Tableau 16 (suite)

1.0.1		- /
C(2) - C(4)	2/100	3,842 (5) Å
C(2) - O(3)	2/100	3,529 (6)
C(2) - C(18)	3/101	3,818 (6)
C(2) - O(20)	$4/2\overline{1}0$	3,330 (6)
C(3) - O(21)	3/101	3,863 (5)
C(3) - O(20)	4/210	3,387 (5)
C(4) - O(3)	2/100	3,553 (5)
C(4) - C(16)	3/T00	3,983 (6)
C(4) - C(18)	3/100	3,999 (6)
C(4) - O(20)	4/210	3,628 (5)
C(4) - O(21)	4/210	3,955 (5)
C(5) - O(21)	4/210	3,860 (5)
C(6)O(17)	3/000	3,531 (5)
C(6) - C(18)	3/100	3,697 (6)
C(6)O(21)	4/210	3,767 (5)
C(7)—O(11)	1/00T	3,970 (5)
C(7)C(18)	3/ <u>1</u> 00	3,686 (6)
C(11)O(11)	3/ <u>1</u> 01	3,762 (5)
C(12)–C(19)	3/ <u>1</u> 01	3,946 (6)
C(12)–O(11)	3/101	3,799 (5)
C(15)–F	3/000	3,648 (4)
C(16) - C(21)	2/111	3,818 (6)
C(16) - O(21)	2/111	3,514 (5)
C(16) - O(3)	3/000	3,899 (6)
C(17) - O(21)	$\frac{2}{111}$	3,434 (5)
C(19) - O(20)	4/210	3,984 (5)
C(19) = O(21)	4/210	3,903 (5)
C(20) - C(21)	$\frac{2}{111}$	3,984 (6)
C(20) = O(21)	2/111	3,688 (5)
C(21) = O(21)	2/111	3,965 (6)
C(21) = O(17)	2/110	3,837 (5)
C(21) = O(3)	3/001	3,390(0)
O(3) = O(21)	3/101	2,1/2(5)
O(3) - O(20)	4/210	3,091(3)
U(11)-F	3/001	3,002(4)
O(1/) = O(21)	2/111	2,776 (4)

Les auteurs remercient Messieurs les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, ainsi que Monsieur Vermeire pour la sélection et la préparation de l'échantillon.

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.
- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). Tetrahedron, 24, 13.
- BUCOURT, R. (1964). Bull. Soc. Chim. Fr. p. 2081.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFFE. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COOPER, A. & DUAX, W. L. (1969). J. Pharm. Soc. 58, 1159.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In Computing Methods and the Phase problem. Edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON and J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- DUAX, W. L. & NORTON, D. A. (1972). A publier.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). Acta Cryst. A 27, 368.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). Acta Cryst. 17, 1040.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL 3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- JOHNSON, C. K. (1969). In Crystallographic Computing. Edited by F. R. AHMED. Copenhagen: Munksgaard.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). Acta Cryst. B24, 63.

Acta Cryst. (1972). B28, 3032

Structure Cristalline et Moléculaire de la Progestérone C₂₁H₃₀O₂

PAR H. CAMPSTEYN, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

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

(Reçu le 13 juin 1972)

The crystal and molecular structure of progesterone has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis using direct methods. The unit cell is orthorhombic $P_{2,2,1,2_1}$ with a = 12.559, b = 13.798, c = 10.340 Å; Z = 4. 1715 reflexions were measured with a Hilger-Watts four-circle diffractometer. Refinement of the parameters was carried out with 1595 reflexions considered as observed. The hydrogen atoms were included in the calculations. Final R value is 4.7%. Torsional angle C(16)-C(17)-C(20)-C(21) is 8.6°. Cohesion of the crystal is due only to van der Waals interactions.

Introduction

La progestérone est une hormone stéroïde naturelle, appelée généralement hormone du corps jaune, dont le rôle concerne principalement la gestation tant animale qu'humaine. Bien qu'elle ne soit pas un corticostéroïde, nous l'avons incluse dans notre étude de la famille des corticostéroïdes car, d'une part, elle en constitue le squelette (sur lequel viennent se greffer des groupements cétones, hydroxyles, *etc.*), d'autre part, elle est une inhibitrice de l'aldostérone, le corticostéroïde le plus actif.

Une première approche de la structure de l'hormone naturelle a été réalisée par Gopalakrishna, Cooper &

H. CAMPSTEYN, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés ($\times 10$) avec leurs phases

L FG FC ALPHA L F	FC FC ALPHA	L FC FC ALPHA	L FO FC ALPHA	L FC FC ALPHA	L FC FC ALPHA	L FC FC ALPEA	L FO FC ALPHA
He 0, KF 0 3	C* C 27C.CC	9 44 45 283.95 L1 16 16 320.95	3 395 407 60.20 4 208 196 108.80 5 106 152 205.31	4 16 55 168.22 6 25 23 124.76 7 11 48 59.73	4 145 146 325.62 5 275 271 150.88 5 63 56 7.78	2 332 322 203.75 3 217 185 315.58 4 221 220 208.09	6 129 124 180-00 7 36 33 270-00 8 107 108 100-00
4 325 314 18C.CC 4 2 6 419 468 C.C 7 4 8 255 256 0.C 8 2	1 22 27C.00 1 C 33 90.00 2 20 270.00	H= 1, K= 7 0 131 -136 90.00	6 57 54 70.7C 7 127 129 256.00 8 136 142 10.43	M= 2, 3= 14	7 145 131 216.C4 8 44 44 142.34 10 16 15 243.54	5 204 206 156.91 6 86 83 235.17 7 108 115 224.09	9 247 253 27C.00 10 22 43 180.00 11 94 96 270.00
10 71 82 0.0 9 1 14 42 42 0.0 9 1	14 13 9C.CO . K. 12	1 113 111 326.47 2 195 196 18.27 3 121 117 227.10	9 86 92 309.81 10 58 58 5.15 12 17 16 140.17	0 14 4 0.0 1 83 86 245.24 2 40 39 53.77 4 136 0 75.42	F= 2, K= 5	9 91 92 283.76 10 49 49 126.67	H= 5. X= 1
1 385 673 27C.0C 1	12 36 0.0 18 82 C.C	5 161 157 233.88 6 107 104 96.13 7 76 77 249.71	H- 2, K- 3	5 28 27 14.6C 6 55 57 233.35	1 18 57 154.76 2 200 204 325.32 3 185 183 166.41	He 4, Ke 5	1 194 201 11.70 2 271 269 141.69 3 46 49 337.20
3 1008 114C 4C.CC 3 3 4 32 40 270.0C 4 7	3 37 0.0 4 71 180.00	8 38 38 44.73 9 18 20 72.12 10 20 21 17.10	1 390 398 320,40 2 404 386 240,92 3 169 164 101,02	N= 2, K= 15 0 64 66 185.CC	4 172 178 356.03 5 128 125 176.20 6 27 27 34.08	0 362 365 180.00 1 367 355 235.96 2 196 177 110.71	4 106 100 54.92 5 72 70 207.45 6 135 131 348.76
6 24 21 270.00 E 3 7 180 172 270.0C 7 3 8 49 54 9C.CO 8	1 32 C.0 33 30 G.0 22 24 G.G	11 8* 0159.83 H= 1.K= 8	4 271 258 145.41 5 228 206 112.66 6 275 263 151.60	1 31 38 325+62 2 16 10 134+65 3 19 18 313+80	7 25 25 145.71 6 18 18 P4.24 5 72 36 57.56	3 95 80 94.69 4 271 268 47.12 5 100 99 28.22	7 76 74 197.73 8 99 100 193.38 9 73 73 304.75
5 19 14 270.CC 1C 13 11 270.CC H+ 0, 12 43 48 90.CO	• • 13	0 93 88 270.00 1 82 81 339.47	7 136 143 9.07 8 51 48 214.61 9 26 25 250.80	4 14 12 24C.40 5 20 19 126.9C	10 28 27 27.48	6 32 38 33.76 7 25 32 306.98 8 52 51 246.51	
+- 0. *- 2	10 270.00 1 50 270.00 3 54 90.00 3 18 270.00	2 78 50 193.89 3 32 30 151.57 4 57 54 5.21 5 105 104 166.18	10 14 17 70.01 11 56 53 183.56 12 38 39 101.33	0 23 31 100.00	C C+ 0 139.43 1 25 25 56.53 2 158 105 358.35	11 31 30 134.35	0 337 313 270.00
1 632 324 C.C 5 1 2 689 735 C.C 6 1 3 369 284 C.C 7 1	11. C SC.00 15 16 270.00	6 45 40 196.17 7 49 44 202.36 8 65 70 140.96	H= 2, K= 4 0 30 21 180.00	2 16 17 252.67 3 17 22 258.30	3 17 57 201.25 4 14 66 58.09 5 85 72 153.45	0 192 183 180.00	2 268 251 329.05 3 130 135 259.18 4 52 68 304.57
4 428 462 C.C 5 93 55 18C.CC H= 0. 6 55 66 0.0	14	9 18 20 274.81 10 25 23 71.52 11 39 39 75.50	1 424 418 255.06 2 284 263 48.31 3 203 189 238.53	1 345 346 56.00	6 72 76 117.66 7 36 33 116.21 9 12 11 283.92	2 27 10 203.67 3 295 288 277.44 4 84 88 234.50	5 136 138 263.14 6 35 28 91.98 7 47 52 216.40
7 9 2 0.0 0 14 8 28 27 C.C 1 5 56 57 16C.CO 2 10 10 95 96 6.C 2 3	6* 0 180.00 C4 104 180.00 21 31 180.00	H= 1, K= 9 0 131 125 90.00	5 57 57 252.74 6 155 148 26.30 7 96 89 183.75	2 164 156 27C.CC 4 46 39 180.0C 5 191 202 27C.CC	3, K- 11 0 26 27 270.00	6 165 158 202-13 7 95 89 169-64 8 72 64 197-14	9 30 26 61.22 10 94 95 220.06 11 79 74 313.84
12 18 2C 0.0 5	5. C 0.0	1 124 116 165.89 2 32 27 150.26 3 41 39 353.92	8 131 142 328.13 9 76 71 189.63 10 61 62 41.90	e 15 23 14C.CC 7 68 76 5C.CC 8 47 41 14C.CC	1 145 151 220.38 2 36 35 13.75 3 200 205 214.88	9 39 37 289.41 10 25 25 110.25 11 24 22 338.62	H= 5, K= 3
H= 0	, *• 15 • 56 90.00	4 19 16 116.44 5 101 107 290.35 6 79 79 351.44	11 32 31 273.63 12 10• 0 263.97	9 17 5 56.00 10 48 44 180.00 11 59 C 0.0	4 /C 61 13.72 5 04 0 176.05 6 56 56 328.15	He 4, Ke 7	0 253 244 90.00 1 469 432 157.47 2 360 331 84.39
3 109 106 270.00 2 4 192 150 270.00 3 5 37 26 270.00 4	15 16 270.00 14 15 5C.CO	8 66 71 287.23 9 28 27 280.00	0 76 77 180.00	he 3, 8= 1	G 19 17 274.13	1 179 181 143.17 2 104 90 133.34 3 83 86 184.36	4 103 89 141-18 5 36 35 147-89 6 35 33 1-75
7 17 15 50.00 B 111 111 50.00 H= 0. 9 AP C 270.00	, K= 10	H- 1, K- 10	2 139 132 318.19 3 190 176 81.77 4 37 31 94.02	C 168 180 50.00 1 134 141 341.73 2 368 356 313.16	0 5+ C 99.57 1 FC 81 124.82	4 102 102 149.52 5 125 124 84.07 6 28 21 63.06	7 46 46 321.55 8 85 84 59.59 9 10+ 0 126.02
10 52 54 50.C0 C 1 12 0* C 27C.CC 1 2 10	E3 8C 180.00 7E 77 180.00 C4 102 180.00	0 68 76 90.00 1 71 70 203.49 2 40 41 1.21	5 157 151 50.17 6 120 109 137.88 7 53 46 126.95	2 146 137 165.72 4 372 257 265.40 5 73 73 214.34	2 54 97 106.89 3 55 52 27.57 4 13• C 323.52	7 124 123 114.03 8 34 39 275.36 9 37 36 108.72	11 44 45 196.52 +• 5, K= 4
H= 0, K= 4 3 10 0 150 144 180.00 H= 1	Ce 108 180.00 , K= C	5 108 111 193.54 5 108 111 193.54	8 86 84 67.46 9 20 22 191.63 10 59 36 93.41	e e2 65 526-05 7 173 176 169-08 8 166 108 25-33 9 149 150 133-04	7 21 28 207.06 8 12 16 98.58	H= 4, K= 8	0 56 65 90.00 1 353 329 259.05 2 265 220 23-55
2 239 228 180.00 1 14 2 163 165 180.00 2 1 4 122 124 180.00 2 24	66 168 270.00 33 4 180.00 46 238 50.00	7 87 87 192.29 9 83 85 80.98 10 20 23 129.06	he 2, Ke 6	10 25 22 94.26 11 22 25 100.52 12 27 27 212.32	H= 3, K= 13 C 115 121 50-CC	0 117 111 0.0 1 56 55 81.40 2 93 97 153.20	3 248 229 270.37 4 97 87 194.49 5 49 40 163.74
5 199 153 C.C 4 24 6 18 22 18C.CC 5 4 7 141 136 0.C 6	44 217 C.O 47 53 27C.OC 14 13 0.0	H= 1, K= 11	0 26 22 0.0 1 144 146 202.56 2 44 35 0.58	h+ 3, K+ 2	1 78 75 11.8C 2 1C* C 343.27 3 22 21 274.46	3 42 42 63.94 4 185 186 226.92 5 97 97 89.39	6 136 134 242.12 7 81 79 44.72 8 19 19 259.35
8 36 34 16C.CC 7 1 9 48 41 C.C 8 10 44 44 180.CO 5	44 151 270.00 55 94 18C.CC 124 C 0.0	0 21 20 270.00 1 54 56 331.32 2 92 97 234.08	5 179 176 169.17 6 179 176 169.17	1 456 508 L.66 2 155 152 222.61 3 105 97 346.86	e C* 0 287.97 7 46 50 330.63	7 38 38 161+06 8 46 48 270+91 9 64 64 243-98	11 22 21 162.75
12 64 73 18C.CC 12	. ** 1	4 92 98 241.69 5 33 33 233.75 6 12 11 284.65	7 107 106 184.11 8 55 56 20.60 9 74 78 228.17	4 220 223 282.eC 5 179 177 19.12 c 167 168 207.26	+• 3, K+ 14 C 17 17 9C-CO	10 24 23 209.03	0 336 321 90.00 1 592 585 193.69
1 51 5C 50.00 C 20 2 131 127 5C.0C 1 5	C1 206 270.0C 51 663 201.33	7 39 40 316.61 8 39 40 330.14 9 19 22 345.57	11 17 19 1e3.06 H= 2, K= 7	7 2C2 207 15.52 8 124 116 145.46 5 62 64 335.24	1 71 72 40.45 2 43 45 69.26 4 41 44 54.71	0 15 10 0.0 1 19 17 327.56	2 334 314 136.98 3 103 102 184.47 4 238 235 166.80
3 258 253 270.CC 2 44 4 292 260 270.00 3 3 5 25C 248 27C.CC 4 1	CE 408 286.66 45 332 317.75 55 148 262.13	H- 1, K- 12	0 23 29 180.00 1 123 113 183.71	10 14 0 27.66 11 4 0 27.66 12 5 0 27.66	e 22 16 173.65	2 267 271 81.09 4 77 74 253.70 5 117 115 96.55	6 22 24 155.57 7 152 155 182.33 8 70 71 24.17
8 59 57 276.00 5 17 7 111 114 270.00 6 20 8 141 147 \$0.00 7 5 5 65 25 20.00 7	144 322.10 08 213 168.24 75 81 14.77 65 04 178.58	1 11 9 161.23 2 36 36 256.23 3 69 72 120.61	3 195 194 125.55 4 147 138 9.58 5 107 109 36.07	H= 3, K= 3 0 126 123 90.00	0 21 37 27C.OC 1 45 44 349.33	6 71 69 339.52 7 22 16 142.21 8 28 24 108.51	9 41 43 265.05 10 50 51 106.97 11 28 26 271.00
10 77 78 5C.00 5 11 15 2C 5C.CC 10 12 26 25 90.00 12	16 55 5C+31 47 47 50-76 70 C 136-73	4 86 87 285.60 5 40 41 148.81 6 71 70 254.09	6 251 252 348.76 7 146 145 308.90 8 37 39 359.21	1 128 165 214.25 2 264 263 111.31 3 212 262 263.57	2 22 25 20.41 3 42 45 210.11 4 18 10 85.58	9 78 75 73.12 10 38 40 173.11	H- 5, K- 6
н с. к с. н 1.	• K• 2	7 23 26 310.17 a 55 56 242.00	9 74 76 273,65 10 13• 0 267,35 11 16 15 119,17	4 153 187 50.71 5 55 84 253.66 6 58 92 350.66 7 112 314 114.56	5 33 32 344.Cr	9 202 205 180.00	1 177 177 265,98 2 102 88 162,26 3 83 79 231-00
1 281 269 0.0 1 8 2 316 258 180.00 2 7 3 267 154 C.C 2 3	48 1063 199.5C 12 783 224.16 04 407 215.52	0 146 151 90.00	H= 2, K= 8 0 205 215 180.00	8 56 56 306.74 9 63 63 171.84 10 36 36 145.97	C 11* C 346.C6 1 22 22 127.45 2 23 26 347.21	2 29 28 306.50 3 143 152 108.60 4 164 162 355.18	4 135 140 277.72 5 89 51 90.81 6 79 79 17.83
4 365 351 180.CC 4 5 1C2 56 180.CC 5 1 6 17 17 180.CC 6	46 38 304.45 52 153 162.20 66 81 261.46	2 69 72 93-12 3 75 60 306-97 4 20 22 25-63	1 44 50 348.01 2 180 182 98.63 3 32 31 25.82	11 32 31 224,41 17 14 15 173,61	F+ 4, K+ 0	5 134 138 147.41 6 22 23 106.27 7 26 22 267.96	7 32 33 281,06 8 69 71 62,20 9 20 23 261,21
7 101 54 0.0 7 1. 8 00 C 18C.CC 8 10 9 114 126 0.0 5 1 10 89 0 100.CC 16 5	45 145 262.09 45 165 262.09 45 160 225.98	6 41 41 205.55 7 51 51 97.79	5 203 201 224.99 6 159 164 169.93 7 111 117 205.63	0 155 157 270.00	1 136 145 90.00 2 267 261 0.0 2 13 42 270.00	9 0+ 0 192.82 H= 4, K= 11	11 27 25 74.55 H= 5, K= 7
11 8+ 0 100.C0 12	12 13 285.51 , K= 3	H= 1. X= 14 0 68 70 270.00	8 134 136 136.93 9 43 41 76.27 10 34 34 50.44	2 307 269 274.85 3 246 244 266.84 4 286 276 237.31	4 216 221 0.C 5 4 C 0.0 6 68 65 C.0	0 22 21 0.0	0 162 180 50.00 1 108 103 109-23
1 383 37C 27C.CC 0 1 2 71 77 27C.CO 1 5	11 127 90.00 15 541 163.80	1 26 26 92.75 2 132 131 219.99 3 50 54 143.04	HE 2, KE 9	5 216 262 322.97 6 122 123 227.10 7 25 19 42.11 8 44 45 155.89	6 213 211 0.0 6 21 3 21 0.0 6 21 36 90.00	2 196 207 286.32 3 85 84 145.62 4 75 76 333.90 5 0 0 15.21	2 212 212 133.94 3 148 145 137.97 4 48 40 148.75 5 196 190 166.71
4 121 115 5C+CC 2 5 5 32 3C 5C+CC 4 4 6 201 155 50+0C 5 5	44 535 32C.95 21 423 271.47 31 523 305.88	5 9• 0 278.55 6 31 29 333.87	1 71 80 332.57 2 101 102 289.67 3 157 153 217.82	5 45 46 155.35 10 28 25 143.52 11 20 19 275.42	11 73 77 90.00 12 17 14 160.00	6 18 7 299.30 7 52 51 71.67 8 33 25 219.93	0 38 37 288.72 7 54 58 132.02 8 60 57 133.02
7 106 101 270.00 e 8 3e 36 50.00 7 5 56 50 270.00 8	42 42 205.55 56 98 227.51 66 74 176.11	H= 1, K= 15 0 100 100 90.00	4 93 94 40.60 5 123 132 165.31 6 146 137 50.51	H- 2, K- 5	C 4C 34 C.C	H+ 4, K+ 12	10 35 35 104.48 He 5, Ke 8
10 0# 0 270.00 4 11 3* C 270.00 10 11 11	23 35 98.60 21 31 341.51	2 97 55 5C.57 3 62 61 55.20 4 57 57 33.51	8 49 44 345.60 9 64 66 314.67 10 37 40 247.13	1 59 49 350.03 2 305 489 58.1C 3 102 92 282.21	2 117 117 286.54 3 176 165 215.65 4 215 206 114.76	1 141 145 121-35 2 71 73 70-03 3 92 97 129-65	0 113 111 90.00 1 140 140 203.95 2 81 85 40.83
0 55 85 C+C H= 1- 1 55 55 C+O	, K. 4	5 19 18 320.80 H= 1, K= 16	H= 2, K= 10	4 174 168 18.74 5 215 205 223.92 6 249 243 227.27	100 103 01.78 100 100 100 000 100 000 1000	4 61 61 48.08 5 52 54 74.69 6 10 14 245.30	3 95 90 170,65 4 108 110 128.82 5 65 64 119.43
2 1C2 105 C.C C 2 3 75 7C 0.C 1 1 4 57 11C C.C 2 5	C8 201 90.00 45 133 33.58 558 325.16	0 68 69 210.00	0 25 29 0.0 1 67 60 245.36 2 29 30 67.54	7 73 68 22.85 8 116 115 1.67 9 64 65 154.50	6 14 32 200.01 5 156 163 327.05 10 75 76 51.71	8 9+ 0 63.26	7 0* 0 86.92 8 21 14 253.26 9 29 23 65.78
5 16 2C 0.0 3 3 6 23 7 10C.CO 4 5 7 51 65 10C.CC 5 1 8 130 C C.C 5 1	74 353 176.40 53 581 276.62 27 115 156.23 71 163 243.14	2 58 59 334.07 3 74 0 212+16	5 97 98 95.69 4 91 95 69.72 5 37 27 69.80 6 14 21 30.73	10 20 22 236.5C	12 44 46 31.17	0 40 42 0.0	10 29 29 232.58
9 70 72 18C.CO 7 10 100 C C.C 8 11 100 0 0.0 5	21 22 229.21 57 59 5.83 66 82 227.28	0 189 202 180.00 1 384 389 270.00	7 53 57 212.43 9 38 44 177.01	G 180 168 50.00 1 265 260 167.83	0 16 13 18C+C0 1 54C 531 234+3C	2 52 48 343.28 3 38 41 311.40 5 12• 0 239.71	0 153 152 270.00 1 133 136 341-12
F= 0, K= 5 11 12 12	25 137 237.66 56 59 267.75 45 45 283.74	2 101 88 180.00 3 156 157 90.00 4 143 131 180.00	H= 2, K= 11 0 162 168 180.00	2 195 208 19.80 3 11C 111 238.26 4 189 169 242.50 5 210 208 168.41	2 114 94 110.80 3 215 267 274.81 4 173 176 61.48 5 110 101 29.98	7 27 31 164.74	3 71 69 347.13 4 58 53 304.51 5 30 28 87.39
2 125 124 270.00 +- 1 3 23 53 50.00 4 26 26 270.00	, K= 5 79 183 270.00	6 69 70 180.00 7 123 126 270.00 8 48 51 0.0	2 102 99 239.55 3 113 121 55.80 4 50 51 296.04	6 200 194 251.65 7 2CE 21E 157.57 8 56 56 222.52	e 142 142 358.92 7 166 185 158.20 8 105 101 298.45	3 10° 0 20.71 4 43 39 74.29	6 51 48 309.98 7 23 22 26.30 9 7• 0 307.70
5 189 197 50.CO 1 20 6 41 35 56.0C 2 34 7 11+ C 270.0C 3 24	64 253 294.19 42 325 183.84 44 235 251.81	9 145 151 270.00 10 80 75 0.0 12 20 20 0.0	5 95 101 88.68 6 61 62 138.55 7 27 27 102.79	9 52 50 166.78 1 12 8 247.24	6 CE 7C 183.51 10 35 3E 249.46 11 52 51 2.83	5 31 31 111.57 6 20 21 90.00	H= 3, K= 10
8 18 18 50.00 4 1 10 63 65 270.00 5 1	58 141 118.65 22 124 128.78 77 66 17.15 55 56 77.05	H= 2, X= 1	B 78 76 146.27 9 28 31 43.37	C 18 15 27C+CC 1 138 140 219-85	he 4, 8+ 3	0 25 28 180.00 1 0* 0 180.00	1 113 110 141-05 2 27 28 46-26 3 86 89 71-21
0 12 5 1ec.cc 9 1 1 e4 62 1ec.cc 1C	24 15 139.91 87 85 259.07 25 39 154.37	1 256 263 296.83 2 224 220 87.94 3 204 187 256.84	0 20 22 180.00 1 78 82 246.55	2 99 55 242.25 3 86 82 100.57 4 140 142 272.78	C 340 337 C.C 1 205 156 200.57 2 552 528 65-18	2 41 44 237.67 3 23 21 67.87 4 15 12 268.88	4 £4 £4 93.57 5 7* 0 84.73 6 80 82 99.56
2 45 47 18C+00 11 1 3 32 36 0+0 12 4 63 61 C+C	14 13 242.19 5 5 25.55	4 80 81 212.10 5 43 42 254.20 6 119 121 261.62	2 38 43 18.56 3 65 68 214.63 4 59 99 35.63	5 133 138 56.42 6 173 167 256.13 7 15 23 161.27 6 166 165 33.50	7 114 112 43.40 4 8C 73 241.C5 5 153 187 31.20 6 82 84 285.40	H= 4, K= 16 0 60 0 67,15	9 25 27 72.23
= er ev C.C H= 1, t 72 7t 0.0 7 19 21 10C.CC C 10 8 41 41 10C.C0 J 20	, c co 97 270.00 22 272 25.32	8 81 78 204.42 9 24 31 114.71 10 30 31 151.06	5 57 57 45.88 6 74 75 78.17 7 81 79 58.44 8 45 42 179.75	6 42 36 284.93 16 34 34 256.35 11 31 32 341.56	7 17 17 312.70 E E1 E1 68.38 9 EC 59 260.03	1 7• 0 67.15 2 21 21 305.00	0 52 52 270+00 1 191 197 353+43
9 12 12 180-CC 2 20 1C 34 2C C+C 3 34 4 22	Ce 197 237.95 44 329 70.50 26 20e 275.25	12 24 25 253.65 H= 2, #= 2	H= 2, K= 13	++ 3, #+ 8	10 20 21 148.80 11 32 30 324.48	H- 5, F- 0 1 237 242 270,00 2 126 126 0.0	2 99 96 277.74 3 93 92 346.03 4 92 93 277.17 5 41 45 3 34
0, 84 11 5 10 c 1 1 21 18 50-00 7 14 2 124 121 50-00 8 10	103 272.89 74 70 285.21 67 170 261.15 66 95 163.88	0 526 560 0.0 1 417 424 347.51 2 516 532 53.64	1 115 114 84.81 2 90 91 198.35 3 73 73 93.63	1 108 108 EC.56 2 67 62 342-14 2 212 205 150-75	C 151 153 100.00 1 561 566 258.19	3 74 71 270.00 4 44 41 180.00 5 241 246 90.00	7 23 20 21.27 8 12 11 331.45

STRUCTURE DE LA PROGESTERONE C21H30O2

Tableau 1 (suite)

	. PU EC ALPHA	L FC FC ALPHA	L FC FC ALPHA	L FO FC ALPH	L FO FC ALPH	A L IC HC ALPHA	L FC FC ALPHA	L FO FC ALPHA
F.	5, K* 12 110 0 166-43 1 31 21 74-68 25 27 75-12 55 53 134-62 49 52 105-63	7 54 51 255.16 8 78 8C 164.95 1C 21 32 43.26 F= 6, K= 7 0 152 186 0.0	0 48 37 90.00 1 106 103 191.91 2 110 110 238.92 3 106 105 247.89 4 101 97 199.88	1 26 28 1.2 2 58 58 24.2 4 0° 0 158.8 5 75 67 302.5 6 47 55 122.4 ba 2. 6a 13	1 68 67 342.2 2 23 26 297.0 3 68 74 11.5 4 115 116 52.5 5 5 6 0 2261.5 6 105 104 127.7 7 51 45 156 156	8 5 48 48 218,96 C 8 85 88 20,23 2 7 13 54 151,91 8 8 25 25 53,36 5 45 48 154,64	0 195 185 180.00 1 65 69 100.16 2 124 126 217.75 3 104 107 255.26 4 24 24 205.46 5 33 16 107 355.26	5 32 34 127.85 c 16 16 206.79 7 26 24 167.46 8 5* 0 211.77 F= 11, K= 5
	el 60 115.18 9 37 42 358.50 5. %* 13 1 134 136 270.00 1 61 57 351.53	1 54 45 33C.47 2 314 381 25.67 3 55 50 63.35 4 251 263 258.42 5 6C 6C 68.99 6 65 71 342.16 7 65 68 67.68	6 149 15 107.62 7 120 132 120.05 8 90 91 83.03 9 31 31 210.2 10 18 15 368.65 11 62 62 271.67	2 4 0 67.) 3 0 0 67.0 4 55 0 67.0 5 12 8 157.6 H 7, K 14	E 10 15 205.e	C 46 56 50.00 1 127 134 130.46 2 139 0 233.31 5 3 51 96 115.12 7 4 102 106 242.41 5 5 10 27 172.03	5 34 30 444.44 6 15 6 163.53 8 22 41 307.39 9 13 10 43.43 H+ 13.45 0 34 30 10.0	0 100 58 270.00 1 19 21 295.60 2 125 125 188.79 3 90 53 197.77 4 21 20 154.34 6 27 28 111.60 7 32 10 -5 06
4 4 4	71 7C 248.55 14 11 262.56 6 C 210.51 27 23 220.97 5, K+ 14	8 43 47 16.52 4 10* C 350.05 10 27. 29 252.63 F* 6. K* 8 C 112 10* 100.00	H* 7, 8* 2 0 86 72 90.00 1 139 140 310.50 2 72 81 340.47 3 103 104 187.36 4 22 20 26.37	0 51 49 270.0 1 19 23 117.0 2 29 24 86.8 3 29 30 334.5 H= 8, K= 0	3 18 11 113.0 4 87 83 64.3 5 81 80 83.0 7 20 c2 178.5 8 27 25 45.1 F= 8, K= 10	C 107 111 270.00	1 158 174 246.20 2 3 ⁴ 28 134.53 3 146 151 260.77 4 65 68 192.84 5 106 102 297.87 6 59 58 274.20 7 31 29 284.15	H= 11, K= 6 U 20 20 270.00 1 73 78 115.86 2 16 26 50.65 3 59 c4 74.62
0 1 2 4 5	50 54 270.00 17 36 345.61 15 14 263.04 26, 37 20.47 23 20 148.26 34 0 57.25	1 165 100 15.26 2 123 127 176.33 3 191 107 355.7C 4 6C 61 1C6.51 5 26 27 47.85 6 52 56 14.44 7 26 30 158.16	5 43 42 5,73 6 83 88 55.99 7 160 166 106.97 8 64 66 78,69 5 102 102 268.59 10 60 61 116.57	0 56 52 180.0 1 0* 0 180.0 2 161 160 180.0 3 42 31 270.7 4 206 203 180.0 5 14* 0 180.0	C 109 11C 10C.C 1 4C 43 47.1 2 37 38 226.4 3 92 67 247.5 4 42 41 11.6 6 15 13 122.1	1 47 4C 342,45 C 4 35 3c 256,80 9 151 155 176,21 4 4 17 15 1CC,26 5 35 6L 153,3C 2 c C* C 103,86 7 7 47 47 252,66	8 40 41 0+0 H+ 10+ 5+ 5 0 29 30 0+0 1 83 84 70-09 2 124 0 145-42	4 24 25 156.26 5 13 27 335.05 6 44 41 310.72 7 21 17 4.98 H+ 11, K+ 7
۲. ۲.	5+ K+ 15 15 23 27C.CC C+ C 27C.CC 1c 13 1PP-71 5+ C 22C.70	 16 16 151.97 b. 6, K. C 275 274 C.C 1 01 80 122.65 2 21 228 240.05 	H= 7, 4= 4 D 261 266 270.00 1 64 65 319.81 2 127 122 197.43 3 46 42 245.71 4 153 153 15.50	6 57 56 180,0 7 36 38 90,0 8 15 20 0,0 10 25 23 0,0 1 25 23 0,0	7 1C? 58 136.6 = 8, s= 11 0 68 72 0.C 1 25 22 176.6 2 41 42 364.64	7 E 14 27 282.52 ++ 9, K+ 8 C ce 77 27C.CO t 1 12 26 143.63 L 2 2 233.62	3 46 37 303,63 4 75 71 157,30 5 4C 34 221,11 7 33 37 296,21 6 21 23 25,89 H# 10, 8# 7	0 10 20 50.00 1 42 40 177.43 2 81 85 28.94 3 35 38 62.63 5 00 0 322.15 6 15 16 157.76 7 45 50 221.63
2	E, K. C 16 71 C.C 175 167 56.6C 105 111 50.0C 105 111 50.0C 155 150 C.C	- 127 127 127 127 127 12 - 14e 14e 318.05 5 74 71 24.48 e 45 43 4.96 7 18 15 334.38 E 50 51 28.52 9 24 24 76.55	5 117 12C 101.67 6 55 107 343.10 7 83 06 139.49 8 51 46 109.73 10 26 29 91.78	0 32 34 0.0 1 106 160 303.8 2 96 4 79.1 3 173 173 345.0 4 67 66 5.3 5 111 115 304.0 6 140 136 292.2 7 40 136 292.2	3 32 34 26.4 4 C+ 0 217.C 5 34 32 336.3 e 58 55 45.e F= 8, K+ 12	1 3 16 16 245,15 1 4 26 4C 0,28 1 5 32 20 153,55 7 6 1C 50 282,20 7 46 42 101,32 0 1C 2d 27,68	0 49 48 0.0 1 95 100 249.62 2 54 0 282.09 3 30 25 144.32 4 52 43 134.84 5 47 48 51.76	►= 11, K= 8 0 10* 0 125.01 1 49 51 228.55 5 22 24 122.72 6 48 25 11567
6 7 8 11	106 100 160.00 37 34 27C.CC 47 54 160.CO 24 23 5C.CC 28 24 27C.CC	H= 6, K= 10 C 157 147 180.00 1 75 73 250.40 2 161 160 135.87 3 62 63 3.13 4 22 (1 15.51	0 172 165 50.00 1 78 70 139.45 2 47 51 184.00 3 71 76 29.17 4 .10 .05 137.69 5 84 84 255.10 5 194 201 80.10	8 81 80 295,4 10 14 17 54,3 H= 8, x= 7 D 24 21 0,0 1 131 134 73,9	• 0• 0 215.et 5 4• 4• 52.80 F• 8, K• 13 1 0• C 85.et 4 0• 0 85.et 3 11 0 11 (ch)	U C+ C 141.73 1 33 29 40.58 2 24 14 243.35 1 2 21 13 56.07 4 16 10 21.78	6 14 17 154.01 7 17 13 292.98 H= 1J. K= 8 C 20 C 260.19 1 130 C 260.19	H+ 11, K+ 9 4 10 10 44.21 5 27 28 204.46 H+ 11, K+ 10
1	271 275 18CC 165 162 1C8.5C 120 125 119.55 217 210 246.34 47 26 52.81 52 4C 27.c7	5 21 22 101.00 6 37 41 320.75 7 24 35 43.00 8 16 12 131.52 F= 6, K= 11	7 93 94 282.53 8 82 59 46.71 9 84 84 347.11 10 84 0 10.17 H= 7, E= 6	2 105 105 315.9 3 38 43 233.2 4 45 49 239.9 5 93 95 221.2 e 67 70 151.1 7 18 6 215.8 8 49 52 4.5	4 57 54 24.6. + 8, 8 14 L 41 41 C.C 1 2t 21 54.61 2 65 925.3		3 34 24 37.43 4 35 32 209.43 5 C* C 25.28 6 22 20 207.07 7 5* C 196.81 H+ 10, k+ 5	4 00 0 44.27 +* 12, K= 0 0 5* 0 44.27 1 50 47 270.00 2 84 55 180.00
4 7 9 91 11	E2 70 246.44 55 55 47.81 28 35 258.46 73 72 272.22 61 65 277.18 6, K= 2	C e4 62 0.0 1 124 115 51.72 2 57 57 31C.40 3 e2 e4 55.63 4 25 30 e1.21 5 42 43 242.57 c 45 43 86.14	0 57 5C 270,00 1 118 126 229,71 7 122 122 256,36 3 84 62 173,35 4 140 35 286,63 5 75 74 56,11 6 69 69 223,01	G 0* 0 355.4 10 40 40 345.6 H* R, K* 3 0 121 125 0.0 1 133 130 275.4	++ 4, K+ C 1 145 146 270.00 2 113 112 160.00 3 186 186 270.00 4 257 554 180.00	2 14 14 186.62 5 C* 0 244.50 c te t4 321.8C ++ 9. K* 11 4 C* C 202.42	0 18 21 180.00 1 28 23 212.63 2 33 37 282.28 5 6° C 70.12 6 29 28 121.40	3 19 23 270.0C 4 124 134 180.0C 6 88 87 180.0C 7 39 38 270.0C H+ 12, K+ 1
0 1 2 3 5	3CC 3CC C.C 135 13C 122.65 e5 e4 226.51 e1 58 17.68 77 75 175.53 c6 7C 5.25 129 127 15.83	6 13 12 273.61 P= 6, x= 12 C 67 65 18C.00 1 26 20 151.66 2 36 75 253.11	1 12 13 141.32 8 39 37 211.65 5 12* C 340.47 10 20 20 8.30 H* 7, K* 7 0 117 113 90.00	2 74 31 245.1 3 88 65 241.5 4 59 57 98.1 5 11: 115 322.5 6 126 131 322.4 7 81 78 192.1 8 110 117 324.00 9 41 44 255.4	5 14 16 276.00 e 13 13 180.00 7 0* 0 0.0 8 7c 77 0.0 4 42 40 270.00 10 12 11 180.00	5 40 37 328.61 +- 5, K+ 12 3 C+ 0 33.61 4 3C 27 283.61	H= 10, E+ 10 4 5+ 0 254.72 5 24 27 41.64 H= 10, K= 11	0 0* 0 270.00 1 75 18 273.20 2 38 37 44.27 3 74 76 181.24 4 55 54 282.84 6 41 40 269.65 7 12 12 198.52
7 8 10 11	56 58 156-86 120 115 73-61 34 36 166-82 110 105 125-15 42 44 22-86 6, 55 2	2 22 32 168,92 5 25 24 253.62 6 25 36 54,58 7 24 25 184.61 7 24 25 184.61	1 96 90 321.41 2 257 256 168.09 3 174 178 266.74 6 61 61 91.37 5 141 145 232.78 6 77 81 32.89 7 26 30 167.42	10 53 51 32.4 H= 8, 4= 4 0 14 10 0.0 1 36 36 235.1 2 167 177 35.1	C 43 23 210.00 1 25 419 353.72 2 126 123 106.5 3 212 217 23.65 4 80 85 22.24 5 178 185 24.65	C C+ 0 275-31 1 4+ C 275-31 2 C+ C 275-31 2 2+ 34 34 145-28 + 10, K+ C	H= 10, K= 12 3 50 0 156.77 H= 11, K= 0	h= 12, x= 2 0 9* 0 7.53 1 81 86 346.12 2 55 57 191.72 3 103 106 348.51 5 60 64 159.65
J 	265 25C 16G.CC 167 175 239.23 278 272 114.26 54 87 207.65 124 116 266.76 55 51 225.62	C 67 62 18C.00 1 71 7C 120.0C 7 5* 0 53.94 4 23 31 175.67 5 4C 43 273.98 4 12 11 237.66	9 41 39 337.76 H= 7,K= 8 0 99 0 20.70 1 183 177 114.80 2 102 157 221.94	3 32 33 68,5 4 139 137 388,7 5 56 99 237,7 6 73 7 10,0 7 133 131 29,7 8 83 85 38,1 9 30 28 24,5 9 30 28 24,5 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1	e 7C 69 121.42 7 68 88 343.53 8 22 21 40.78 9 26 24 358.42 10 17 14 56.65	C 426 447 C.O 1 te 85 27C.CC 2 148 147 C.C 3 242 244 270.CO 4 74 78 19C.OC 5 55 58 27C.CC	1 83 94 90.00 2 49 50 180.00 3 84 82 90.00 4 16 15 180.00 5 65 76 270.00 6 50 48 0.0 7 68 67 270.00	6 27 26 183.97 7 28 30 217.07 H* 12, K* 3 0 80 85 0.0 1 112 112 269.90
7 8 10 11	70 68 265.68 113 119 265.20 116 115 128.22 70 76 304.72 54 51 136.22 22 23 80.36	C 13* C 345.60 1 C* O 345.60 2 15 1C 77.24 3 16 2C 316.85 4 18 13 3C3.7C	3 129 123 92.67 4 132 125 233.74 5 103 131 315.16 5 4* 0 51.85 7 17 18 284.75 8 40 37 0.81 9 38 37 131.20	10 27 29 45.0. F= R, K= 5 0 48 51 0.0 1 78 67 32.0 2 93 92 309.24	0 76 41 270.00 1 103 101 1.35 2 76 70 147.11 3 176 177 144.34 4 105 104 177 147.64 5 00 0 8.93	2 7C 7C 0.0 7 27 3E 27C.0C 8 %1 85 C.C 6 22 21 27C.CC 1 4 10, K+ 1	8 7* 0 90.03 H+ 11, K+ 1 0 30 37 90.00 1 20 21 356.01 2 121 129 14.03	2 78 79 306.99 3 18 19 204.70 4 58 60 248.22 5 23 32 126.14 e 40 41 127.92 7 14 11 62.43
C 1	2C0 (C3 C.C 132 126 46.23 95 88 74.CC 64 62 323.33 55 55 215.C7 1C2 10C 175.65	He &, Ke 15 0 12 13 C.0 1 17 17 123.1C 2 15 20 88.24 He 7. 44 C	H+ 7, K+ 9 0 177 178 90.00 1 53 55 146.99 2 Ad 82 82.09 3 128 124 195.56 4 97 96 206.09	4 73 70 355.6 5 27 33 200.44 6 44 39 14.8 7 53 54 288.4 9 38 37 277.0 10 28 38 0.0	c c1 c2 198.5 7 52 5c 166.6 9 18 17 27.65 10 29 20 219.63 H= \$, x= 3 C C= C 210.65	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3 76 75 351.65 4 53 53 178.24 5 37 36 311.83 6 84 89 194.11 7 35 32 315.13 8 22 74 289.73	H= 12, K= 4 0 65 66 0.0 1 70 68 284.15 2 23 26 17.34 3 37 34 76.15 5 35 32 61.02
10 11	104 105 55.67 70 70 57.67 117 115 123.62 78 82 21-11 68 66 166.75 27 24 270.82	1 52 51 270.00 2 24 10 C.C 3 28 4C 50.00 4 25 17 100.00 5 124 125 50.00 6 27 125 50.00 6 27 125 50.00	5 84 91 206.75 6 89 82 212.45 7 53 49 265.20 8 42 43 314.64 M= 7, 54 10	H= 8, K= 6 0 49 48 180.00 1 61 57 97.91 2 102 107 74.00 3 72 71 157.73 4 110 118 27.00	1 52 55 205,20 2 33 36 69,72 3 75 61 5,00 4 145 154 74,76 5 127 123 31,62 6 120 116 86,26 7 44 46 135,45	E 3C 26 69411 S 14 14 2P1-28 F* 10, K* 2 C 3C 37 4.0 1 215 265 202+88	0 32 35 90.00 1 238 245 217.27 2 50 50 76.55 3 163 162 276.21 4 45 47 45.71 5 118 121 141.57	7 13 11 340.21 H= 12, K= 5 D 31 34 180.00 1 27 29 38.41 2 34 32 357.06
F. C. 12	6, K= 5 347 245 C+C 142 148 9,44 1C3 160 44+14 40 44 52-01 35 35 164-C3	7 ee e5 60.00 e 35 35 160.00 5 24 22 90.00 10 15 17 C.0 11 40 37 270.00 P+ 7, K+ 1	0 92 104 270.00 1 75 71 281.4A 2 55 54 197.40 3 96 93 242.95 4 28 27 95.83 5 36 32 166.86 7 15 14 262.56 8 11 16	5 130 135 228.8 e 70 69 29.9 7 49 49 218.4 8 50 46 94.5 9 14 13 142.1 14 8, K+ 7	9 28 40 177,44 ++ 9, K+ 4 0 24 22 96.00 1 43 43 151.38 2 67 63 229,29	2 127 142 79.29 7 136 130 208.25 4 46 47 5.45 5 78 78 207.85 6 45 51 205.51 7 55 58 218.22 8 18 15 339.09	b 44 46 345.50 7 55 56 194.72 6 10 17 311.13 H+ 11, K+ 3 0 87 80 270.00	3 60 59 47.70 4 9* 7 136.63 5 28 23 30.56 6 51 47 234.51 H= 12, K= 6
5 - 7 - 5 - 5 - 5 - 5 - 5 - 5 - 5 - 5 -	100 100 2117001 76 82 845 100 100 270,43 74 75 250,16 40 442,17 61 61 61 233,84 6, #* 6	C C+ C 5C+CO 1 22 21 270-58 2 66 57 74-34 3 15C 152 751-66 4 157 154 64-96 5 54 55 358-39 6 56 95 110-53	H+ 7, K+ 11 0 42 65 270.00 1 41 4C 102.08 2 101 104 210.64 3 26 23 71.29	0 04 0 37.3 1 122 120 25.04 2 43 46 304.9 3 89 80 41.0 4 25 26 170.7 5 69 71 202.27 6 29 34 222.7	2 78 38 764.67 4 56 166 255.38 2 63 67 17.44 6 40 41 222.55 7 80 79 55.66 8 56 173.50 5 61 61 177.23	 4 ce 25 204.38 H= 10, K= 3 C 54 0 341.56 1 205 205 284.49 2 66 56 287.25 3 10.1 10, 320 65 	1 111 112 166.91 2 151 155 201.35 3 126 132 9.01 4 32 31 227.48 5 55 60 354.65 7 24 25 127.40 8 45 45 251.34	0 31 32 0.0 1 11* 0 0.0 5 0* 0 0.0 5 0* 0 0.5 6 40 40 144,48 H* 12, K* 7
	42 35 C+C 232 234 286.8C 57 95 215.23 219 243 47.52 28 32 129.14 153 156 23.58 60 62 143.23	7 22 23 166.40 E 44 35 176.56 5 2 15 271.55 16 13 18 291.55 16 13 18 291.55 16 31 312.56 F= 7, 44 2	4 10* 0 736,14 6 73 71 2,50 7 24 20 244,57 H= 7, K+ 12 0 56 60 90,00	7 31 31 265.10 8 47 48 218.94 9 22 25 312.24 1-8 8, K= 8 0 95 88 180.00	F= 5, K= 5 C 81 88 27C.00 1 20 24 350.38 2 46 5C 186.20 3 86 84 224.12 4 64 61 54.58	4 50 0 213.56 5 42 47 233.37 6 12 49 151.21 6 21 20 151.30 5 24 22 210.85 F* 10, K* 4	H= 11, K= 6 0 282 295 90.00 1 147 1=9 190.57 2 86 83 37.36 3 107 110 181.16 4 105 104 273.57	4 7° 0 202.27 5 32 35 55.48 m= 12, x= 8 4 0° 0 131.80 5 17 17 208.68

Norton (1969) qui ont étudié le dérivé 6_β-bromé. Il apparait, entre ce dérivé et la molécule naturelle, des différences significatives.

Partie expérimentale

De petits cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution, dans l'acétone, de progestérone (CIBA) purifiée par cristallisation. Le spécimen retenu pour l'étude par rayons X mesurait $0,4 \times 0,4 \times 0,3$ mm. La maille élémentaire est caractérisée par les grandeurs physiques suivantes.

Groupe orthorhombique $P2_12_12_1$ Z=4

Dimensions de la maille à (20 ± 1) °C: $a=12,559 \pm 0,002, b=13,798 \pm 0,002,$

$$c = 10,340 \pm 0,002$$
 A

(Cu $K\alpha \lambda = 1,5418$ Å)

H. CAMPSTEYN, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Tableau 2. Coordonnées et paramètres d'agitation thermique des atomes autres que les hydrogènes, avec leurs déviations standards ($\times 10^4$)

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

	x	У	z	B_{11}	B ₂₂	B ₃₃	B ₂₃	B_{13}	B ₁₂
C (1)	1145 (2)	4760 (2)	5009 (3)	47 (2)	48 (2)	130 (4)	- 19 (4)	14 (5)	4 (3)
$\overline{C(2)}$	44 (3)	4284 (2)	5062 (4)	58 (2)	65 (2)	138 (4)	-16(5)	22 (5)	-12 (4)
Č (3)	- 86 (3)	3535 (2)	4024 (3)	66 (2)	53 (3)	109 (3)	31 (4)	-13 (4)	-24 (4)
C (4)	869 (3)	3047 (2)	3588 (3)	69 (2)	48 (1)	87 (3)	10 (3)	-13 (4)	- 26 (3)
C(5)	1850 (2)	3219 (2)	4061 (3)	60 (2)	39 (1)	70 (2)	-1(3)	2 (4)	-13 (3)
C (6)	2769 (2)	2588 (2)	3688 (3)	70 (2)	39 (1)	89 (3)	-27 (3)	6 (4)	-7 (3)
C (7)	3734 (3)	3180 (2)	3257 (3)	68 (2)	47 (2)	90 (3)	-31 (4)	16 (4)	1 (3)
C (8)	4057 (2)	3911 (2)	4283 (2)	57 (2)	37 (1)	64 (2)	-6(3)	-1 (4)	6 (3)
C (9)	3110 (2)	4575 (2)	4622 (2)	51 (1)	35 (1)	69 (2)	-4 (3)	1 (3)	3 (3)
C(10)	2071 (2)	4027 (2)	5030 (2)	55 (2)	40 (1)	69 (2)	-9(3)	6 (4)	-1(3)
C(11)	3445 (2)	5359 (2)	5599 (3)	56 (2)	42 (1)	98 (3)	- 32 (3)	22 (4)	-10 (3)
C(12)	4405 (2)	5961 (2)	5154 (3)	57 (2)	38 (1)	99 (3)	-13(3)	6 (4)	-6(3)
C(13)	5350 (2)	5309 (2)	4815 (3)	50 (2)	40 (1)	76 (2)	14 (2)	-5(3)	-7(3)
C(14)	4968 (2)	4559 (2)	3811 (2)	50 (2)	44 (1)	74 (2)	2 (3)	9 (4)	2 (3)
C(15)	5987 (3)	4094 (3)	3317 (3)	60 (2)	64 (2)	130 (4)	-26 (5)	32 (5)	10 (4)
C (16)	6780 (3)	4951 (3)	3267 (4)	63 (2)	78 (2)	138 (4)	-23(5)	32 (5)	-7 (4)
C(17)	6269 (3)	5784 (2)	4026 (3)	57 (2)	59 (2)	91 (3)	13 (4)	10 (4)	-20(3)
C(18)	5812 (3)	4829 (2)	6042 (3)	70 (2)	57 (2)	90 (3)	33 (4)	-41 (4)	-13 (4)
C(19)	2187 (3)	3559 (2)	6376 (3)	76 (2)	54 (2)	71 (2)	2 (3)	19 (4)	- 18 (4)
C(20)	7062 (3)	6394 (3)	4815 (4)	76 (3)	77 (2)	118 (4)	33 (5)	-8 (5)	- 53 (5)
C(21)	6674 (3)	7297 (3)	5428 (4)	106 (3)	68 (2)	144 (4)	4 (5)	4 (7)	- 79 (5)
O(3)	-958 (2)	3326 (2)	3595 (3)	64 (2)	83 (2)	155 (3)	20 (4)	-33 (4)	-31(3)
O(20)	7984 (2)	6167 (3)	4909 (4)	68 (2)	132 (3)	286 (6)	-67 (8)	-75 (6)	- 30 (4)

Densité mesurée: $1,166 \text{ g.cm}^{-3}$ Densité calculée: $1,166 \text{ g.cm}^{-3}$ $\mu = 5,61 \text{ cm}^{-1}$ Masse moléculaire = 314,47

1715 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Hilger et Watts, θ max étant égal à 70°. 1595 réflexions ont été considérées comme observées, leur intensité étant supérieure à $2\sigma(I)$. La mesure des intensités s'est faite en balayage $\omega/2\theta$, le nombre de pas variant avec l'angle θ . Les mesures ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Determination de la structure

La détermination de la structure a été réalisée au moyen des méthodes directes (programme MULTAN de Ger-



Fig. 1. La progestérone.



Fig. 2. Configuration de la molécule. Chaque atome (exceptés les H) est représenté par son ellipsoïde thermique à 50% de probabilité.

Tableau 3. Coordonnées des atomes d'hydrogène avec leurs déviations standards ($\times 10^4$)

	x	V	Z
H(1A)	1325 (37)	5136 (33)	4051 (46)
H(1 <i>B</i>)	1324 (37)	5281 (34)	5853 (44)
H(2A)	-126 (37)	3929 (34)	5859 (43)
H(2B)	- 447 (38)	4833 (33)	5104 (42)
H(4)	743 (34)	2465 (28)	2987 (38)
H(6A)	2981 (40)	2221 (32)	4493 (47)
H(6 <i>B</i>)	2587 (38)	2215 (34)	3015 (47)
H(7 <i>A</i>)	3537 (38)	3518 (35)	2373 (46)
H(7 <i>B</i>)	4384 (41)	2679 (34)	2997 (46)
H(8)	4292 (35)	3566 (32)	5003 (39)
H(9)	2929 (37)	4934 (33)	3782 (44)
H(11A)	3625 (36)	5072 (33)	6463 (44)
H(11 <i>B</i>)	2862 (37)	5811 (33)	5795 (45)
H(12A)	4768 (36)	6363 (35)	4363 (43)
H(12B)	4627 (24)	6458 (23)	5816 (30)
H(14)	4689 (36)	4934 (34)	3089 (47)
H(15A)	5885 (37)	3733 (35)	2445 (41)
H(15B)	6344 (35)	3574 (34)	3909 (47)
H(16A)	7245 (38)	4707 (32)	3683 (43)
H(16B)	6929 (38)	5060 (.34)	2118 (48)
H(17)	6173 (53)	6255 (53)	3382 (71)
H(18A)	5247 (38)	4460 (35)	6458 (48)
H(18 <i>B</i>)	6420 (44)	4399 (41)	5871 (56)
H(18C)	6055 (42)	5395 (38)	6601 (49)
H(19A)	2865 (46)	3092 (39)	6411 (56)
H(19B)	1595 (52)	3212 (51)	6724 (77)
H(19C)	2315 (38)	4062 (35)	7142 (44)
H(21A)	7299 (37)	7755 (32)	5665 (48)
H(21)B	6060 (37)	7591 (36)	4898 (49)
H(21C)	6419 (49)	7110 (46)	6161 (72)
			. ,



Fig. 4. Projection de la molécule parallèlement au plan moyen C(1)-C(17).

main, Main & Woolfson, 1971). 480 réflexions, avec un facteur de structure normalisé supérieur ou égal à 1,07, ont été utilisées. L'utilisation de la relation \sum_{1} a permis de fixer la phase $\varphi = 0^{\circ}$ de la réflexion 10,0,0 avec une probabilité de 0,99.

Outre cette phase, les valeurs des phases de départ fixées par le programme pour l'affinement par la formule de la tangente étaient les suivantes: 690 (360°), 11,2,1 (145°) (cette réflexion fixant l'énantiomorphisme de la structure) et 11,4,0 définissant l'origine, 551 $(\pm \pi/4, \pm 3\pi/4)$, 672 $(\pm \pi/4, \pm 3\pi/4)$ et 10,2,1 $(\pm \pi/4, \pm 3\pi/4)$. 64 solutions ont été obtenues parmi lesquelles on peut en dénombrer 4 non équivalentes.



Fig. 3. (a) Longeurs des liaisons intramoléculaires. (b) Angles des liaisons intramoléculaires.

Tableau 4. Longueurs des liaisons intramoléculaires(<2 Å) et déviations standards

Les valeurs d_{cor} sont corrigées de l'effet dû à la libration du corps rigide.

	d	d_{cor}		d
C(1) - C(2)	1,532 (5) Å	1,534	C(1) - H(1A)	1.14 (5) Å
C(2) - C(3)	1,498 (5)	1,504	C(1) - H(1B)	1,15 (5)
C(3) - C(4)	1,448 (4)	1,453	C(2) - H(2A)	0,98 (4)
C(4) - C(5)	1,346 (4)	1,348	C(2) - H(2B)	0,98 (5)
C(5) - C(6)	1,496 (4)	1,503	C(4) - H(4)	1,03 (4)
C(5) - C(10)	1,525 (4)	1,529	C(9) - H(6A)	1,01 (5)
C(10) - C(1)	1,541 (4)	1,547	C(6) - H(6B)	0,90 (5)
C(6) - C(7)	1,528 (4)	1,530	C(7) - H(7A)	1,06 (5)
C(7) - C(8)	1,519 (4)	1,523	C(7) - H(7B)	1,10 (5)
C(8) - C(9)	1,541 (4)	1,548	C(8)—H(8)	0,93 (4)
C(9) - C(10)	1,566 (4)	1,568	C(9)—H(9)	1,03 (5)
C(9) - C(11)	1,538 (4)	1,542	C(11)-C(11A)	1,00 (5)
C(11)-C(12)	1,535 (4)	1,538	C(11) - H(11B)	0,98 (5)
C(12)-C(13)	1,530 (4)	1,536	C(12) - H(12A)	1,03 (5)
C(13) - C(14)	1,542 (4)	1,547	C(12) - H(12B)	1,01 (3)
C(14) - C(8)	1,532 (4)	1,534	C(14)-H(14)	0,97 (5)
C(14) - C(15)	1,521 (4)	1,526	C(15)-H(15A)	1,04 (4)
C(15)-C(16)	1,547 (5)	1,550	C(15) - H(15B)	1,04 (5)
C(16) - C(17)	1,532 (5)	1,539	C(16) - H(16A)	0,80 (5)
C(17) - C(13)	1,559 (4)	1,562	C(16)-H(16B)	1,21 (5)
C(17) - C(20)	1,538 (5)	1,541	C(17)–H(17)	0,94 (7)
C(20)-C(21)	1,481 (5)	1,487	C(18) - H(18A)	0,97 (5)
C(3) = O(3)	1,217 (4)	1,218	C(18) - H(18B)	0,98 (6)
C(20)–O(20)	1,204 (5)	1,207	C(18)-H(18C)	1,02 (5)
C(13) - C(18)	1,544 (4)	1,550	C(19)-H(19A)	1,07 (6)
C(10) - C(19)	1,542 (4)	1,547	C(19)-H(19 <i>B</i>)	0,96 (7)
			C(19)-H(19C)	1,07 (5)
			C(21) - H(21A)	1,04 (5)
			C(21) - H(21B)	1,03 (5)
			C(21)-H(21 <i>C</i>)	0,86 (7)



Fig. 5. Projection (001) de la structure.

La synthèse de Fourier tridimensionnelle, réalisée avec la première solution, a permis de fixer les positions de tous les atomes non hydrogène de la molécule. La valeur de l'indice d'accord $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ était au départ de 0,35. Les positions de ces atomes et les facteurs de température isotropes ont été affinés, en utilisant tous les facteurs de structure observés, jusqu'à l'obtention d'un indice de reliabilité égal à 0,1.3 Une synthèse de Fourier $(F_o - F_c)$ a révélé alors les positions des atomes d'hydrogène; celles-ci ont été introduites simultanément aux facteurs d'agitation thermique anisotropes dans le processus d'affinement. La valeur finale de l'indice d'accord est égale à 0,047. Le Tableau 1 montre l'accord entre les valeurs de F_o et de F_c . L'approximation utilisée pour l'affinement des paramètres de position et des facteurs de température anisotropes est celle des blocs diagonaux $(3 \times 3, 6 \times 6)$. La fonction que l'on minimise dans l'affinement est $\sum W(F_o - F_c)^2$, pondérée suivant le schéma de Cruick-shank (1961): $W = (a + |F_o| + c|F|)^{-1}$ avec $a = 2 F_o$ min et $c = 2/F_o \max$.

Les calculs ont été effectués sur les ordinateurs couplés IBM 360/65 et 360/50 du Centre de Calcul de l'Université de Liège, au moven des programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

Une autre solution de MULTAN a révélé les positions de tous les atomes non hydrogènes; cette molécule correspond à la première trouvée par un plan miroir situé en $Z = \frac{3}{4}$, mais, dans ce cas, le processus d'affinement des positions trouvées ne converge pas.

Analyse de la structure

Les coordonnées des atomes de carbone, d'oxygène (avec leurs facteurs d'agitation thermique) et d'hydrogène sont données dans les Tableaux 2 et 3. Les Figs. 1 et 2 rappellent la numérotation des atomes et montrent la configuration de la molécule: dans la dernière figure, les atomes (exceptés les hydrogènes) sont représentés par leur ellipsoïde de vibration thermique à 50%

Tableau 5. Angles des liaisons intramo	léculaires	avec le	eurs d	éviations	standa	ırds
--	------------	---------	--------	-----------	--------	------

C(10) C(1) C(2)	113 6 (3)	C(2) = C(1) = H(1,4)	$114(2)^{\circ}$	H(15A) = C(15) = H(15B)	104 (4)°
C(10) - C(1) - C(2)	115,0 (5)	C(2) $C(1)$ $H(1,1)$		C(15) $C(16)$ $H(164)$	07 (2)
C(1) - C(2) - C(3)	111,6 (3)	C(10) - C(1) - H(1A)	99 (Z)	C(15) - C(10) - H(10A)	97 (3)
C(2) - C(3) - C(4)	117,0 (3)	C(2) - C(1) - H(1B)	115 (2)	C(17) - C(16) - H(16A)	110 (3)
C(2) = C(3) = O(3)	121 5 (3)	C(10) - C(1) - H(1B)	105 (2)	C(15) - C(16) - H(16B)	103(2)
C(2) = C(3) = O(3)	121,5 (3)	U(1, t) = C(1) + U(1, D)	110 (2)	C(17) = C(16) = H(162)	119 (2)
C(4) = C(3) = O(3)	121,5 (3)	H(1A) - C(1) - H(1B)	110 (3)	C(1/) = C(10) - H(10B)	110 (2)
C(3) - C(4) - C(5)	124,2 (3)	C(1) - C(2) - H(2A)	116 (3)	H(16A)-C(16)-H(16B)	118 (4)
C(4) - C(5) - C(6)	120 6 (3)	C(3) - C(2) - H(2A)	103 (3)	C(16) - C(17) - H(17)	102 (4)
C(4) $C(5)$ $C(10)$	120,0(2)	C(1) $C(2)$ $H(2P)$	104 (3)	C(13) - C(17) - H(17)	125 (4)
C(4) = C(3) = C(10)	122,3(2)	C(1) = C(2) = H(2B)	104 (3)	$C(13) = C(17) = \Pi(17)$	125(4)
C(6) - C(5) - C(10)	117,0 (2)	C(3) - C(2) - H(2B)	120 (3)	C(20) - C(1/) - H(1/)	95 (4)
C(5) - C(6) - C(7)	112,1 (2)	H(2A) - C(2) - H(2B)	102 (4)	C(13) - C(18) - H(18A)	108 (3)
C(6) - C(7) - C(8)	1113(2)	C(3) - C(4) - H(4)	115(2)	C(13) - C(18) - H(18B)	114 (3)
C(7) $C(8)$ $C(0)$	110, 2 (2)	C(5) = C(4) = U(4)	120 (2)	C(12) $C(12)$ $H(12C)$	104 (3)
C(7) = C(8) = C(9)	110,5 (2)	C(3) - C(4) - H(4)	120(2)	$C(13) = C(10) - \Pi(10C)$	104 (3)
C(7) - C(8) - C(14)	111,4 (2)	C(5)C(6) - H(6A)	106 (3)	H(18A) - C(18) - H(18B)	109 (4)
C(9) - C(8) - C(14)	107.6(2)	C(7) - C(6) - H(6A)	107 (3)	H(18A)-C(18)-H(18C)	112 (4)
C(8) - C(9) - C(10)	1147(2)	C(5) = C(6) = H(6B)	110 (3)	H(18R) - C(18) - H(18C)	109 (4)
C(0) - C(0) - C(10)	114,7(2)	C(7) = C(0) + H(0D)	107(2)	C(10) $C(10)$ $H(104)$	111 (3)
C(8) - C(9) - C(11)	110,9 (2)	C(7) = -C(0) = H(0B)	107 (3)	C(10) - C(13) - D(13A)	110 (4)
C(10)-C(9)-C(11)	113,0 (2)	H(6A) - C(6) - H(6B)	115 (4)	C(10) - C(19) - H(19B)	118 (4)
C(9) - C(10) - C(19)	111.5(2)	C(6) - C(7) - H(7A)	108 (3)	C(10) - C(19) - H(19C)	114 (3)
C(9) = C(10) = C(5)	109 2 (2)	C(8) - C(7) - H(7A)	112 (3)	H(19A) - C(19) - H(19B)	108 (5)
C(0) = C(10) = C(1)	109, 2(2)	C(6) = C(7) = H(7R)	100 (3)	H(10.4) - C(10) - H(10C)	104 (4)
C(9) = C(10) = C(1)	100,0 (2)	C(0) = C(7) = H(7D)	109(3)	H(10R) - C(10) - H(10C)	104(4)
C(1) - C(10) - C(19)	111,0 (2)	C(8) - C(7) - H(7B)	115 (5)	H(19B) - C(19) - H(19C)	33 (3)
C(1) - C(10) - C(5)	109,5 (2)	H(7A) - C(7) - H(7B)	104 (4)	C(20) - C(21) - H(21A)	111(3)
C(5) - C(10) - C(19)	107.7(2)	C(7) - C(8) - H(8)	108 (3)	C(20) - C(21) - H(21B)	110 (3)
C(9) = C(11) = C(12)	113 5 (2)	C(9) - C(8) - H(8)	112(3)	C(20) - C(21) - H(21C)	104 (4)
C(11) C(12) C(12)	113,3(2)	C(14) - C(8) - H(8)	108 (3)	H(21A) - C(21) - H(21B)	117 (4)
C(11) - C(12) - C(13)	107.0 (2)	C(14) - C(0) - H(0)	105 (2)	H(217) C(21) H(21C)	105 (5)
C(12)-C(13)-C(14)	107,9 (2)	C(8) - C(9) - H(9)	105 (3)	H(21A) - C(21) - H(21C)	105 (5)
C(12)-C(13)-C(17)	116,6 (2)	C(10) - C(9) - H(9)	106 (3)	H(21B)-C(21)-H(21C)	108 (5)
C(12)-C(13)-C(18)	110.8(2)	C(11) - C(9) - H(9)	106 (3)		
C(13) - C(14) - C(8)	1142(2)	C(9) - C(11) - H(11A)	112 (3)		
C(13) C(14) C(15)	104.4(2)	C(12) = C(11) + U(114)	108 (3)		
C(13) - C(14) - C(13)	104,4 (2)	$C(12) = -C(11) - \Pi(11A)$	110 (3)		
C(14) - C(13) - C(18)	112,5 (2)	C(9) C(11) - H(11B)	112 (3)		
C(13)-C(14)-C(17)	99,2 (2)	C(12) - C(11) - H(11B)	108 (3)		
C(8) - C(14) - C(15)	119.3 (2)	H(11A)-C(11)-H(11B)	104 (4)		
C(14) C(15) C(16)	103 3 (3)	C(11) - C(12) - H(124)	108 (3)		
C(14) = C(15) = C(10)	103, 3(3)	C(12) = C(12) = H(12A)	111(2)		
C(15) - C(16) - C(17)	106, 7(3)	C(13) - C(12) - H(12A)	111 (3)		
C(16)-C(17)-C(13)	105,2 (2)	C(11) - C(12) - H(12B)	112 (2)		
C(16) - C(17) - C(20)	114.3 (3)	C(13) - C(12) - H(12B)	110 (3)		
C(13) = C(17) = C(20)	1156(3)	H(12A) - C(12) - H(12B)	105 (3)		
C(17) = C(17) = C(20)	110,0(3)	C(12) = C(14) = U(14)	106 (3)		
C(17) - C(20) - C(21)	118,4 (3)	$C(13) - C(14) - \Pi(14)$	100(3)		
C(17) - C(20) - O(20)	121,5 (3)	C(8) - C(14) - H(14)	107 (3)		
C(21)-C(20)-O(20)	120,1 (4)	C(15) - C(14) - H(14)	106 (3)		
C(17) - C(13) - C(18)	109.4 (2)	C(14) - C(15) - H(15A)	113 (3)		
	,. (=)	C(16) - C(15) - H(154)	115 (3)		
		C(14) = C(15) = U(15P)	117 (3)		
		$C(14) - C(15) - \Pi(15B)$	$\frac{11}{(3)}$		
		C(16) - C(15) - H(15B)	106 (3)		

Tableau 6. Déplacements moyens carrés dus à l'agitation thermique le long des axes principauxdes tenseurs U des atomes dans la maille

 $\theta_{ix}, \theta_{iy}, \theta_{iz}$ sont les cosinus directeurs (× 10⁴) de l'axe principal *i* dans le système d'axes cristallographiques *a*, *b*, *c*,

	$\overline{u^2(i,i)}$	θ_{ix}	θ_{iy}	θ_{iz}
C(1)	729	-1114	2507	- 9616
- (-)	456	- 3053	- 9295	-2070
	365	-9457	2705	1801
C(2)	792	2591	- 3863	8852
• •	605	1156	- 8975	-4255
	434	9589	2126	- 1879
C(3)	718	-4582	5848	6694
• •	512	-7243	1909	-6625
	391	-5152	- 7884	3361
C(4)	646	- 7810	5473	3008
	456	- 2943	1023	-9502
	384	- 5508	-8307	812
C(5)	506	9082	-4144	592
	379	376	- 596	- 9975
	353	4169	9081	- 386
C(6)	581	8030	- 3470	4846
	517	5924	3763	-7123
	318	649	8591	5077
C(7)	606	- 5410	4797	- 6908
	527	-8181	- 4905	3001
	346	- 1949	7275	6578
C(8)	463	9643	2538	-755
	368	2440	- 7414	6251
	332	1027	-6212	- 7769

Tableau 6 (suite)

	$\overline{\mu^2(i,i)}$	θι.,	Ĥ	θ_{i}
C(17)	<i>a</i> (1,1)	4080	8816	2374
C(17)	510	4080	110	- 8744
	202	- 4051	- 4710	4231
C(19)	742		-4/19	5770
C(10)	/43	6627	7/98	_ 03
	497	4279	2772	<i>9</i> 5
C(10)	501	43/0	- 3773	1912
C(19)	665	- 86/3	4030	-1012
	486	- 4039	-8683	- 2880
	365	- 2909	-1766	9403
C(20)	958	- 5412	7721	3330
	614	- 4017	1106	- 9091
	422	7388	-6257	2503
C(21)	1109	- 7964	6047	-95
	780	-216	- 442	- 9988
	392	- 6044	- 7953	482
O(3)	958	- 3555	6272	6929
	752	- 969	7126	- 6948
	441	- 9296	-3142	- 1926
O(20)	1709	-1352	-4501	8827
. ,	1215	-3139	8644	3927
	447	- 93 98	-2240	-2582
		· · -		

de probabilité (programme ORTEP, Johnson, 1965).

Les longueurs et les angles de liaison sont repris dans les Tableaux 4 et 5 et dans la Fig. 3, tandis que les Tableaux 6, 7, 8 et 9 présentent les résultats de l'étude de la molécule considérée en tant que corps rigide [exceptés les atomes C(20), C(21), O(3) et O(20)] (Schomaker & Trueblood, 1968).

Le tenseur L ne présente pas une anisotropie importante, la composante la plus importante du mouvement de libration correspond à une amplitude moyenne carrée de $22,8(^{\circ})^2$ autour d'un axe sensiblement parallèle à l'axe de la molécule.

	$\overline{u^2(i,i)}$	θ_{ix}	θ_{iy}	θ_{iz}
C(9)	412	9828	1834	-211
	377	790	-3147	9459
	327	1669	-9313	- 3238
C(10)	447	- 8817	2825	- 3779
· /	405	4479	-7528	4823
	349	- 1483	5945	7903
C(11)	637	4132	-4634	7839
	409	9105	1934	- 3656
	332	177	8647	5019
C(12)	553	2484	-2762	9284
	453	9489	-1231	- 2905
	353	1945	9532	2316
C(13)	467	-4165	6055	6782
	386	- 848 2	97	5295
	340	-3271	- 7958	5096
C(14)	435	5276	6270	5731
	413	4397	- 7789	4473
	368	7268	160	- 6866
C(15)	778	- 2472	4352	- 8657
	611	- 5004	- 8224	- 2706
	410	- 8298	3663	4211
C(16)	857	-2665	6358	-7244
	676	- 2295	-7718	- 5930
	463	9361	82	3516

Tableau 7. Composantes des tenseurs du corps rigide (×10⁴) rapportés à un système d'axes cartésien, dont l'origine coïncide avec l'origine de la maille et les axes avec a, b, c

Ont été inclus dans le calcul du corps rigide tous les atomes non hydrogène sauf C(20), C(21), O(3) et O(20). Les déviations standards ($\times 10^4$) sont données entre parenthèses.

$ \mathbf{T}(\mathbf{\mathring{A}}^2) = \left(\begin{array}{c} 1671 \ (65) \\ (\times 10^4) \end{array} \right) $	- 861 (63) 1493 (106)	$ \begin{array}{c} 68 \ (63) \\ - \ 681 \ (96) \\ 1077 \ (104) \end{array} \right) $
$ \mathbf{L}(\mathrm{rad}^2) = \begin{pmatrix} 51 & (4) \\ (\times 10^4) & \end{array} $	28 (2) 27 (1)	$ \begin{array}{c} 5 (1) \\ -1 (1) \\ 13 (1) \end{array} \right) $
$\mathbf{S}(\text{Å.rad}) = \begin{pmatrix} -103 \ (17) \\ -130 \ (8) \\ 98 \ (7) \end{pmatrix}$	219 (19) 137 (12) -33 (7)	$\left.\begin{array}{c} -172 \ (18) \\ -55 \ (8) \\ -34 \ (27) \end{array}\right)$

Les corrections des distances et des angles ont été calculées, sous l'hypothèse du corps rigide, à partir du tenseur L, d'après les relations décrites par Johnson (1969) et introduites dans une version complétée du programme ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1962). Ces corrections sont inférieures aux déviations standards.

L'écart entre les longueurs des liaisons C-C et C=O mesurées dans la molécule et les valeurs moyennes admises est moindre que 3σ excepté pour C(9)-C(10)= 1,566 (4) Å, C(13)-C(17)=1,559 (4) Å et C(20)-C(21) =1,481 (5) Å. Ces liaisons trop longues révèlent les tensions qui résultent des répulsion stériques. Elles sont présentes dans la plupart des stéroïdes:

Tableau 8. Composantes (10⁻⁴ Å²) calculées et observées des tenseurs U des atomes rapportées au système d'axes décrit au Tableau 7

Les atomes suivis d'une astérisque n'ont pas été inclus dans le corps rigide $\sigma(U_{ij}) = 27 \ 10^{-4}$.

	U_{11}		l	U22		U_{33}		U_{12}		U_{13}		U_{23}
		obs–		obs–		obs-		obs–		obs-		obs-
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs	. calc	. obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
C(1)	378	- 56	467	22	705	24	16	18	45	- 22	- 70	- 10
C(2)	460	16	625	47	745	- 56	- 54	- 10	74	- 10	- 57	-6
C(3)	523	47	507	-49	591	- 32	-104	-3	-42	-6	113	33
C(4)	550	15	463	- 7	472	53	-114	-3	-41	- 1	36	-4
C(5)	479	-22	379	4	380	14	- 58	-12	7	15	-2	-7
C(6)	558	-23	378	8	481	- 19	-29	-6	18	2	- 98	-20
C(7)	543	1	449	16	486	1	5	7	53	-14	-113	6
C(8)	456	8	361	9	347	- 50	25	-6	-4	- 17	-20	-3
C(9)	409	-17	335	4	372	5	14	4	2	-10	-15	- 8
C(10)	436	-16	389	12	376	-3	- 5	16	20	-8	-31	-14
C(11)	448	-23	400	13	530	62	-45	-23	73	28	-116	- 29
C(12)	455	-14	369	-2	534	8	-25	0	18	16	-48	-8
C(13)	396	-36	387	-37	412	-27	- 32	-22	-15	2	52	31
C(14)	396	- 39	421	-19	399	-28	7	- 7	29	- 5	9	2 5
C(15)	483	9	615	-1	700	9	43	12	106	13	- 94	25
C(16)	502	46	749	6	745	64	- 29	5	105	0	- 84	- 35
C(17)	451	9	566	4	493	-35	-86	- 27	32	37	48	- 8
C(18)	562	60	551	4	489	-25	- 59	- 1	-135	-32	119	33
C(19)	610	35	521	-35	385	34	-78	58	61	38	5	-2
C(20)*	610	125	744	108	640	2	-233	-110	-26	41	119	34
C(21)*	847	240	655	65	779	7	- 345	- 149	14	103	13	Ó
O(3)*	509	0	802	100	840	54	-137	31	- 107	-9	71	- 84
O(20)*	546	74	12 77	477	1549	762	-132	0	-245	- 160	-241	- 364

Tableau	9.	Axes	et	cosinus	directeurs	principaux	du
				tenseur	r L		

$$\overline{\alpha^2} = 22,8, \quad 5,0, \quad 2,0(^\circ)^2$$

 $\sqrt{\overline{\alpha^2}} = 4,8, \quad 2,2, \quad 1,4(^\circ)$

Cos directeurs des axes principaux de L

x	У	z
0,8327	0,5509	0,0561
0,2069	-0,4036	0,8912
0,5136	-0,7305	-0,4501

6β-bromoprogestérone C(9)–C(10) = 1,571 (6) Å (Gopalakrishna, Cooper & Norton, 1969); spironolactone C(9)–C(10) = 1,615 (2) Å (Dideberg & Dupont, 1972); 9α fluorocortisol C(9)–C(10) = 1,565 (4) Å C(13)–C(17) = 1,571 (5) Å (Dupont, Dideberg & Campsteyn, 1972);

Les angles de torsion du noyau Δ^4 androstène sont repris dans le Tableau 13. Les paramètres d'Altona, Geise & Romers (1968) calculés pour l'anneau D ($\Delta =$

Tableau 10. Equations des plans moyens

etc.

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, c.

		(×10⁴)	
	1	m	п	р
C(2), C(3), C(4)	1332	7036	- 6980	0,5135
C(1), C(2), C(4), C(5)	- 575	5257	-8487	-1,1819
C(1), C(5), C(6), C(10)	3802	5832	- 71 79	0,5705
C(6), C(7), C(9), C(10)	- 4950	3568	- 7922	-3,4462
C(7), C(8), C(9), C(11)	2640	6242	- 7353	1,4791
C(8), C(11), C(12), C(14)	- 5513	3292	- 7667	-4,4087
C(12), C(13), C(14), C(15)	1500	6592	- 7368	2,2493
C(13), C(15), C(16), C(17)	- 5852	3350	- 7384	- 5,0980
C(14), C(15), C(16), C(17)	- 2893	3370	- 8960	-3,2665
C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(10)	931	5785	- 8104	-0,5814
C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10)	- 2555	4898	- 8336	-2,1013
C(8), C(9), C(11), C(12), C(13), C(14)	- 2790	4754	- 8344	-2,3025
C(13), C(14), C(15), C(16), C(17)	-4277	4506	- 7836	- 3,1999
	-2025	4858	- 8503	-1,7207
	C(2), C(3), C(4) C(1), C(2), C(4), C(5) C(1), C(5), C(6), C(10) C(6), C(7), C(9), C(10) C(7), C(8), C(9), C(11) C(8), C(11), C(12), C(14) C(12), C(13), C(14), C(15) C(13), C(15), C(16), C(17) C(14), C(15), C(16), C(17) C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(10) C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10) C(8), C(9), C(11), C(12), C(13), C(14) C(13), C(14), C(15), C(16), C(17)	$\begin{array}{c} l\\ C(2), C(3), C(4) & 1332\\ C(1), C(2), C(4), C(5) & -575\\ C(1), C(5), C(6), C(10) & 3802\\ C(6), C(7), C(9), C(10) & -4950\\ C(7), C(8), C(9), C(11) & 2640\\ C(8), C(11), C(12), C(14) & -5513\\ C(12), C(13), C(14), C(15) & 1500\\ C(13), C(15), C(16), C(17) & -5852\\ C(14), C(15), C(16), C(17) & -2893\\ C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(10) & 931\\ C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10) & -2555\\ C(8), C(9), C(11), C(12), C(13), C(14) & -2790\\ C(13), C(14), C(15), C(16), C(17) & -4277\\ -2025\\ \end{array}$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

A3 **B**3 C3C(1)-B2 C1C2 D1D2 D3 C(17) В С D A2 **B**1 A 317 156 88 216 C(1) -156 131 C(2) 235 574 C(3) 21 221 C(4) C(5) 108 180 387 184 555 -162-35-180-111C(6) -21697 -22-491 C(7) 245 22 22 39 -22-455 659 -19 C(8) ·248 -249 212 -22 -22 669 C(9) 226 -68- 529 C(10) -176-176-460 -74 21 C(11) 22 19 -487 221 223 -19 76 65 C(12) -701 670 C(13) 244 275 -81- 57 -315264 278 19 -70 644 51 162 C(14) 58 - 78 75 C(15) -159 26 91 79 442 C(16) -1190 166 166 - 51 464 C(17)

Tableau 11. Distances des atomes C(1)–C(17) (×10³ Å) aux plans moyens (σ =0,004 Å)

1°, $\varphi_m = 46^\circ$) sont caractéristiques de la configuration demi-chaise du pentane.

Les Tableaux 10, 11 et 12 donnent les caractéristiques des principaux plans moyens de la molécule. La Fig. 4 représente la projection de la molécule parallèlement au plan moyen C(1)-C(17).

Tableau 12. Angles entre plans

Plan 1	Plan 2	Angle
<i>A</i> 1	A2	17,33°
A3B1	A2	26,62
A3B1	<i>B</i> 2	53,94
B3C1	<i>B</i> 2	49,58
B3C1	C2	51,42
C3D1	C2	45,64
C3D1	D2	47,38
C3D1	D3	32,97
A	В	20,77
В	С	1,58
С	D	9,13

Tableau 13. Angles de torsion

 θ_{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 B			
Liaison	θ_{A-B}	Liaison	θ_{A-B}		
C(1) - C(2)	— 53,4°	C(5) - C(6)	-51,4°		
C(2) - C(3)	28,7	C(6) - C(7)	54,8		
C(3) - C(4)	0,5	C(7) - C(8)	- 56,1		
C(4) - C(5)	-6,0	C(8) - C(9)	54,0		
C(5) - C(10)	-18,1	C(9) - C(10)	-47,4		
C(10) - C(1)	+47,1	C(5)–C(10)	46,3		
Cycle C		Cycle I	D		
Cycle C Liaison	О _{А-В}	Cycle I Liaison	θ_{A-B}		
Cycle C Liaison C(8)—C(9)	θ_{A-B} -54,9°	Cycle I Liaison C(13)–C(14)	$ \begin{array}{c} \theta_{A-B} \\ 46,2^{\circ} \end{array} $		
Cycle C Liaison C(8)C(9) C(9)C(11)	∂_{A-B} -54,9° 54,8	Cycle <i>I</i> Liaison C(13)-C(14) C(14)-C(15)	$\begin{array}{c} \theta_{A-B} \\ 46,2^{\circ} \\ -37,5 \end{array}$		
Cycle C Liaison C(8)C(9) C(9)C(11) C(11)-C(12)	0_{A-B} - 54,9° 54,8 - 54,7	Cycle <i>I</i> Liaison C(13)-C(14) C(14)-C(15) C(15)-C(16)	$ \begin{array}{r} \theta_{A-B} \\ 46,2^{\circ} \\ -37,5 \\ 13,3 \end{array} $		
Cycle C Liaison C(8)C(9) C(9)C(11) C(11)-C(12) C(12)-C(13)	θ_{A-B} -54,9° 54,8 -54,7 54,4	Cycle <i>I</i> Liaison C(13)-C(14) C(14)-C(15) C(15)-C(16) C(16)-C(17)	$\begin{array}{c} \theta_{A-B} \\ 46,2^{\circ} \\ -37,5 \\ 13,3 \\ 15,4 \end{array}$		
Cycle C Liaison C(8)—C(9) C(9)—C(11) C(11)–C(12) C(12)–C(13) C(13)–C(14)	$\begin{array}{c} \theta_{A-B} \\ -54,9^{\circ} \\ 54,8 \\ -54,7 \\ 54,4 \\ -59,9 \end{array}$	Cycle <i>I</i> Liaison C(13)–C(14) C(14)–C(15) C(15)–C(16) C(16)–C(17) C(13)–C(17)	$\begin{array}{c} \theta_{A-B} \\ 46,2^{\circ} \\ -37,5 \\ 13,3 \\ 15,4 \\ -37,1 \end{array}$		

L'absence de groupement permettant la formation de liaisons hydrogènes entraine l'existence d'un seul type de forces de cohésion: les forces de van der Waals. Les distances intermoléculaires (entre atomes de carbone ou d'oxygène) inférieures à 4 Å sont reportées dans le Tableau 14. On y remarque que les principaux contacts sont assurés par O(3). L'observation de la Fig. 5 révèle l'existence de 4 rangées de molécules liées entre elles principalement par deux contacts de van der Waals faisant toujours intervenir une fonction cétone.

Tableau 14. Distances intermoléculaires (<4 Å) et leurs</td> déviations standards

Notations des positions: C(2)-O(20) $1/\overline{1}$,0,0 signifie que C(2) se trouve dans la position équivalente 1 et O(20) dans la position équivalente 1 translatée d'une maille dans le sens -x. Les positions équivalentes sont: $1 = x, y, z; 2 = \frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z; 3 = \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z; 4 = -x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z.$

<i>,</i> ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	5 7 2	
C(2)—O(20)	1/1,0,0	3,669 (5) Å
C(3) - C(18)	$2/0, 1, \overline{1}$	3,928 (4)
C(3) - C(6)	3/1,0,1	3,907 (4)
C(3) - C(7)	$3/\overline{1},0,1$	3,963 (4)
C(3) - C(8)	$3/\overline{1},0,1$	3,952 (4)
C(4) - C(11)	$2/0, 1, \overline{1}$	3,890 (4)
C(4) - C(12)	$2/0, 1, \overline{1}$	3,821 (4)
C(4) - C(18)	$3/\overline{1}, 0, 1$	3,987 (4)
C(6) - C(3)	3/0,0,1	3,907 (4)
C(6) - O(3)	3/0,0,1	3,470 (4)
C(6) - C(17)	$4/1, \overline{1}, 0$	3,940 (4)
C(6) - C(20)	4/1, T, 0	3,984 (5)
C(7) - C(3)	3/0,0,1	3,963 (4)
C(7) - O(3)	3/0,0,1	3,881 (4)
C(8) - C(3)	3/0,0,1	3,952 (4)
C(8) - O(3)	3/0,0,1	3,787 (4)
C(15)-O(3)	1/1,0,0	3,990 (4)
C(15)-O(20)	2/1,1,1	3,770 (5)
C(15) - C(19)	3/0,0,1	3,971 (5)
C(16) - O(3)	1/1,0,0	3,635 (4)
C(16) - C(18)	2/1,1, 1	3,812 (5)
C(16)-O(20)	2/1,1, 1	3,810 (6)
C(18) - O(3)	2/0,1,0	3,672 (4)
C(19) - O(3)	3/0,0,1	3,491 (4)
C(19) - C(21)	4/1,0,1	3,999 (5)
C(21)-O(3)	2/0,1,0	3,503 (5)

Comparaison des structures

La comparaison entre les angles de torsion de la progestérone et ceux du dérivé 6β -bromé (Gopalakrishna *et al.*, 1969) montre que les principales perturbations provoquées par l'addition du brome sont situées dans l'anneau A et l'anneau B. O(3), placé en bout de molécule, subit le déplacement le plus important. L'addition d'un groupement hydroxyle en 17 (Declercq, Germain & Van Meerssche, 1972) modifie la configuration de la chaîne latérale. Comme le montre la Fig. 6, les perturbations sont les plus importantes au niveau de C(17). Les variations des angles entre les liaisons aboutissant à cet atome sont supérieures aux erreurs de mesure.

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

References

- 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.
- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). Tetrahedron, 24, 13.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFFE. ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis. Edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1972). Cryst. Struct. Commun. 1, 9.
- DIDEBERG, O. & DUPONT, L. (1972). Cryst. Struct. Commun. 1, 99.
- DUPONT, L., DIDEBERG, O. & CAMPSTEYN, H. (1972). Cryst. Struct. Commun. 1, 177.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). Acta Cryst. A27, 368.
- GOPALAKRISHNA, E. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1969). Acta Cryst. B25, 639.





17a-Hydroxyprogestérone

Fig. 6. Configurations des chaînes latérales de la 17 OHprogestérone et de la progestérone.

- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). Acta Cryst. 17, 1040.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- JOHNSON, C. K. (1969). Crystallographic Computing. Edited by F. R. AHMED. Copenhagen: Munksgaard.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). Acta Cryst. B24, 63.