C(6)	178	210	233
C(7)	189	204	221
C(8)	181	184	215
C(9)	182	202	226
C(10)	182	194	219
C(11)	210	294	312
C(12)	204	218	290
C(13)	187	206	220
C(14)	189	200	207
C(15)	194	233	263
C(17)	194	210	229
C(18)	207	238	306
O(1)	193	262	334
O(2)	195	217	342
O(3)	191	217	343

celles trouvées pour les acides organiques (1,233 et 1,312 Å respectivement). Les distances O(1)–O(2) et O(1)–O(3) sont respectivement de 10,705 et 10,695 Å, donc très proches de celles des oestrogènes naturels.

Les distances intermoléculaires sont principalement de van der Waals, à l'exception de la liaison hydrogène de 2,647 Å entre les oxhydriles et oxygène des groupes carboxyliques de 2 molécules centrosymétriques et de la liaison O(3) (x, y, z)–C(2) ($1 + x, y, z$) = 3,285 Å, nettement inférieure à la distance O–C = 3,40 Å de van der

Waals. Mais ce sont les liaisons hydrogène des carboxyles autour des centres de symétrie qui assurent l'édification du cristal.

Les angles de valence (Fig. 2) à l'intérieur du phényle I sont voisins de 120°, mais ceux du phényle II sont nettement distordus, atteignant 117,5 et 122,2° aux sommets C(8) et C(9) adjacents à la longue chaîne. A l'intérieur de la longue chaîne, les angles autour des atomes de carbone ont une valeur moyenne de 109,3°. La somme des angles du carboxyle a une valeur de 361° malgré de notables distorsions. Pour les hydrogène du naphthyle, la valeur moyenne des angles avec les liaisons au naphthyle est de 119° (σ moyen = 1,35°) tandis que les hydrogène des deux chaînes latérales font, avec les liaisons, des angles ayant une valeur moyenne de 105,3° ($\sigma_{\text{moy.}} = 1,9^\circ$).

L'anisotropie thermique des atomes (Tableau 5), caractérisée par le rapport du grand axe R_3 au petit axe R_1 de l'ellipsoïde thermique, est nettement plus élevée pour les atomes en extrémité de chaîne: C(11), O(1), C(12), C(15), C(18), O(2) et O(3).

Les planétés du naphthyle et de la longue chaîne, ainsi que la distance des différents atomes à ces plans, ont été calculées (Tableaux 6 et 7) par le programme NRC22 d'Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson (1966). Elles permettent de préciser les particularités structurales de cette molécule à laquelle nous avons conservé la notation stéroïde, et qui sont:

(1) Les atomes C(8), C(13), C(14), C(17) de la longue chaîne ne sont pas réellement coplanaires, car [Tableau 7(a)] les distances de ces mêmes atomes à leur plan moyen sont nettement supérieures à la dévia-

Tableau 6. *Distance d_r des atomes du plan moyen du naphthyle en Å et sa déviation standard σ_r*

	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)
$d_r \times 10^3$	-26	-3	47	14	-28	-32	3	43	10	-26
$\sigma_r \times 10^3$	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2
	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(17)	C(18)	O(1)	O(2)	O(3)
$d_r \times 10^3$	538	2391	1561	95	-755	1447	2271	123	1899	807
$\sigma_r \times 10^3$	3	2	2	2	3	2	3	2	2	2

Tableau 7. *Planéité de la longue chaîne latérale: distance d_r des atomes et déviation standard σ_r (Å)*

(a) Longue chaîne définie par les atomes C(8), C(13), C(14), C(17).

	C(8)	C(13)	C(14)	C(17)	C(18)	C(12)	C(15)	O(2)	O(3)	C(5)	C(4)
$d_r \times 10^3$	22	-19	-24	21	-1290	+1200	1051	93	-1013	53	106
$\sigma_r \times 10^3$	2	2	2	2	3	3	2	2	2	2	2

(b) Longue chaîne définie par les atomes C(13), C(14), C(17).

	C(13)	C(14)	C(17)	C(8)	C(18)	C(12)	C(15)	O(2)	O(3)	C(5)	C(4)
$d_r \times 10^3$	0	0	0	85	-1257	1230	1053	894	-1051	179	278
$\sigma_r \times 10^3$	2	2	2	2	3	3	2	2	2	2	2

(c) Longue chaîne définie par les atomes C(8), C(14), C(13).

	C(8)	C(14)	C(13)	C(17)	C(18)	C(12)	C(15)	O(2)	O(3)	O(5)	C(4)
$d_r \times 10^3$	0	0	0	88	-1295	1186	1107	1012	-920	-65	-48
$\sigma_r \times 10^3$	2	2	2	2	3	3	2	2	2	2	2

tion standard et que, corrélativement la fonction $X^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{dr}{\sigma r} \right)_i^2$ prend la valeur élevée de 430 au lieu d'être nulle. En fait, par rapport au plan des 3 atomes C(8), C(13), C(14) [Tableau 7(c)], l'atome 17 du groupe carboxyle s'en écarte de 0,088 Å ($\sigma=0,002$). D'ailleurs, la distance de l'atome C(18) à ce plan (1,295 Å) est nettement supérieure à celle de l'atome C(12) (1,186 Å), pour une longueur de liaison identique (1,525 Å) à l'atome commun C(13), ce qui correspond à des angles de 58 et 51° des deux liaisons avec le plan. Par contre, ces deux atomes C(12) et C(18) sont bien équidistants du plan C(13), C(14), C(17) [Tableau 7(b)], comme le requiert la tétraédrie du C(13). Ces faits permettent de conclure à une rotation de tout le groupe des atomes C(12), C(18), C(17), O(2), O(3) de la longue chaîne autour de la liaison C(13)-C(14) d'un angle voisin de l'angle (4°) des plans C(8), C(13), C(14) et C(13), C(14), C(17). Cette rotation est confirmée par les distances bien plus grandes et inversées de signe des atomes C(4) et C(5) du naphthyle, au plan C(13), C(14), C(17), qu'au plan C(8), C(14), C(13). Ce plan des atomes C(8), C(13), C(14) porteurs de toute la longue chaîne, est bien perpendiculaire (90,7°) avec le plan du naphthyle défini par ses trois atomes C(7), C(8), C(9).

Il est à noter, en outre, que le plan du groupe carboxyle O(2), C(17), O(3) est fortement incliné (61°) sur le plan C(13), C(14), C(17) presque perpendiculaire aussi au naphthyle.

(2) La chaîne méthoxylique fait, elle, un angle de 17° avec le plan C(2), C(3), C(4) du naphthyle et se trouve du même côté que la longue chaîne par rapport au naphthyle.

(3) Le naphthyle n'est pas plan, comme en attestent les distances dr de ses atomes au plan moyen supérieures aux σr correspondants (Tableau 6) et la valeur notablement élevée de la fonction χ^2 (1,800). Il se plie autour de la chaîne des atomes centraux C(1), C(10), C(5), C(6). Les atomes C(3) et C(8), en particulier, sont tous deux très significativement (distance de 0,050 Å pour $\sigma=0,002$ Å) au-dessus du plan moyen du naphthyle [Tableau 6]. En fait, les plans C(2), C(3), C(4)

du phényle I, et C(7), C(8), C(9) du phényle II du naphthyle font entre eux un angle de 6,7°, et l'atome C(8) du deuxième plan est à 0,156 Å au-dessus du plan du premier. Cette inclinaison des phényles I et II du naphthyle, l'un par rapport à l'autre, est nettement visible sur la projection Oyz (Fig. 2) où elle conduit à un rétrécissement de la projection du phényle I par rapport au phényle II. Les deux chaînes latérales se trouvant toutes deux du même côté du naphthyle et étant portées par les atomes C(3) et C(8) diamétralement opposés, on est conduit à penser que cette courbure du naphthyle autour de ses atomes centraux est une distorsion due à la position *cis* des deux chaînes latérales.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*. 2ème ed. Utrecht: Oosthoek.
- ARNDT, U. W. & WILLIS, B. T. M. (1966). *Single Crystal Diffractometry*, p. 269. Cambridge Univ. Press.
- BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1969a). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **268**, 1300-1302.
- BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1969b). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **268**, 2011-2013.
- BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1969c). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **269**, 1521-1524.
- BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 560-567.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORFFE*. ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1959). C. F. Memo. 59/4/37, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COOPER, A., NORTON, D. & HAUPTMAN, H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 814-828.
- COURRIER, R., HOREAU, A. & JACQUES, J. (1947). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **224**, 1401-1403.
- RÉRAT, B., STORA, C., RÉRAT, C., HOREAU, A. & JACQUES, J. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **275**, 179-182.
- RICHE, C. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 133-137.
- WEEKS, C., COOPER, A. & NORTON, D. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 429-433.