Acta Cryst. (1972). B28, 3014

La Structure Cristalline et Moléculaire de la Spironolactone $(7\alpha$ -Acétylthio-3-oxo-17 α -4-pregnène-21, 17 β Carbolactone)

PAR O. DIDEBERG ET L. DUPONT

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

(Reçu le 15 mai 1972)

The crystal and molecular structure of spironolactone $C_{24}H_{32}O_4S$ has been determined by X-ray diffraction techniques. Unit-cell constants are a=9.979, b=35.573, c=6.225 Å, and the space group is $P2_12_12_1$. 1671 independent reflexions were measured using a Hilger diffractometer. The structure was refined by least-squares methods to a final R value of 6.6% for 1.160 observed reflexions. The A ring is highly distorted because of the Δ^4 double bond and the ketone group. The rings B and C are chair-shaped. The D ring is a distorted half-chair ($\Delta = -18.14$, $\varphi_m = 46.6^\circ$) and the E ring a half-chair. The molecules are held together in the crystalline state by van der Waals forces.

Introduction

La principale hormone minéralocorticoïde, l'aldostérone, joue un rôle important dans plusieurs états pathologiques avec oedèmes, tels que les néphroses, les cirrhoses et l'insuffisance cardiaque. La recherche d'inhibiteurs spécifiques de l'aldostérone utilisables en clinique était donc importante.

Landau (1961) a mis en évidence, par des études cliniques, l'action antagoniste de la progestérone visà-vis de l'action des hormones surrénaliennes sur la rétention de sodium par le tubule rénal. Cet effet antagoniste n'est toutefois pas utilisable en thérapeutique humaine vu les autres effets hormonaux de la progestérone. Il est donc logique de rechercher des substances ayant un effet inhibiteur sur l'aldostérone tout en étant dépourvues d'autres actions. Cella & Kagawa (1957) montrent que des composés stéroïdiens, appartenant à la famille des spironolactones, bloquent l'action des hormones à effet minéralocorticoïde. Parmi ces dérivés, un seul est actuellement utilisé en clinique vu sa bonne résorption par voie orale, et c'est à lui qu'est réservé actuellement le nom de spironolactone.

Le but de ce travail est de déterminer la structure moléculaire de la spironolactone, afin de rechercher des analogies conformationnelles entre l'hormone et ses antagonistes.

Données expérimentales

L'obtention de monocristaux de spironolactone, par évaporation du solvant, ne donne aucun résultat et souvent le produit se dégrade. Nous avons obtenu de longues aiguilles allongées suivant la direction de **c**, par précipitation de la spironolactone en solution dans l'acétone.

La maille élémentaire a été affinée, par la méthode des moindres carrés à 20°C, à partir de douze réflexions ($\lambda = 1,5418$ Å). Les cristaux étant trop petits, il nous a été impossible d'en mesurer la densité. Les données cristallines et physiques sont reprises dans le Tableau 1. Tableau 1. Données physiques et cristallographiques

Spironolactone $C_{24}H_{32}O_{4}S$ Orthorhombique $P_{21}2_{12}$ $a = 9,979 \pm 0,002$ Å $b = 35,573 \pm 0,007$ $c = 6,225 \pm 0,003$ V = 2209,8 Å³ Z = 4 $\varrho_x = 1,25$ g.cm⁻³ F(000) = 896Masse moléculaire: 416,69 $\mu = 14,80$ cm⁻¹ [λ (Cu K α) = 1,5418 Å]

La mesure des intensités diffractées a été faite sur un diffractomètre automatique Hilger et Watts à quatre cercles dans les conditions suivantes:

- Dimensions de l'échantillon $0,15 \times 0,11 \times 0,19$ mm.
- Rayonnement incident Cu $K\alpha$, détection par un compteur à scintillation.
- 1671 réflexions indépendantes mcsurées, dont 1160 sont considérées comme observées $[I > 2\sigma(I)]$.
- Intensités mesurées en balayage $\omega/2\theta$ avec un nombre de pas variable suivant l'angle θ .

Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées mais nous avons négligé celle d'absorption $(\mu d=0,3)$.

Détermination de la structure

La structure a été déterminée par méthode directe au moyen du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971) appliqué aux 474 réflexions ayant une valeur de $|E_{\mathbf{h}}|$ supérieure à 1,1. Les phases de départ, dans le sous-programme converge, étaient celles des réflexions suivantes: 0,27,1 ($\varphi = 90^{\circ}$), 7,10,0 ($\varphi = 90^{\circ}$) et 8,15,0 ($\varphi = 0^{\circ}$), définissant l'origine; 0,26,0 ($\varphi = 180^{\circ}$), 400 ($\varphi = 0^{\circ}$) et 2,12,0 ($\varphi = 180^{\circ}$), vérifiant la relation Σ_1 ; ainsi que les trois réflexions 6,17,2 ($\varphi = \pm \pi/4, \pm 3\pi/4$), 7,12,3 ($\varphi = \pm \pi/4, \pm 3\pi/4$) et 7,17,1 ($\varphi = \pm \pi/4, \pm 3\pi/4$) e

O. DIDEBERG ET L. DUPONT

Tableau 2. Facteurs de structure calculés et observés (×10) avec leurs phases

E FO FC AIPHA E FO	FC ALPHA L	FD FC ALPHA	L FD FC ALPHA	L FN FC ALPHA	L FD FC ALPHA	L FO FC ALPHA	L FD FC ALPAN
4. /. F. C H. O. K	- 17	410 0 180.00	0 191 149 90.00	0 640 0 24.98	C 1183 1144 180.00 1 269 264 303.14	2 107 102 3UC.65 3 91 84 76.57	6 36* 0 149.45
4 113 134 140.00 1 98 6 414 0 190.00 2 243	105 90.00 249 90.00 0	320 0 180-00	2 148 156 353.55 3 107 134 133.35 4 190 197 33.44	2 65 80 164.74 3 73* C 165.47	3 147 145 263.33 4 163 163 343.70	H= 2. K= 30	1 273 253 90.00
H= (, k=) 4 64 1 803 04 170 00 4 70	58 90.00 H+	1. K= 0	5 145 165 157.83 6 34* 0 156.90	M# 1. K= 34	6 66° 0 36+67	0 161 157 180.00 1 46° 0 180.00	2 230 234 243.94 3 272 267 317.14
2 47 31 90.00 3 109 110 90.00 H= 0, K	- 18 2	1175 1256 90.00 490 527 180.00	4= 1, K= 15	1 42* 0 90.00 2 60* 0 90.00	0 389 358 180.00	3 61• 0 160.00 • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	5 150 164 0.50 6 107 115 798.57
5 65° 0 90.00 0 669 6 21° 0 90.00 1 322	548 0.0 4 332 180.00 5	133 126 180.00 78 44 93.00	1 285 265 357.47 2 238 241 242.25	H= 1, K= 35	2 209 202 249.25 3 254 258 295.C1	'l= 2, K= 31	4• 3. ו 11
H= U, X= 2 3 227 4 70	177 160.00 6 180.30 4*	1. ** 1	4 70 72 4.27 5 0° 7 4.55	0 40° 0 90.00 1 82 81 185.17	5 70 0 247.35 6 59 0 247.05	1 104 90 171.16 2 350 C 193.69	1 499 472 157.47 2 198 172 142.35
1 725 761 180.00 2 180 192 0.6 H+ (., *	• 19 1	006 001 270.00 662 731 15.45	4* 1, ** 17	4* 1. K= 30	4. 2, 8. 14	3 C* C 193.67 40 2. x• 32	3 0° 0 140.44 4 307 295 182.01 5 33° 1 187.77
4 150 150 0.0 1 54 5 229 235 130.60 2 74	59 270.00 3 89 90.00 4	192 227 123.51 177 210 242.46	0 66 56 270.00 1 679 483 13.49	66* 0 187.03 1 55* C 187.03	1 549 521 54.35 2 59 64 353.30	0 90 81 180.00 1 69 55 6.76	6 0• • 197.97 4- 3. F. 12
H= 0, K= 3 5 86	85 270.00 5 74 270.00	55* 0 243.23	3 32° 7 164.55 4 92 94 192.75	2 33° C 187.03	3 261 256 4.91 4 114 93 33.61 5 127 128 17.46	2 80 68 348.89 3 51 0 349.87	n 129 134 90.50 1 758 744 326.50
1 562 622 276.00 H+ C, # 2 713 743 90.00	- 20	445 417 93.00	6 314 9 193.13	6 52* C 157.03 1 0* 6 187.03	H= 2, F= 15	4 2, K 33	2 250 236 4.54 3 195 211 270.81 4 199 165 13.17
4 55 47 96.00 1 42 5 183 196 270.00 2 185	71 0.C 2 183 157.50 3	228 776 55.97 193 217 149.52	0 317 330 90.00	H- 1. K- 38	0 882 898 0.0 1 233 251 244.99	2 102 111 117.45 3 0* 0 119.69	6 570 78.74
H= 0, K= 4 5 U=	169 0.0 5 0 0.C 5	58* 0 275+87 146 145 287-35	2 213 207 141.49	1 0+ (187.03	3 77 78 47.59 4 170 157 87.82	H= 2, K= 36	0 150 176 90.01
0 293 265 180.00 H+ 0, K 1 340 368 0.0 2 766 855 180.00 1 614	• 21 H•	1, 8+ 3	4 774 4 142,47	C 667 654 P.C	6 61+ 0 84+89	1 40° 0 0.0 2 40° 0 0.0	2 433 415 261.74 3 207 237 340.35
3 451 425 0.0 2 67 4 404 L 0.C 3 1/4 5 17 75 190.00 4 87	36 270.00 1 0 270.00 2	754 792 319.02 87 99 34.29	0 116 100 270-00 1 192 122 140-11	2 223 251 (+L 3 330 316 270.00	7(4 712 0.0	H= 7, K= 35	5 570 0 1.53 6 530 C 3.59
6 260 267 0.0 5 C+	0 270.00 4	153 191 27 3.13 167 165 317.96	7 348 346 797.54 3 48* 0 793.41	- 730 723 100.00 - 74 (140.00 - 04 (140.00	2 174 181 77.63	1 135 145 106.96 2 77 54 259.52	4= 3, K= 14
1 272 274 270-00 (278 2 11 280 270 10 1 11	- 44 58 180-00	1. K. 4	5 0+ 3 203,51	н= 2, к= 1	- 22* C 142.77 5 164 150 10.71 6 130 160 197.25	H= 2, K= 35	0 212 211 279.55 1 412 429 13.14 2 252 235 198.11
3 5* 6 270.30 2 198 4 293 294 270.00 3 278	218 180.00 0	890 859 270.01 335 425 185.74	0 174 153 270.00	1 544 564 111.31 2 315 327 130.80	H# 2, X+ 17	1 60* 130 180,00 1 60* 0 180,00 2 41* 0 180,00	3 15* 7 2°1,33 4 256 250 103,99 5 0* 0 100,44
6 0+ C 270.00 5 38+	0 190.00 3	360 378 236.27 192 216 42.19	2 05 175 197,67 3 109 176 218,13 4 112 121 280 45	4 132 15C 165.5C 5 05 6 1C3.15	1 279 253 205.84 7 257 245 57.46	H+ 2, X+ 37	n 464 - 7 100,84 14 3,84 15
n 822 775 186430 1 343	315 270.CO	46* 3 237.80	4 1. K+ 21	H= 2, x= 2	5 141 189 209.74 4 149 161 9.12 5 83 84 155.55	1 40+ 0 180+00	0 472 411 779.90 1 191 160 12.29
2 324 352 U.C 3 113 3 594 665 U.O 4 98	127 270.00	76 76 270.00	0 48+ 0 304+70	1 152 147 180.70 1 357 359 153.92	4. 2. 2. 15	19 2, K+ 39 C 29+ 0 18C+00	2 253 273 294.69 3 295 286 21.99 4 274 0 26.79
- 107 100 17040" 7 (* 5 150 141 640 6 0* 6 047 H* 9.*	• 24 3	95 93 26.35 217 226 223.67	2 124 113 1.45 3 142 125 152,59	2 344 363 119,12 3 249 250 176,86 4 191 213 267,01	1 174 174 205.92 2 141 145 121.86	-t+ 3, X+ 5	5 758 0 26.77 48 3, 88 36
H= 0, K+ 7 0 118 1 0+	111 0.0 5	210 200 34.61 814 5 29.76 244 0 20.26	- 120 130 329,42 5 120 143 346,34	5 41 7(276.93 6 (* ' 234.29	3 3(0 330 223+17 4 145 172 33+05 5 71+ 0 26+90	1 57 21 270+00 7 75 73 180+4.0 3 277 797 90+00	0 125 129 770.90 1 126 134 118.73
1 1207 1263 270.00 2 77 2 143 171 90.00 3 116 3 410 436 90.00 4 124	127 130.00 H+ 110 180.00	1	1 1, 5, 22 0 333 345 270,00	H# 2, K+ 3 -1 957 455 136.06	H• 7, 8. 19	4 244 240 180.00 5 193 205 270.00 6 124 137 180.00	2 281 296 250.88 3 262 280 103.15 4 235 230 251.22
 ♦ 114 126 70,00 4 92 5 104 103 90,00 6 91 26 270,00 4⇒ C, K 	85 180.00 0 1 • 25 2	1173 1154 270.00 150 153 257.40 356 377 247.39	1 156 159 P3,61 2 336 1 99,63 3 82 78 197,59	1 332 304 240.42 2 212 145 343.3" 3 418 420 80.05	1 139 134 0.0 1 157 169 67.29 7 769 205 242.69	H= 3, K= 1	5 101 176 71.51
H= (, K= 8 1 154 2 250	145 270.00 6 231 90.00 5	114 132 14,89 131 137 139,42 82 35 183,34	e 108 an 263.11	4 104 120 276.88 5 153 159 256.00 5 214 0 261.57	3 256 260 379.41 4 274 0 379.72 5 95 173 294.97	6 120 128 270.00 1 455 415 315.28 2 324 312 166.45	0 295 281 97.00 1 244 250 319.10
6 811 786 0.5 3 254 1 298 292 180.00 4 70 2 264 271 180.00 5 04	81 40.00 81 40.00 1 90.00 Ht	119 94 59,39 , ** 7	10 10 K0 23 2 20 2 258414	49 °, 84 4	2 23	3 158 784 214.92 4 276 295 209.05 5 123 138 128.25	2 205 235 215.77 3 145 150 126.53 4 144 164 272.65
3 26* 6 190.00 4 142 137 180.00 Ha 0, Ki 5 69* 0 180.00	• 76	343 339 90.00 854 326 10.81	1 ¥7 73 135,54 2 122 127 326,64 3 41* 7 136,58	(431 417 0.6 1 245 276 77.59 2 432 412 2:1.13	1 31 31 31 31 31 30.00 1 67 52 162.33 2 144 144 169.22	6 390 D []9,]A	* 6* 3 271.69 1* 3, K* 18
6 143 164 180.00 ° 466 1 269 H= C., K= 9 2 216	486 190.00 2 213 190.00 3 223 190.00 4	234 JA7 8.49 234 J 8.71 54 A1 13.00	6 197 199 20,37 5 268 3 16.15	3 147 153 249.97 4 42 118 325.37 5 46 74 137.91	3 154 137 354.50 4 80 12 324.34 5 59 69 207.31	- 49 89.94 1 352 351 242.89	(371 311 90.70 1 237 263 219.84
3 70 1 321 347 273.00 4 44* 2 264 292 70.00 5 57*	37 0.0 5 0 C.C 5 11 0.0	116 112 147.80 60* 0 137.96	4+ 1, K+ 24 0 135 134 270,00	A 14A 122 355+23	*** 2. ** 21	7 177 173 195.31 3 172 185 178.47 4 *** 0 175.44	2 239 238 50.34 3 166 167 160.06 4 137 136 332-46
3 55 39 96.17 4 179 134 33.00 He (J. K) 5 136 114 270.00	• 27 5	1. ** 9	1 119 173 147.77 2 630 C 149.69 3 96 96 111.13	1. 457 581 C+C 1. 435 486 144.34	L 51+ 7 294.90 1 7L 73 247.65 2 115 115 301.76	5 51 58 132.36 6 61* 0 140.09	5 29+ 3 117.33 4+ 3, 5+ 19
6 5/* C 270+00 1 424 2 152 H* (+, K* 11 3 41/*	+15 90.00 1 124 90.03 2 9 99.07 3	423 412 154447 213 222 131-24	4	2 4/3 442 240./2 3 1.3 177 14.74 4 93 84 211.41	7 112 120 47.25 4 234 276 247.02 5 54 87 10.55	4= 3, K= 3 5 737 732 90.00	(* 400 413 270.33 1 245 248 196.47
4 44+ 0 592 573 0.5 1 55 47 196+5t H= 0, 4:	0 90.00 5 5 • 79 6	124 117 70.69 142 171 123.10 118 82 178.68	4 1, K+ 25 n 75 61 90,90	5 1 ·5 116 96.57 6 21 77 174.63	H= 2. *= 72	1 366 315 84.75 2 126 127 105.03 3 217 710 264.57	7 241 254 146.90 3 174 146 194.93 4 324 0 199.97
2 115 90 130-30 3 272 284 180-00 1- AA 4 53 35 6-0 1 3^9	45 9.0 4. 311 0.0	1, <• 9	1 193 201 47,37 2 140 143 61.67 3 149 167 144,44	H# 24 84 16 1 737 748 640	1 204 1 3.11 1 213 222 326.99 2 157 143 215.06	4 213 242 146.35 5 117 137 25.67 6 204 : 33.98	5 580 7 199,32 40 3, K0 20
5 125 115 130.00 2 10* 6 124 126 130.00 3 111 4 50*	0.00 1 85 0.0 1 0 0.6 2	454 697 93.00 141 139 49.01 278 261 192.76	4 115 127 147.44 5 96 52 165.44	1 253 237 302.80 2 1 % 117 123.11 3 493 576 7.34	3 177 1EA 359,35 4 c24 5 359.52 5 4F 1(1 17.0A	44 3, 84 4	C 71 73 90.70 1 151 765 256-99
H= 1. K= 11 1 379 374 40.00	• >> \$	140 131 307.67 134 161 121.11 131 176 155.48	10 1, K0 26 5 65 61 970,90	4 145 141 17.21 5 07 1 44.37 6 417 1 67.37	··· 2, ·· 73	C 250 283 270.00 1 63 63 292.24 2 285 270 76.99	2 92 100 298.99
2 327 327 70.00 1 79 3 209 202 90.00 7 251 4 L+ C 70.00 3 183	75 270.03 A 261 270.03 185 90.03 HT	0* C 152.95	1 86 85 43.89 2 130 117 364.83 3 727 141 330.44	H• 2, •• 7	1 37 0 13.21 1 323 343 235.45 2 81 68 85.70	3 55 93 252.98 4 45* 237.75 5 20 1337.75	5 123 125 262.05
5 63* 6 40.00 4 48 6 75* 7 90.00 4* 0, **	113 271(e • 30 1	55 57 96.00 181 152 100.75	6 99 126 358 37 (* 1, ** 27	1 127 122 1.2 1 312 299 251.75 2 334 1 273.67	3 71 48 320,34 4 54* 0 322.83 5 97 75 122.45	6 (* c 237.76 H* 3, K* 5	C 0* 9 257.41
H= 6. K+ 12	171 0.6 3 119 190.50 4	177 184 147 .51 63 44 54.51 32 32 228,79	1 161 126 00.30 1 158 176 168.45	2 310 356 135.72 4 194 107 47.47 5 724 0 17.92	41 2. 7. 24	C 554 R11 9C.OU	2 •3 102 153.60
1 13# 16(380.0) 7 37A 2 363 355 180.00 3 6# 3 53* 6 130.00 4 57*	193 0.7 5 0 0.0 6 0 0.0	162 176 79.43 20 75 267.57	7 276 237 197,72 3 104 97 776,14 4 554 9 271,81	6 (* ()7.37 H* 2,84 A	- 234 229 0.6 1 73 77 190.59 2 #3 90 19.43	2 741 237 299.77 3 115 115 107.35 4 190 175 18.09	5 127 143 345.15 4. 3, 4. 27
4 38* 6 146.30 5 94 94 9. 9. 4* 6.*. 6 81 71 6.(• 11 -	1, K+ 11 651 667 90,00	• • • • 23	(275 320 P.C 1 414 385 94.55	3 AL C 35.74 5 76 86 31C.18 7 19 0 303.25	5 22* 0 12.04 5 22* 0 12.04	1 178 200 270.00 1 57 35 9.55
H= C, F= 13 2 156 3 (*	144 270.00 1 135 90.00 2 0 70.00 3	400 384 266.95 161 151 185.52 57• 0 187.05	r 79 103 270,00 1 208 233 7,31 7 186 190 106,62	7 373 356 21.13 3 134 125 252.40 4 331 327 132.43	11- 2. 7- 25	H+ 3, K+ 6	2 85 77 269.37 3 650 0 295.56 4 360 0 295.44
1 215 114 270.00 4 454 2 259 290 270.00 3 219 195 270.00 4+ 0. Ft	0 90+08 4 5 8 32 6	112 116 1F7.68 414 9 143.29 684 7 168.27	3 130 119 295,17 4 53* 0 897,45	5 (9 130 144.65 6 82 109 175.38	/ 84. 95 180.00 1 20* 0 180.60 2 212 223 112.70	1 270 260 336.57 2 174 161 272.32 3 211 219 2.68	5 03 113 244.54 4 3, K# 23
4 235 236 270-33 5 175 176 90-34 / 164 6 76 A1 90-05 1 121	127 140.50 HT 120 C.C	1. ** 12	n 1. Ke 20 n 205 315 220,00	He 2, Ke 9 7 156 142 (.1)	3 155 151 104.73 4 87 29 226.52 5 8.2* C 207.15	4 143 194 108.23 5 193 215 11C.27 6 133 102 151.91	f 33# 0 244.57 1 118 116 39-66
4 (, Ke)4 3 ()8	0 0.0 1 0 0.0 1	755 239 270.10 209 277 295.15 73 55 208.52	1 242 263 185.11 2 195 173 331.74 3 538 0 124.77	1 217 238 177.52 2 123 143 323.15 3 145 142 282.27	H# 2. X# 76	4- 3, 8+ 7	2 111 90 33.70 3 30* 0 30.79 4 46 94 18.14
5 43* (90,00 H+ 0), F* 1 141 157 0.0 2 94 89 0.0 1 62*	• 13 3 •• ^•c 5	355 356 259.82 119 131 360.34 112 125 327.96	4 69 67 174.17 - 1, X= 37	4 204 214 77.23 5 102 116 342.51 6 45* (356.36	r 34+ n 217.15 1 40+ n 207.15 2 57+ n 207.15	n 642 495 93.00 1 344 349 6.11 2 324 309 5.24	4 76 98 156.16 4 3, X 24
3 321 305 840 7 53* 6 37* C 745 3 0* 5 114 114 840	6 0.0 6 0 0.0 14	70* 0 343.67 1. K* 13	C 71 31 90.00 1 01 04 118.88	H= 2. #= 10	3 148 137 166.62 4 67 0 168.14	3 216 203 28.52 4 184 163 353.06 5 54* 0 347.75	C 106 96 270.00 1 156 167 109-33
6 102 94 0.0 H+ 0.F+ H+ (,K+ 14 / 774	· 34 · · · · · · · ·	260 279 96.00 314 325 192.44	2 117 124 209.77 3 49* 0 205.05 4 0* 0 205.05	U 761 576 140.CU 1 494 475 141.11 7 332 342 333.15	H= 2, K= 27 0 70 70 180.00	6 450 0 347.75 40 3, Ke 8	2 153 136 174.74 3 131 110 110.49 4 102 123 133.74
1 50 72 270-00 2 000 2 354 (276-06 3 364	85 180.00 2 0 190.00 3 0 180.00 4	103 91 273-15 90 100 67+04 4 271 249 6+93	- 1, K- 31	3 217 212 224.58 4 156 158 306.54 5 644 6 247.20	1 44 89 131.22 7 135 137 271.93 3 95 78 289.85	0 15* 0 347.75 1 94 92 335.07	4= 3, K= 25
3 17 88 90.00 4 38* 0 90.17 4# 0, 8* 5 49* 1 90.17	35 6	0+ 0 2+37 0+ 0 2+37	0 290 0 205,04 1 94 105 342,69 2 136 150 796,77	6 (* 0 297.20 H* 2, K* 11	4 634 0 311.61 44 2, 74 28	2 3F8 383 114.64 3 194 20C 107.66 4 15C 152 215.64	0 140 113 40.04 1 83 67 326.48 2 364 0 337-97
6 71* U 95.55 1 52* 2 51* H* (, ** 16	0 15C+00 H* 0 180+60 0	1, K= 14 215 208 276.00	3 440 0 100,20 4 520 0 308,20	6 178 196 L.L 1 377 364 49.05	1 343 342 180.00 1 84 96 132.81	5 0+ 0 216.64 5 61+ 7 216.64	3 0* 9 337.52 4 110 127 145.06
4* 0, 8* (54 14130,00 1 118 107 0.0 0 117	36 1 114 180.00 3	390 0 270.00 4 234 235 304.90 150 179 331.79	• 1, X= 32 C 68# 3 309.20	2 51 51 193.25 3 323 325 107.93 4 80 78 226.62	2 85 84 133.67 3 (* L 139.25 4 (* 0 139.25	н• 3, к≠ 9 0 347 285 93.00	1* 3, X* 26 n 64* 0 132-83
2 72A 224 0.0 1 31* 3 58 43 0.0 2 ** 4 45* 0 6.0	0 180-00 4	189 173 12*.17 45* 0 121.43 93 113 103.71	1 100 103 198.44 2 73 74 39.29 3 73* 0 24.99	5 125 123 259.66 6 0* (262.13	II. 2. K. 27	1 100 94 309.19 2 97 107 183.55 3 207 232 45.45	1 75 83 122-12 2 154 175 99-90 3 111 124 88 99
5 51+ 6 0+C H+ L+*+ 6 59+ 0 0+0	37 H•	1, K+ 15 4	• 1, ו 33	H- 2. K- 12	0 104 07 0.0 1 144 156 304.53	4 60 64 107.52 5 119 137 145.60	• 90 103 309.93

Tableau 2 (suite)

L FD FC ALPHA	L FO FC ALPHA	L FO FC ALPHA	L FJ FC ALPHA	L FD FC ALPHA	L FO FC ALPHA	L FO FC AL ^{OHA}	1 FD FC 4L944
H= 3, K= 27 0 294 0 339.72 1 04 0 309.72 2 144 148 155.45 3 74 65 342.72 4 510 0 344.93 1	2 228 240 15.98 3 121 108 223.37 4 170 169 244.61 5 119 104 333.56 6 67° C 335.14 H* 4, K* 9	H= 4, K= 26 0 100 89 0.0 1 0* 0 0.0 2 240 227 332.65 3 73 65 185.83 4 105 97 265.18	5 105 104 173.75 4* 5. K= 10 0 153 158 90.77 1 251 266 196.97 2 116 119 59.49	2 110 120 17.56 3 111 97 227.50 H= 5, x= 29 D C= C 221.00 1 111 130 185.95	1 95 86 335,78 2 178 187 320,27 3 181 185 284,22 4 109 112 240,80 5 29* C 248,22	H= 7, K= 2 9 400 0 258,44 1 137 125 150,35 2 540 0 141,07 3 394 0 141,67	4. 7, K. 21 1 16. 117 270,00 1 58. 9 270,00 2 24. 0 270,00 3 48. 0 270,00
H= 3, K= 28 0 74 51 90.00 1 113 118 274.55 2 98 116 28.09 3 204 213 306.52 4 45° 0 304.43	U 258 256 180.00 1 219 204 250.27 2 204 197 295.59 3 119 105 175.11 4 161 167 93.22 5 77* 0 88.98 6 0* 0 88.98	H= 4, K= 27 0 6* 0 297,5* 1 109 95 33*,97 2 21* 2 3*2,65 3 118 1*0 290,n* 4 96 89 231,51	3 54* 0 74.78 4 93 96 196.66 5 110 119 10.55 1* 5, K* 11 0 120 139 *0.00 1 165 147 244.95	2 41+ 0 103.64 3 47 117 336.26 H= 5, K= 30 0 63 101 270.00 1 41 99 33.07 2 98 100 234 14	(203 268 0.0 292 310 296.18 2 96 169 220.48 3 0* 0 220.48 4 93 83 100.38 5 6* 6 99.09	4 73 69 196,96 5 132 142 333,02 H= 7, K= 3 7 151 75 270,00 1 107 96 226,52 1 107 16 256,52	4+ 7, K+ 22 0 140 168 270.00 1 174 0 270.00 2 544 0 270.00 3 474 0 270.00
H= 3, K= 29) 0 31° 0 30%43 1 138 134 103.34 2 143 153 321.38 3 21° 0 322.31 4 10° 0 322.31	4+ K+ 10 0 16+ 0 88.98 1 368 334 177.17 2 295 315 316.63 3 82 106 163.51	H= 4, K= 28 0 225 245 180.00 1 116 139 294.65 2 154 179 259.55 3 90 45 145.04	2 188 195 225.51 3 54° 0 213.26 4 178 165 123.75 5 62 62 131.41 4° 5, K° 12	H= 5, K= 31 0 (* 1.249.05 1 510 1.249.05 2 74 81 1.91	Na A, Ka 15 C C C Q9,09 1 231 249 242,42 2 48* 0 243,42 3 198 2(4 148,40 4 57* 6 154,85	3 204 213 252.55 4 82 77 135.50 5 86 85 341.26 He 7, Ke 4 0 49 1 270.00	1 1, k 2, z 3 1 60° 0 270.57 1 60° 0 270.10 2 75 79 27.55 3 37° 5 25.99 1° 7. K° 24
H= 3, K= 36 0 123 114 270_00 + 1 131 169 346.03 2 114 133 270.88 3 0 6 0 74.82	5 71* 0 32.91 6 (* (32.91 4 4. K. 11 0 49 19 0.0 1 84 88 39.25	H* 4, K= 29 3 57* 3 145.51 1 121 147 243.38 2 1C1 91 284.39 3 0* 3 281.28	0 40 42 40.31 1 276 269 262.71 2 142 137 34.53 3 191 172 239.46 4 125 115 126.39 5 0 0 1324.57	H= 5, K= 32 C 4(* (354,19 1 29* (354,19 2 57* (354,19 H= 4, K= 33	H* 6+ K* 16 C 55* 0 154.85 1 257 245 168.34 2 256 289 81.14 3 45* C 81.14	1 81 101 300,78 2 149 144 14,93 3 142 146 286,99 4 95 80 42,78 5 89 67 295,78 H+ 7, K+ 5	0 0* 0 24.44 1 63* 0 25.44 2 74 81 141.25 3 84 43 100.75
H= 3, K= 31 0 444 0 274,92 1 04 C 274,82 2 594 C 274,82 3 11C 89 24,57	2 276 255 243.45 3 77 86 324.15 4 201 217 275.82 5 95 127 288.26 4. ** 12	h= 4, K= 37 D U= 7 291.28 1 74 67 263.36 2 81 115 124.76 3 101 104 2.90	D 03 30 90.00 1 138 117 156.23 2 100 94 79.33 3 218 214 71.99 4 107 164 347.65 5 123 124 47.87) () C 354,19 1 03 44 332,44) H= 5, K= 34 0 518 0 331,75	4. 6. X. 17 0 122 119 180.00 1 150 155 98.51 2 247 294 134.37 3 39* 0 135.41	0 35° 0 297.15 1 128 128 149.09 2 207 222 294.90 3 139 154 113.17 4 65° 0 115.55 5 52° 3 115.55	0 0+ 0 96.99 1 65+ 0 96.93 2 40+ 0 95.03 7, K= 25 0 30+ 0 96.99
H• 3. K= 32 0 0• G 35.76 1 35* 0 35.76 2 56* 0 35.76 3 0• 1 35.76	1 80 842 44.00 2 297 285 138.50 3 71 54 179.05 4 125 151 79.81 5 76* 0 78.90	He 4, Ke 31 0 10 1 359,45 1 78 70 202,30 2 400 1 287,40 3 94 91 132,11 He 4, Ke 32	1* 5, K* 14 C 93 87 270, nn 1 178 173 324, 07 2 105 109 300, 73 3 45* n 111, 29 4 45* n 111, 29	He 6, Ke 0 0 421 453 0.0 1 274 293 90.50 2 139 144 0.0 3 96 100 90.51 4 05 107 180.00 5 07 180.00	4 53* 0 135.41 4 6, 7 18 7 2**1 731 0.0 1 81 103 86.82 2 151 146 279.52	H= 7, K+ 6 0 204 202 270.00 1 247 244 344.95 2 104 101 312.94 3 190 149 337,88 4 0* 0 341.16	1 70 63 165.41 2 470 0 173.73 4- 7, x- 27 0 510 0 173.73 1 240 0 173.73
H= 3, K= 33 0 C= C 35,75 1 90 60 43,39 2 G= L 33,37 3 46= C 33,37 H= 3 F= 31	U 522 525 C.C 3 389 363 275.79 2 438 451 288.19 3 262 260 278.00 4 108 117 13.69 5 66* 0 28.79	0 76 92 180.00 1 410 0 180.00 2 79 77 0.95 H= 4, K= 33	4 102 114 318,44 4 5, 8 15 0 0	5 42 48 27,00 H+ 7, K+ 1 0 276 296 180.00 1 157 145 53,90 2 147 173 102,25 3 114 126 166,25	3 142 141 84.51 4 514 1 99.34 19 64 84 19 1 158 19.0 1 153 147 37.37 2 73 7(209.47	5 R5 R1 175.47 H= 7, K= 7 D 124 175 90.00 1 148 159 40.68 2 112 116 50.58 3 153 165 125.00	2 45 58 168.97 -* 7. <- 28 0 0* 0 187.19 1 16* 0 187.19 4* 8. <- 0
0 75 76 90.00 1 57* 6 90.00 2 0* 0 90.00 H= 3, K= 35	4 4, K 14 0 399 400 180.00 1 91 69 150.56 2 460 0 153.76 3 208 199 339.34 4 165 167 103.33	0 36* 0 18,97 1 0* C 18,97 2 55* 0 16,97 H* 4, 5* 3% 0 0* 0 18,97 1 46* C 18,97	3 180 197 44,77 4 648 0 98.27 5 609 0 88.27 4* 5, k* 16 0 548 5 88,28 1 150 154 344.58	4 112 141 49,88 5 92 132 213.30 H4 6, 5 7 2 5 C 177 17C 180.00 1 85 71 50.03 7 14 182 35 42	3 1:6 116 359.67 4 64* C 337.73 4 6. K* 20 -1 6* 0 337.73 1 84 80 246.73 - 1 84 80 246.73	4 41 AT 226.67 5 63* D 228.87 H= 7, K= 5 T 45* D 228.87 1 209 212 33.97	0 338 350 0.0 1 124 147 90.00 2 80 95 0.0 3 509 0 0.0 4 39 0 3.0
0 76 9 90.00 1 90 134 210.04 2 95 110 199.93 - M= 3, K= 36 C 39* 0 195.91	3 65* C 119.45 1* 4, K= 15 0 364 348 0.0 1 113 110 338.07 2 74 77 85-67	2 510 0 18.97 H= 4, K= 35 0 200 3 18.97 1 550 0 18.97	2 203 225 723.07 3 215 726 149.47 4 119 116 213.87 5 310 0 721.95 4 5, 4 17	3 246 241 169,92 4 172 142 225,07 5 112 89 269,14 H+ 6, 4+ 3 1) 173 188 180,00	1 79 94 130.92 4 0. 0 133.32 4 0. K- 21 1 121 126 252.89	2 130 40 179,22 3 199 195 81,26 4 111 135 131,90 H- 7, K- 9' 0 121 106 90,00 1 167 184 244,13	1 8, 4 1 1 85 81 218 180.00 1 85 81 219.78 2 99 105 116.37 3 102 133 164.57 4 0* 0 152.52
H= 3, X= 37 0 79 75 270.00 H H= 4, X= C	4 1/8 201 117.35 5 73* 0 120.54 1- 4, K* 16 0 0* 0 120.54 1 58 64 56.22	1 621 602 90.00 2 U 0 90.00 3 330 355 90.03 4 78 79 180.00 5 18* 0 180.00 6 71* 0 180.00	1 142 124 31,45 2 212 213 124,14 3 550 7 124,84 4 640 0 124,86 5 140 C 124,86 4 5, 40 124,86	1 144 150 46,12 2 43 81 295,45 3 103 97 3,74 4 168 177 206,90 5 74* C 294,66 +	2 56+ 0 255,25 3 20+ C 255,25 4 62+ 0 255,25 + 6, 5+ 32 - 53+ 0 255,25 1 100 184 37,40	2 380 0 201.02 3 600 U 201.02 4 156 157 266.72 H* 7. F* 10 0 435 466 90.00 1 60 646 156 75	1* 0, K* 2 0 50* 0 152,52 1 69 84 195,14 2 159 154 286,65 3 30* 0 289,14 4 107 129 282,74
C 606 612 0.0 1 255 257 270.00 2 356 357 190.30 3 255 264 90.00 4 260 271 180.00 5 72+ C 180.00 6 0* 0 197.00	2 58 38 191-58 3 86 87 258-25 4 13(145 190-80 5 130 146 329-66 1- 4, K- 17	H= 5. K= 1 0 376 382 90.00 1 196 205 318.02 2 288 288 75.24 3 122 115 241.85	0 134 149 00,00 1 109 101 148,45 2 103 104 49,94 3 105 135 86,79 4 420 0 80,97 5 620 0 80,97	(153 161 187.00 1 209 148 298.77 2 221 215 165.78 3 76 62 140.77 4 70 82 273.16 ** 5 166 128 40.73	2 53* 0 511.23 3 1(7 R4 51.42 4 82 63 1/6.72 4 6. ** 23 3 69 71 C.f	2 217 223 124-36 3 00 0 124-83 4 141 150 253-19 H+ 7, x+ 11 0 361 388 270-00	4= 8, K= 3 214 229 180, NN 1 143 145 4.86 2 424 2 357, 38 3 117 143 295, 96 4 77 69 318, 13
H= 4, K= 1 0 638 670 180.00 1 823 806 115.52 2 224 0 116.37 3 278 291 128.23 4 209 207 72.97 H	1 269 269 144.82 2 273 214 136.75 3 115 107 98.74 4 669 U 104.73 5 47* 0 104.73	- 141 165 209.22 6 0* 0 238.99 H= 5, K= 2 2 455 455 90.03 1 254 288 296.64	Image: second	4 6, 2 5 0 31* 0 97,11 1 101 174 327,64 2 264 258 316,24 4 3 70 99 4(.30 4 196 212 267,47 5 J0 114 73,25	1 132 138 245.41 2 143 164 35.01 3 04 7 40.01 1 0. ** 24 0 344 0 40.01 1 92 71 51.08	1 191 206 352.86 2 83 93 281.35 3 135 85 266.87 4 64* 0 270.77 4* 7. K* 12 0 193 193 270.00	1= 9, K= 4 0 19= 0 319, 12 1 D= 0 319, 12 2 50= 0 319, 12 3 52= 0 319, 12 4 25= 0 319, 12
5 134 141 276.31 6 79 77 32.51 H= 4, K= 2 0 58 7 0.0 1 444 426 171.57 2 190 172 97.35	C 249 296 180.00 1 154 160 225.20 2 142 141 260.07 3 276 197 156.4A • 106 120 242.59 5 57* 0 239.87	2 157 136 54,53 3 757 747 19,82 4 227 245 223,43 5 734 0 222,36 6 116 109 267,36 H= 5, K= 3	5 0* 0 211.47 4* 5, K* 20 0 0* 5 211.47 1 241 254 556.92 2 147 143 43.47 1 43 43.47	He L, Ke 6 U 99 94 140.00 H 1 38 94 358.43 2 138 117 136.64 3 139 151 5.21	2 42* C 67.C4 3 26* P 67.04 • 6+ * 25 P 99 87 180.05 1 40* P 180.00	1 292 296 252.14 2 158 153 310.11 3 234 253 230.06 4 74 81 10.02 H= 7, K= 13	4= 9, K= 5 0 175 197 0.0 1 124 150 299,10 2 123 139 520,92 3 143 152 4.43
3 0* 0 33.46 4 4 192 207 118.66 5 82* 0 115.35 6 91 105 182.28 H* 4, 5= 3	- 4, K+ 19 C 71 92 180.00 1 341 340 71.60 2 73 62 250.66 3 161 160 353.31 4 684 0 353.30	0 539 513 270.00 1 45 60 286.60 2 49 0 259.42 3 177 170 181.44 4 479 0 195.05 5 110 118 57.84	4 379 0 26.44 4 5, K 21 0 215 219 270.10 1 79 75 128.95 2 584 0 130.12	**** 27 07.50 5 0* 0.79.60 H* A. X* 7 H 0 259 266 0.0 1 50* 0 0.0 2 155 165 33.70	2 53* C 180.00 3 53* C 180.00 1 6, K* 25 C 38* C 180.00 1 89 1(5 242.90 2 55* C 227.57	0 112 102 90.00 1 135 128 180.81 2 3C6 326 208.82 3 116 130 94.50 4 344 0 90.16 H= 7, K= 14	4 96 74 217.34 4 8, K= 6 0 52* 0 217.31 1 123 134 17.04 2 53* n 18.73 3 47* 0 14.03
1 413 382 18.57 2 153 131 217.93 4 3 315 333 47.23 4 217 219 288.44 5 614 0 218.56 6 770 0 288.56	 • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	0 58 51 90.00 1 244 227 239.36 2 251 265 57.28 3 304 294 283.38 4 138 131 24.81 5 136 140 278.38	3 31* 7 130,72 4 18* 7 130,12 4* 5, K* 22 0 111 15* 770,00 1 14* 149 6,57 2 91 120 4,73	3 7'1 2'08 144.86 4 102 99 128.58 5 67* (117.69 H H* 6, ** 8 6 182 209 0.0	3 25* C 227.57 • 6. K* 27 0 85 83 180.00 1 78 95 67.47 2 55* 0 69.77 3 55* 0 69.77	C 385 409 270.0C 1 176 159 75.07 2 95 79 351.53 3 139 158 118.29 4 169 0 119.37 H= 7, K= 15	4 121 134 87,90 4 8, K+ 7 C 192 237 0.3 1 119 125 265.05 2 57+ 0 287.56
H= 4, K= 4 0 167 176 190.00 1 232 235 45.92 H 2 194 200 319.29 3 459 0 326.39 4 162 155 20.18 5 169 161 179.55	4 98 91 24.07 5 38* 0 9.69 - 4, K* 21 U 22C 226 0.0 1 86 85 207.81 - 131 73.72 71	H= 5, 4= 5 0 387 350 270.00 1 201 275 170.20 2 149 138 38.44 3 151 147 97.40 4 171 447 97.40	3 114 113 5.53 4 98 76 79.83 4 5, Ke 23 0 131 147 270.99 1 70 88 9.47	2 01 00 48.11 3 151 141 336.06 H 4 107 114 178.58 5 34* 0 183.12 H* 6, 4* 9	0 0* 0 69.77 1 124 137 286.66 2 51* (* 28).48	1 146 173 90.00 1 243 246 154.38 2 156 163 32.89 3 93 102 137.02 4 60* 0 124.77 4= 7, K= 16	4 309 0 214.26 4 309 0 214.26 4 8, K= 9 0 00 0 214.26 1 161 162 64.12 2 112 144 141.69
6 14C 165 21.17 Mm 4, Km 5 O 145 132 0.0 HH 1 323 310 318.53 2 383 391 313.05	3 200 217 50.56 4 122 128 260.91 5 78 73 94.17 4. #= 22 f 43.6 (- 98.88	5 0+ 0 281.54 H= 5, K= 6 0 524 514 270.00 1 263 272 317.03 2 220 242 299.93	3 168 152 91,31 4 89 114 314-15 4 5, Ke 24 0 214 5 317,21 1 116 128 23,51	0 148 131 130.00 H 1 2.03 198 90.45 2 62 65 164.25 3 219 246 169.37 4 166 158 89.67 5 45* (31.89 H= 6, K= 10	• 6, K• 29 6 35• C 283,48 1 60• C 283,48 2 57• C 283,48 • 6, K• 30	0 363 363 90.00 1 214 206 13.51 2 97 108 109.53 3 145 156 119.09 4 55 70 215.66	3 98 109 212.49 4 73* 3 213.31 1* 8.5* 9 0 149 141 180.00 1 98 101 166.66 2 0* 0 168.73
4 234 231 143.71 5 95 109 38.01 6 75 70 193.99 M= 4, K= 6 4. 0 32C 305 140.00	4, K* 23 C 38* D 113*C6	4 200 205 101.79 5 128 135 211.00 H= 5, K= 7 0 61 69 90.00 1 178 138 344.30	- 30" (1 10,76 3 98 61 92,54 4 33* 0 91,39 1* 5, % 25 C 211 228 270,07 1 68* 0 270,07	U 244 256 0.U L 169 173 106-28 2 191 149 311-92 3 227 230 175-13 4 4 75 93 62-64 5 63* 0 53-74	n n 283,48 1 0* n 283,48 2 42* n 283,48 * 6, K* 31 0 253,48 0 33* 0 283,48 1	2 111 143 90.00 1 312 322 338.80 2 114 102 85.15 3 38* 0 78.04 4 47* 0 78.04 Wn 7.5* 14	3 0* 0 165.27 4 101 89 39.43 4* 8, 5* 10 0 83 77 180.40 1 68* 0 180.07 2 2 3 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
1 244 241 23.34 2 251 248 338.60 3 358 365 5.57 4 84 83 67.76 5 644 0 60.18 6 629 0 50.18 н= 4 4, хн 7	1 53* 0 113.06 2 117 128 33.39 3 124 125 180.23 4 150 164 100.88 4, Km 24 C 248 251 0.0	2 175 184 356.04 3 166 161 817.52 4 344 0 324.63 5 04 0 324.60 N* 5, K= 8 0 91 95 270.00	2 87 94 329 96 3 105 108 266 41 4 324 0 262 75 4 5, 4 26 0 104 120 99.00 1 102 120 99.00	H+ 6, K+ 11 H 14, 131 180,00 1 202 281 29,94 2 113 108 178,55 3 222 243 33,22 H 4 C+ 0 31,46	• 6, K• 32 0 0• 0 283.48 • 7, K• 0	D 74 61 90.00 1 160 90.00 2 185 180 106.48 3 97 128 270.49 4 00 U 274.44	1 151 171 234-19 4 108 116 264-35 4* 8, K= 11 0 399 0 261-16 1 175 196 53.98
0 141 136 180.30 141 136 180.30 244 261 261.45 2 220 214 55.96 3 236 223 123.79 4 123 135 80.45 He 5 125 128 130.21	1 104 0 0.0 2 206 186 29.34 3 75 85 30.04 4 04 0 30.44	1 124 121 112.14 2 161 150 164.66 3 245 276 117.64 4 173 165 157.42 5 0* 0 162.87 H* 5, K* 9	1 1 <th1< th=""> <th1< th=""> <th1< th=""> <th1< th=""></th1<></th1<></th1<></th1<>	 DT 64 321-97 H= 6, K= 12 0 313 30" 180.00 1 97 95 77.36 2 65 42 333.59 H 3 155 149 240.60 	1 203 226 90.00 2 173 170 180.00 3 83 84 90.00 4 147 167 180.00 5 62* U 180.00	H= 7, K= 19 0 322 345 270.00 1 66* 0 270.00 2 190 184 161.01 3 0* 0 162.69 H= 7, K= 20	2 113 126 184.72 3 730 0 174.96 4 78 85 240.41 4 8, K# 12 0 173 184 180.70 1 236 245 586 50
a 106 90 123.15 H= 4, 5= 8 0 438 431 0.0 1 432 419 23.21	0 157 220 180.00 1 80 94 102.56 2 115 121 104.31 3 155 167 60.77 4 71* 0 67.11	0 327 340 90.03 1 122 111 301.35 2 196 192 233.10 3 137 141 314.26 4 111 129 235.87	3 58* 0 210,97 4* 5, K* 28 0 144 138 270,00 1 136 148 189,48	4 147 153 308447 5 08 0 313.23 M= 5, K= 13 0 379 595 0.0	0 160 183 90.00 1 120 145 312.89 2 300 284 107.61 3 138 130 253.88 4 71* 0 256.44 5 70* 0 258.44	0 43* 0 162.69 1 48* 0 162.69 2 84 95 317.61 3 50* 0 321.53	2 82 91 178.73 3 111 106 322.24 4 79 78 7.33 4 8, 5- 13

L	FI	•	۴c	AL PHA	ι	FŮ	FC	ALPHA	ι	57	FC ALPHA	1	FO	FC 414	PHA 1	• • •	FC APPHA	t	r n	FC ALPHA	ι	67	FC ' ALPHA	ι	FD	F:	AT 944
н-	۸.		13		0	306	340	0.0		A. X.	18	3	0+	1 323	.52 H.	9 , 1	. 3	:	76	65 133.10				3	46*	9 7	231.80
•	34	•	144	4.43	ż	44.	, C 82	315.57			0 149 93	4-	9, 5-	1	9		80 270.60	'		. 124.67	i	554	0 112.55	4+	9, K=	11	
ż	128		išį.	244.94					í		5 149.23	°.	C *	0 323		2 3	6 291.58	4.	V. K.	~ 	,	121	137 144.43	٥	690	22	231.80
				2 3 / 10 /			. 10		,		110 210.75	ź	m	123 321		8 684	C 291.58	ï	94	0 270.00	H.	9. K.	3	3	101	140 2	274.76
					1	202	214	116-11			14	, ,	0	0 922	17 4.	9. 1	• •	,	350	0 270.00	5	258	314 90.00 103 243.00	4+	a, K.	12	
ĩ	137		142	74.24	,			145.96	3	76	67 321.59	4.	9, Ke	z		39	0 291.68	4.	9, 74	7	3	116	126 257.94	3	87 57•	95 0	90.01
ŝ	105		94	36.94		8, 74	. 17		H+	9, K.	0	î	145	204 182	ייי. יי	124	142 253.97	ì	35.	244 90.00 U 90.00	He	9, K.	10	4-	9, K=	13	
H-	8.	K-	15		1	141	136	141.55	1	490	> 323.52	3	47	83 206	ач н. 15	4. 4		,	113	117 115.38	2	132	145 90.00	3	102	97	69.45
					3	56*	ç	149.23	2	13.	C 323.52				L L	213	222 276.04	H	9, K.	8							

 $\pi/4$, $3\pi/4$), cette dernière réflexion étant utilisée pour fixer l'énantiomorphisme de la structure. L'affinement par la formule de la tangente a conduit ainsi à 32 solutions, dont 4 sont apparues récllement différentes. L'une des quatre synthèses de Fourier tridimensionnelles correspondantes, calculées avec les 474 facteurs de structure normalisés *E*, a montré l'emplacement des atomes de carbone des cycles *A*, *B*, *C* et *D* du stéroïde ainsi que C(18) et C(19) appartenant aux deux groupements méthyles, O(28) lié à C(3) et S(29).

Le facteur d'accord $R = \sum (||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ était égal, alors, à 0,44. Une synthèse par Fourier-différence obtenue à partir de ces positions a permis de fixer les coordonnées approximatives des atomes du cycle E, ainsi que ceux de la chaîne latérale liée à l'atome de soufre.

Quelques cycles d'affinement avec les facteurs de température isotropes, utilisant l'ensemble des facteurs de structure observés ont conduit à un facteur R

égal à 0,11. La fonction à minimiser $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$ était pondérée suivant le schéma de Cruickshank (1961):

$$\omega = (a + |F_o| + cF_o^2)^{-1} \operatorname{avec} a = 2F_o \min \operatorname{et} c = 2/F_o \max.$$

Ce même schéma de pondération a été utilisé dans la suite. Une nouvelle synthèse de Fourier $(F_o - F_c)$ a révélé les positions des atomes H. Ceux-ci ont alors été introduits dans l'affinement jusqu'à une valeur de R égale à 0,09, leurs facteurs d'agitation thermique restant constants. Le processus d'affinement a été poursuivi avec les facteurs de température anisotropes, les paramètres des atomes H étant alors gardés fixes. La valeur finale de R est égale à 0,06.

L'ensemble des calculs a été effectué sur les ordinateurs IBM 360/65 et 360/50 du Centre de Calcul de l'Université de Liège, pour la plupart au moyen des programmes cristallographiques d'Ahmed, Hall, Pippy

Tableau 3. Coordonnées et paramètres d'agitation thermique $(\times 10^4)$ des atomes autres que les hydrogènes, avec leurs déviations standards

Le facteur d'agitation thermique est égal à exp $[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)]$

	x	У	Ζ	B_{11}	B ₂₂	B ₃₃	B ₂₃	<i>B</i> ₁₃	B_{12}
C(1)	7307 (9)	2592 (2)	6956 (17)	112 (13)	6(1)	350 (35)	-3(10)	33 (39)	6 (6)
C(2)	6519 (10)	2221 (2)	7297 (16)	135 (14)	6 (1)	278 (34)	-8(8)	-33(38)	1 (6)
C(3)	5281 (10)	2293 (2)	8629 (14)	134 (14)	7 (1)	221 (27)	-10(7)	-51 (34)	12 (6)
C(4)	4580 (9)	2646 (2)	8157 (17)	91 (12)	9 (1)	322 (32)	-12 (10)	36 (35)	16 (6)
C(5)	5048 (8)	2903 (2)	6790 (16)	81 (11)	9 (1)	310 (30)	- 16 (9)	11 (33)	11 (5)
C(6)	4189 (9)	3228 (2)	6031 (17)	78 (11)	9 (1)	338 (35)	5 (10)	0 (35)	7 (5)
C(7)	4838 (8)	3610 (2)	6396 (15)	88 (10)	7 (1)	326 (32)	11 (8)	11 (31)	-7 (5)
C(8)	6283 (7)	3619 (2)	5421 (13)	68 (9)	7 (1)	168 (24)	-21 (7)	22 (25)	-4 (5)
C(9)	7117 (8)	3290 (2)	6250 (14)	77 (11)	7 (1)	239 (29)	2 (8)	24 (28)	-4 (5)
C(10)	6433 (8)	2886 (2)	5806 (15)	83 (11)	8 (1)	260 (28)	- 16 (9)	54 (33)	-1 (5)
C(11)	8587 (8)	3294 (2)	5439 (17)	73 (10)	7 (1)	355 (33)	8 (9)	-61 (32)	0 (5)
C(12)	9266 (8)	3686 (2)	5648 (16)	70 (10)	8 (1)	312 (29)	- 19 (9)	-23 (32)	2 (5)
C(13)	8399 (8)	3989 (2)	4637 (16)	92 (11)	8 (1)	249 (31)	- 14 (9)	-23 (30)	5 (5)
C(14)	7025 (7)	3985 (2)	5756 (14)	70 (9)	5 (1)	208 (26)	-2 (8)	6 (30)	0 (4)
C(15)	6331 (9)	4340 (2)	4955 (17)	123 (13)	7 (1)	376 (36)	20 (9)	45 (37)	-13 (6)
C(16)	7504 (10)	4631 (2)	4635 (20)	115 (12)	10 (1)	531 (46)	3 (12)	27 (45)	-10 (6)
C(17)	8818 (8)	4405 (2)	5013 (14)	110 (10)	6 (1)	261 (28)	-5(7)	-47 (28)	0 (5)
C(18)	8309 (9)	3931 (2)	2130 (16)	126 (11)	8 (1)	224 (31)	-5 (8)	5 (33)	-4 (5)
C(19)	6315 (11)	2809 (2)	3424 (17)	135 (16)	10 (1)	283 (32)	-29 (10)	10 (39)	15 (7)
C(20)	9502 (10)	4498 (2)	7213 (17)	106 (13)	8 (1)	394 (36)	- 30 (10)	- 48 (40)	8 (6)
C(21)	10353 (10)	4839 (2)	6640 (21)	116 (13)	10 (1)	513 (47)	-3 (12)	-5 (45)	9 (6)
C(22)	10592 (10)	4809 (2)	4297 (20)	133 (14)	11 (1)	404 (40)	0 (12)	-123 (46)	- 12 (6)
C(23)	3187 (10)	3977 (2)	9218 (17)	93 (12)	10 (1)	348 (32)	-9 (10)	-21 (38)	-5 (6)
C(24)	2777 (11)	4130 (3)	11330 (20)	127 (15)	15 (1)	438 (46)	- 19 (13)	-134 (44)	-3(7)
O(25)	11327 (9)	4978 (2)	3180 (17)	225 (15)	15 (1)	711 (42)	-6(12)	-315 (47)	38 (7)
O(26)	9794 (7)	4534 (1)	3450 (11)	139 (10)	10 (1)	331 (21)	-7(6)	- 92 (26)	16 (4)
O(27)	2487 (8)	3983 (2)	7636 (15)	137 (10)	20 (1)	546 (37)	-45 (11)	48 (37)	- 33 (6)
O(28)	4824 (9)	2062 (1)	9827 (13)	225 (13)	9 (1)	439 (27)	17 (7)	-174 (35)	1 (5)
S(29)	4796 (2)	3763 (0)	9197 (4)	75 (2)	9 (0)	238 (6)	-9 (2)	16 (8)	-7(1)

& Huber (1966). Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux calculés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés, avec leurs phases, sont reprises dans le Tableau 2.

Description de la structure

Longueurs et angles des liaisons

Les coordonnées et les paramètres d'agitation thermique des atomes autres que les hydrogènes sont donnés dans le Tableau 3, avec leurs déviations standards.

Les paramètres de position des H se trouvent dans le Tableau 4. La Fig. 1 donne la numérotation des atomes. La Fig. 2 montre la configuration de la molécule; les atomes, sauf les H, y sont représentés par leurs ellipsoïdes de vibration thermique à 50 % de probabilité (programme *ORTEP*: Johnson, 1965). Les valeurs des longueurs et des angles des liaisons intramoléculaires inférieurs à 2 Å sont reprises dans les Tableaux 5 et 6 ainsi que les Figs. 3 et 4. Les plus courtes distances entre atomes appartenant à des molécules différentes sont données dans le Tableau 7. Les déviations standards des distances C-C et C-O sont comprises entre 0,011 et 0,018 Å; C-S entre 0,010 et 0,011 et C-H entre 0,07 et 0,20 Å; les déviations standards des angles ne comprenant pas les hydrogènes, ont des valeurs comprises entre 0,4 et 1,0°.

Tableau 4. Coordonnées des hydrogènes avec leurs déviations standards ($\times 10^3$)

	x	У	Z
H(2A)	655 (13)	210 (3)	595 (22)
H(2 <i>B</i>)	721 (13)	212 (3)	812 (21)
H(1A)	833 (13)	252 (3)	643 (21)
H(1B)	738 (13)	271 (3)	837 (22)
H(19A)	734 (13)	286 (3)	276 (23)
H(19 <i>B</i>)	582 (13)	256 (3)	322 (21)
H(19C)	592 (13)	298 (3)	236 (22)
H(9)	732 (13)	323 (3)	756 (22)
H(11A)	852 (13)	328 (3)	387 (23)
H(11 <i>B</i>)	915 (13)	312 (3)	643 (22)
H(12A)	1007 (13)	364 (3)	462 (22)
H(12 <i>B</i>)	932 (13)	375 (3)	732 (21)
H(18A)	770 (13)	416 (3)	246 (23)
H(18 <i>B</i>)	930 (13)	392 (3)	216 (23)
H(18C)	782 (13)	364 (3)	224 (23)
H(14)	721 (13)	407 (3)	751 (22)
H(8)	590 (13)	355 (3)	380 (22)
H(15A)	585 (13)	431 (3)	318 (22)
H(15 <i>B</i>)	598 (14)	451 (3)	608 (22)
H(16A)	732 (13)	467 (3)	299 (22)
H(16 <i>B</i>)	700 (15)	473 (4)	583 (25)
H(7)	456 (14)	385 (4)	560 (23)
H(6A)	402 (7)	320 (2)	417 (12)
H(6 <i>B</i>)	318 (16)	320 (4)	683 (27)
H(24A)	341 (16)	437 (4)	1113 (28)
H(24 <i>B</i>)	261 (16)	391 (4)	1258 (28)
H(24 <i>C</i>)	168 (17)	408 (4)	1139 (30)
H(4)	341 (22)	265 (6)	799 (39)
H(20A)	896 (11)	454 (3)	844 (19)
H(20 <i>B</i>)	988 (23)	511 (5)	698 (39)
H(21 <i>A</i>)	1022 (23)	430 (6)	730 (38)
H(21 <i>B</i>)	1135 (16)	489 (4)	736 (30)

 Tableau 5. Longueurs des liaisons intramoléculaires

 (<2 Å) et déviations standards</td>

C(1) - C(2)	1,550 (13) Å	C(2) - H(2A)	0,94 (13) Å
C(2) - C(3)	1,510 (15)	C(2) - H(2B)	0,94 (13)
C(3) - C(4)	1,467 (13)	C(1) - H(1A)	1,10 (13)
C(4) - C(5)	1,334 (14)	$\mathbf{C}(1) - \mathbf{H}(1B)$	0,98 (14)
C(5) - C(10)	1,513 (13)	C(19) - H(19A)	1,12 (13)
C(5) - C(6)	1,514 (13)	C(19) - H(19B)	1,04 (12)
C(6) - C(7)	1,521 (13)	C(19) - H(19C)	0,97 (13)
C(7) - C(8)	1,565 (12)	C(9) - H(9)	0,86 (14)
C(8) - C(9)	1,525 (11)	C(11) - H(11A)	0,98 (14)
C(9) - C(10)	1,615 (12)	C(11) - H(11B)	1,04 (13)
C(10) - C(19)	1,513 (15)	C(12) - H(12A)	1,04 (13)
C(10) - C(1)	1,540 (13)	C(12) - H(12B)	1,05 (13)
C(9) - C(11)	1,551 (12)	C(18) - H(18A)	1,03 (12)
C(11) - C(12)	1,555 (12)	C(18) - H(18B)	0,99 (13)
C(12) - C(13)	1,518 (13)	C(18) - H(18C)	1,16 (12)
C(13)-C(14)	1,538 (12)	C(14) - H(14)	1,14 (13)
C(14) - C(8)	1,511 (11)	C(8) - H(8)	1,11 (14)
C(14) - C(15)	1,526 (12)	C(15) - H(15A)	1,21 (14)
C(15) - C(16)	1,575 (14)	C(15) - H(15B)	0,99 (13)
C(16) - C(17)	1,557 (13)	C(16) - H(16A)	1,05 (14)
C(17) - C(13)	1,556 (12)	C(16) - H(16B)	0,96 (15)
C(13) - C(18)	1,576 (14)	C(7) - H(7)	1,01 (13)
C(17) - C(20)	1,565 (14)	C(6) - H(6A)	1,18 (7)
C(20) - C(21)	1,526 (14)	$C(6) - H_1(6B)$	1,13 (16)
C(21) - C(22)	1,482 (18)	C(24)-H 24A)	1,08 (16)
C(23) - C(24)	1,480 (17)	C(24) - H 24B	1,11 (17)
		C(24)-H ₂ 24 <i>C</i>)	1,11 (17)
C(3) - O(28)	1,201 (12)	C(4) - H(4)	1,17 (21)
C(23)–O(27)	1,202 (14)	C(20) - H(20A)	0,95 (12)
C(22) - O(25)	1,176 (15)	C(20) - H(20B)	1,10 (20)
C(22) - O(26)	1,368 (13)	$C(21) - H_1(21A)$	1,01 (22)
C(17)-O(26)	1,450 (11)	C(21)-H(21B)	1,11 (17)
C(7) - S(29)	1,827 (10)		
C(23)–S(29)	1,778 (11)		

Exceptée C(9)–C(10), toutes les distances peuvent être considérées comme normales; elles s'écartent de moins de 3σ des valeurs attendues: C(sp^3)–C(sp^3) 1,533 Å (Bonham & Bartell, 1959); C(sp^3)–C(sp^2) 1,505 Å (Bartell & Bonham, 1960); C(sp^2)–C(sp^2) 1,337 Å (Allen & Plyler, 1958); (O=C)–C=1,44 Å;



Fig. 1. Représentation schématique de la molécule qui indique la numérotation des atomes C, O et S; les atomes H ont le même numéro que les atomes de carbone auxquels ils sont attachés.

	-
C(1) - C(2) - C(3)	$110,2(8)^{\circ}$
C(2) = C(3) = C(4)	113,2(0) 123,2(0)
C(3) = C(4) = C(3)	123,2(9) 123,4(9)
C(4) = C(3) = C(10)	123,4(9)
C(3) = C(10) = C(1)	110,9 (7)
C(10) - C(1) - C(2)	112,0 (0)
C(3) = C(0) = C(7)	113,1(0) 110.7(7)
C(6) - C(7) - C(8)	110,7(7)
C(7) = C(8) = C(9)	110,8 (7)
C(8) = C(9) = C(10)	113,1(7)
C(9) = C(10) - C(5)	106,3 (7)
C(10) - C(5) - C(6)	115,0 (8)
C(8) - C(9) - C(11)	113,5 (7)
C(9) = C(11) - C(12)	113,2 (7)
C(11)-C(12)-C(13)	110,6 (7)
C(12)-C(13)-C(14)	108,3 (7)
C(13)-C(14)-C(8)	112,5 (7)
C(14)-C(8)-C(9)	110,2 (7)
C(13)-C(14)-C(15)	104,4 (7)
C(14)-C(15)-C(16)	104,4 (7)
C(15)-C(16)-C(17)	105,5 (8)
C(16)-C(17)-C(13)	104,0 (7)
C(17)-C(13)-C(14)	100,4 (7)
C(1) - C(10) - C(9)	106,6 (7)
C(10)-C(9)-C(11)	110,6 (7)
C(12)-C(13)-C(17)	117,3 (7)
C(4) - C(5) - C(6)	121,6 (9)
C(7) - C(8) - C(14)	114,6 (7)

Tableau 6. Angles des liaisons intramoléculaires

C=O 1,21 Å; C-S 1,815 Å (Sutton, 1965); C-H 1,08 Å (Jensen, 1962). En particulier, la valeur moyenne des distances $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ de la structure est 1,54 Å; elle est en bon accord avec les valeurs analogues observées dans d'autres stéroïdes, par exemple: 1,534 Å (Duax & Hauptman, 1972); 1,55 Å (Gopalakrishna, Cooper & Norton, 1969); 1,537 Å (Cooper & Norton, 1968). La liaison C(9)-C(10), 1,615 Å, s'écarte d'environ 5σ de cette valeur moyenne.

Pour expliquer cette anomalie, nous devons admettre qu'il existe au niveau de la liaison C(9)-C(10)une tension importante. Une telle déformation existe dans d'autres stéroïdes. Nous relevons un allongement systématique de cette liaison dans les dérivés du preg-



Fig. 2. Configuration de la molécule de spironolactone; les atomes, sauf les hydrogènes, sont représentés par leur ellipsoide de vibration thermique (probabilité 50%).

$\begin{array}{c} C(17)-C(20)-C(21)\\ C(20)-C(21)-C(22)\\ C(21)-C(22)-O(26)\\ C(22)-O(26)-C(17)\\ O(26)-C(17)-C(20)\\ O(26)-C(22)-O(25)\\ C(21)-C(22)-O(25)\\ C(5)-C(10)-C(19)\\ C(9)-C(10)-C(19)\\ C(1)-C(10)-C(19)\\ C(1)-C(13)-C(18)\\ C(12)-C(13)-C(18)\\ C(12)-C(13)-C(18)\\ C(16)-C(17)-C(20)\\ C(16)-C(17)-C(20)\\ C(16)-C(17)-C(20)\\ C(13)-C(17)-C(20)\\ C(20)-C(23)-C(23)\\ S(29)-C(23)-C(24)\\ S(29)-C(23)-C(24)\\ S(29)-C(23)-C(24)\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 101,9 \ (8)^\circ\\ 105,2 \ (9)\\ 109,8 \ (9)\\ 111,0 \ (7)\\ 103,2 \ (7)\\ 120,1 \ (10)\\ 130,2 \ (11)\\ 109,4 \ (8)\\ 111,2 \ (7)\\ 112,1 \ (8)\\ 113,4 \ (7)\\ 110,5 \ (7)\\ 106,8 \ (7)\\ 113,0 \ (8)\\ 107,5 \ (7)\\ 116,7 \ (7)\\ 112,3 \ (7)\\ 113,5 \ (6)\\ 112,7 \ (6)\\ 99,0 \ (4)\\ 121,2 \ (8)\\ 114,4 \ $
C(7) - S(29) - C(23) S(29) - C(23) - O(27) S(29) - C(23) - C(24)	99,0 (4) 121,2 (8) 114 4 (8)
$\begin{array}{c} S(23)-C(23)-C(24)\\ O(27)-C(23)-C(24)\\ C(8)C(14)-C(15)\\ C(2)C(3)O(28)\\ C(4)C(3)O(28) \end{array}$	124,3 (10) 116,5 (7) 122,3 (9) 122,0 (9)

Tableau 7. Longueurs des liaisons intermoléculairesinférieures à 4 Å

Notation des positions: C(1)-C(6) 3/101 signifie que C(1) se trouve dans la position équivalente 1 et C(6) dans la position 3 translatée d'une maille dans la direction x et d'une maille dans la direction z.

Les positions équivalentes sont: (1) x, y, z; (2) $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z;$ (3) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z.$ Position Distance

$x, \frac{1}{2} - y, -2.$	Position	Distance
C(1) - C(6)	3/101	3,939 (14) Å
C(1) - C(4)	3/102	3,889 (15)
C(1) - O(28)	3/102	3,438 (13)
C(2) - C(6)	3/101	3,736 (14)
C(2) - C(11)	3/001	3,852 (14)
C(3) - C(11)	3/001	3,696 (13)
C(3) - C(19)	1/001	3,653 (14)
C(4) - C(19)	1/001	3,753 (15)
C(4) - C(19)	3/001	3,772 (15)
C(9) - O(28)	3/102	3,852 (12)
C(11)–O(28)	3/101	3,727 (13)
C(11)–O(28)	3/102	3,439 (13)
C(12)-O(27)	1/101	3,611 (12)
C(12)–O(28)	3/102	3,918 (12)
C(15) - C(21)	2/011	3,947 (14)
C(16)-C(20)	2/01T	3,982 (14)
C(16) - C(21)	2/011	3,891 (15)
C(19)-O(28)	1/00 <u>T</u>	3,781 (13)
C(18) - C(20)	1/001	3,853 (14)
C(18) - S(29)	1/00T	3,998 (10)
C(20)–O(27)	1/100	3,515 (13)
C(20)–O(26)	2/01T	3,895 (13)
C(21)–O(27)	1/100	3,774 (14)
C(21)–O(25)	2/110	3,508 (15)
C(22) - C(24)	1/101	3,741 (16)
C(22)–O(25)	2/110	3,983 (16)
C(23)–O(25)	2/010	3,800 (13)
C(24)–O(25)	1/101	3,538 (15)
C(24)–O(27)	1/001	3,970 (16)
C(24)–O(26)	1/101	3,559 (14)
C(24)–O(25)	2/010	3,833 (15)
O(25)–O(25)	2/110	3,897 (15)
O(25)–O(27)	2/011	3,891 (13)



Fig. 3. Longueurs des liaisons intramoléculaires.



Fig. 4. Angles principaux des liaisons intramoléculaires. $\angle C(17)-C(20)-C(21)=101,9, \angle O(26)-C(17)-C(20)=103,2$ et $\angle C(21)-C(22)-C(25)=130,2^{\circ}$.

nène actuellement connus; 1,576 (6) Å dans la 6β -bromoprogestérone (Gopalakrishna *et al.*, 1969) et 1,560 (4) Å dans la 17α -hydroxyprogestérone (Declercq, Germain & Van Meerssche, 1972).



Fig. 5. Projection de la molécule parallèlement au plan moyen $C(1) \sim C(17)$.



Fig. 6. Projection (001) de la structure.

Tableau 8. Angles de torsion

 $\theta(A-B)$ est l'angle de torsion de la liaison A-B pour lequel les deux autres atomes définissant l'angle sont ceux se trouvant à chaque extrémité de la liaison, dans le même cycle.

Cycle	A	Cycle	В	Cycle C		
Liaison	θ (A–B)	Liaison	θ (A–B)	Liaison	$\theta(A-B)$	
C(1)—C(2)	— 59,4°	C(5) - C(6)	- 56,6°	C(8)—C(9)	-49,1°	
C(2) - C(3)	38,9	C(6) - C(7)	52,5	C(9) - C(11)	46,8	
C(3) - C(4)	-5,6	C(7) - C(8)	- 53,0	C(11) - C(12)	- 51,5	
C(4) - C(5)	- 8,6	C(8) - C(9)	55,9	C(12) - C(13)	58,1	
C(5) - C(10)	-12,5	C(9) - C(10)	- 55,2	C(13)-C(14)	-63,3	
C(10) - C(1)	45,6	C(5)-C(10)	54,6	C(8)—C(14)	58,1	
	Cycle	D	Cycle	Ε		
	Liaison	θ (A–B)	Liaison	$\theta(A-B)$		
	C(13)-C(14)	46,0°	C(17)–C(20)	$+89.5^{\circ}$		
	C(14) - C(15)	-32,9	C(20) - C(21)	-24.4		
	C(15) - C(16)	6,7	C(21)-C(22)	10,6		
	C(16) - C(17)	21,3	C(22) - O(26)	9,6		
	C(13)-C(17)	-40,9	C(17)-O(26)	- 25,0		

Tableau 9. Equations de plans moyens

Les équations sont de la forme lX + mY + nZ = p, où X, Y, Z et p sont exprimés en Å par rapport à un système d'axes orthogonaux parallèles à **a**, **b** et **c**.

Plan	Atomes	l	m	п	р
A1	C(2), C(3), C(4)	-0,5575	-0,4708	-0,6838	4,890
A2	C(1), C(2), C(4), C(5)	-0,2610	-0,2644	-0,9284	5,578
A3B1	C(1), C(5), C(6), C(10)	- 0,3409	-0,6441	-0,6848	7,930
B2	C(6), C(7), C(9), C(10)	+0,0339	+0,1619	-0,9862	2,031
B3C1	C(7), C(8), C(9), C(11)	-0,2904	-0,5536	-0,7805	8,703
C2	C(8), C(11), C(12), C(14)	+0,0388	+0,1040	-0,9938	2,180
C3D1	C(12), C(13), C(14), C(15)	-0,3565	-0,5832	-0,7299	9,886
D2	C(13), C(15), C(16), C(17)	-0,0061	+0,0175	-0,9998	2,709
D3	C(14), C(15), C(16), C(17)	+0,0361	-0,3023	-0,9525	7,780
Α	C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(10)	-0,3449	-0,4107	-0,8440	6,181
В	C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10)	-0,1047	-0,0968	-0,9898	4,436
С	C(8), C(9), C(11), C(12), C(13), C(14)	-0,0922	-0,1664	-0,9817	5,330
D	C(13), C(14), C(15), C(16), C(17)	-0,1007	-0,1446	-0,9843	5,021
Ε	C(17), C(20), C(21), C(22), O(26)	-0,7002	+0,7099	-0,0763	11,539
<i>E</i> 1	C(17), C(21), C(22), O(25)	-0,6586	+0,7405	-0,1338	11,955
C(1) - C(1)	17)	-0.1139	-0.2047	-0.9722	5.786

Angles de torsion

Les angles de torsion les plus importants sont repris dans le Tableau 8. Le cycle A a une conformation proche de la forme demi-chaise du cyclohexène, tandis que les cycles B et C ont la conformation chaise du cyclohexane. Pour caractériser le cycle D, nous avons calculé les paramètres Δ et φ_m définis par Altona, Geise & Romers (1968).

On trouve ainsi $\Delta = -18,14^{\circ}$ et $\varphi_m = 46,60^{\circ}$, qui caractérisent une conformation intermédiaire entre la demi-chaise et l'enveloppe β . Le cycle E a une configuration demi-chaise, les atomes C(20) et O(26) s'écartent fortement du plan moyen défini par les atomes C(17), C(21), C(22) et O(25). Des déformations semblables ont été observées dans des molécules contenant le cycle lactone (Jeffrey, Rosenstein & Vlasse, 1967).

Les plans moyens

Les Tableaux 9, 10, 11 donnent respectivement l'équation des plans moyens importants de la molécule, les angles entre ces plans et les distances de certains atomes à ces plans. On remarque que le plan moyen du groupement lactone, plan E, est perpendiculaire au plan moyen C(1) ~ C(17). La Fig. 5 représente la projection de la molécule parallèlement au plan moyen C(1) ~ C(17).

Tableau 10. Angles entre plans

Plan 1	Plan 2	
A1	A2	25,2°
A3B1	A2	26,5
A3B1	B2	56,0
B3C1	B2	47,9
B3C1	C2	45,0
C3D1	C2	49,4
C3D1	D2	43,8
C3D1	D3	30,8
A	В	24,3
В	С	4,1
С	D	1,4
D	E	87,5
A	C(1)-C(17)	19,3
В	C(1)-C(17)	6,3
С	C(1)-C(17)	2,6
D	C(1)-C(17)	3,6
Ε	C(1)-C(17)	89,5

Tableau 11. Distances des atomes (×10³ Å) aux plans moyens (σ =0,01 Å)

Atome C(1)	<i>A</i> 2 +178	A3B1 + 59	<i>B</i> 2	<i>B</i> 3 <i>C</i> 1	C2	C3D1	D2	D3	<i>A</i> + 333	В	С	D	Ε	<i>E</i> 1	C(1)-C(17) + 5
C(2) C(3)	-178 +337								-301 +79 +105						- 149 + 570 + 461
C(4) C(5) C(6)	-213	- 66 + 62	+632 +88						-76	+231 -215					- 126 - 446
C(7) C(8) C(9)			-89 - 662 + 83	+19 - 18 - 20	-21 +581					+209 -237 +248	-216 +173				+120 -293 +65
C(10) C(11)	-437	- 54	-83	+ 19	+20	⊥68			-141	-236	-185 +237				-576 -256 +232
C(12) C(13) C(14)					-725 + 22	-72 -61	- 82 + 606	-682 + 27			-282 + 273	-288 + 258			-258 + 261
C(15) C(16) C(17)						+66	+82 -128 +128	-40 + 40 - 27				-120 - 48 + 199	- 174		-44 + 107 + 321
C(18) C(19)													174	1 201	-1827 -2087 +1707
C(20) C(21) C(22)													+174 -120 +12	T 301	+1797 +1796 +383 +1914
C(23) C(24) O(25)															+3257 -86
O(26) O(27) O(28)													+108	+164	-421 + 882 + 1074
S(29)															+ 1923

Interactions moléculaires

L'examen des distances intermoléculaires montre que la cohésion du cristal est assurée uniquement par des contacts du type van der Waals. La Fig. 6 représente la projection (001) de la structure, avec en trait interrompu, les contacts intermoléculaires les plus importants.

Les auteurs remercient M M. Vermeire qui a sélectionné le cristal et Messieurs les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 system. National Research Council, Ottawa, Canada.
- ALLEN, H. C. & PLYLER, E. K. (1958). J. Amer. Chem. Soc. 80, 2673.
- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, 24, 13.
- BARTELL, L. S. & BONHAM, R. A. J. (1950). J. Chem. Phys. 32, 824.
- BONHAM, R. A. J. & BARTELL, L. S. (1959). J. Amer. Chem. Soc. 81, 3491.

Cella, J. & KAGAWA, C. (1957). J. Amer. Chem. Soc. 79, 4808.

- COOPER, A. & NORTON, D. A. (1968). Acta Cryst. B24, 811. CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). Computing Methods and the Phase Problem. Edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON and J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- DECLERQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1972). Cryst. Struct. Commun. 1, 9.
- DUAX, W. L. & HAUPTMAN, H. (1972). Sous presse.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). Acta Cryst. A27, 368.
- GOPALAKRISHNA, E. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1969). Acta Cryst. B25, 2473.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). Acta Cryst. 17, 1040.
- JEFFREY, G. A., ROSENSTEIN, R. D. & VLASSE, M. (1967). Acta Cryst. 22, 725.
- JENSEN, L. H. (1962). Acta Cryst. 15, 433.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- LANDAU, K. L. (1961). Recent Progress in Hormone Research XVII, ch. 7. New York: Academic Press.
- SUTTON, L. E. (1965). Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publication No. 18. London: The Chemical Society.