

and C(9) are *cis* with respect to the hydroaromatic ring). It is readily apparent from Fig. 2 that the assigned structure is correct.

The molecular structure of (I) is very similar to the structures reported for two other 6,7-benzomorphans. Karle, Gilardi, Fratini & Karle (1969) reported the crystal structure of cyclazocine hydrobromide (2-cyclopropylmethyl-2'-hydroxy-5,9-dimethyl-6,7-benzomorphane) (IIa) and Fedeli, Giacomello, Cerrini & Vaciano (1970) reported the crystal structure of 2-allyl-2'-hydroxy-5,9-dimethyl-6,7-benzomorphane hydrobromide (IIb). Both of these compounds have a C(5) methyl substituent and an α configuration for the C(9) methyl group. As is apparent from the torsion angles in Table 2, the structural differences between (I) and (IIa) and (IIb) do not lead to any consistent significant differences in the conformation of the benzomorphane ring system. Larger differences exist between (IIa) and (IIb) than between (I) and (IIa) or (IIb).

The chloride ion at X, Y, Z-1 acts as a hydrogen-bond acceptor for the amino hydrogen; N...Cl 3.025 Å,

N-H(N) 0.92 Å, H(N)...Cl 2.13 Å, N-H(N)...Cl 162.6°.

We wish to thank Dr E. L. May for providing the sample of 2,9 β -dimethyl-6,7-benzomorphane hydrochloride and for his interest and encouragement in this project. This work was supported in part by the U.S. Public Health Service (NIH Grant CA 12391).

References

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
 FEDELI, W., GIACOMELLO, G., CERRINI, S. & VACIANO, A. (1970). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 1190-1195.
 KARLE, I. L., GILARDI, R. D., FRATINI, A. V. & KARLE, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1469-1479.
 OH-ISHI, T., JACOBSON, A. E., WILSON, R. S., YEH, H. J. C. & MAY, E. L. (1974). *J. Org. Chem.* **39**, 1347-1349.
 SHIONO, R. (1968). Tech. Rep. No. 48, Crystallography Department, Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 921

Génisteine

PAR MICHELINE BRETON, GILLES PRECIGOUX, CHRISTIAN COURSEILLE ET MICHEL HOSPITAL

Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline associé au CNRS, Université de Bordeaux I,
 351 cours de la Libération, 33405-Talence, France

(Reçu le 2 juillet 1974, accepté le 11 septembre 1974)

Abstract. C₁₄O₅H₁₀, orthorhombic, *Pbca*, $a=23.643$ (9), $b=6.956$ (4), $c=14.545$ (6) Å, $Z=8$. The crystals were grown from methanol solution. 1540 independent reflexions, 0.039. There is an intramolecular chelation between two oxygens (2.614 Å).

Introduction. La génisteine est un dérivé trihydroxylé de l'isoflavone possédant une faible activité oestrogène. On la rencontre dans de nombreuses espèces végétales. Son affinité pour le récepteur de l'utérus est beaucoup plus faible (200 fois) que celle de l'oestradiol

Tableau 1. Paramètres atomiques

Coordonnées atomiques ont été multipliées par 10⁴.

	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C(1)	1859 (1)	4779 (4)	4334 (2)	13 (0)	142 (6)	38 (1)	3 (3)	9 (1)	-14 (5)
C(2)	2424 (1)	4895 (4)	4577 (2)	14 (1)	164 (6)	33 (1)	-3 (3)	0 (1)	-14 (5)
C(3)	2823 (1)	4547 (4)	3907 (2)	11 (0)	134 (6)	37 (1)	-1 (3)	-1 (1)	1 (5)
O(4)	3376 (1)	4700 (3)	4174 (1)	11 (0)	218 (5)	33 (1)	1 (2)	-2 (1)	-26 (4)
C(5)	3785 (1)	4402 (4)	3539 (2)	10 (0)	197 (7)	40 (1)	4 (3)	0 (1)	-18 (5)
C(6)	3698 (1)	3984 (4)	2649 (2)	12 (0)	148 (6)	35 (1)	0 (3)	3 (1)	-8 (5)
C(7)	3121 (1)	3807 (4)	2324 (2)	13 (0)	136 (5)	34 (1)	3 (3)	0 (1)	1 (4)
C(8)	2683 (1)	4075 (4)	3000 (2)	12 (0)	130 (5)	28 (1)	0 (3)	1 (1)	3 (4)
C(9)	2099 (1)	3915 (4)	2787 (2)	13 (0)	134 (6)	31 (1)	-7 (3)	-4 (1)	3 (4)
C(10)	1695 (1)	4266 (4)	3445 (2)	12 (0)	164 (6)	38 (1)	-1 (3)	1 (1)	-1 (5)
O(11)	1437 (1)	5170 (3)	4937 (1)	12 (0)	275 (6)	40 (1)	-7 (2)	9 (1)	-45 (4)
C(12)	4182 (1)	3672 (4)	2016 (2)	11 (0)	181 (6)	36 (1)	5 (3)	-1 (1)	-13 (5)
C(13)	4606 (1)	5023 (4)	1909 (2)	14 (0)	179 (6)	42 (1)	-6 (3)	-2 (1)	-19 (5)
C(14)	5060 (1)	4691 (4)	1320 (2)	12 (0)	175 (7)	47 (2)	-12 (3)	3 (1)	2 (5)
C(15)	5090 (1)	2993 (4)	839 (2)	11 (0)	200 (7)	34 (1)	9 (3)	-1 (1)	9 (5)
C(16)	4667 (1)	1630 (4)	937 (2)	14 (1)	182 (7)	43 (1)	-2 (3)	3 (1)	-33 (6)
C(18)	4217 (1)	1971 (4)	1518 (2)	12 (0)	181 (7)	41 (1)	-10 (3)	4 (1)	-11 (5)
O(19)	1934 (1)	3401 (3)	1930 (1)	14 (0)	249 (5)	32 (1)	-3 (2)	-7 (1)	-16 (4)
O(17)	3006 (1)	3459 (3)	1493 (1)	14 (0)	248 (5)	28 (1)	1 (2)	-2 (1)	-16 (4)
O(25)	5526 (1)	2552 (3)	254 (1)	13 (0)	228 (5)	47 (1)	5 (2)	13 (1)	-6 (4)

et que celle du cycladiène (5 fois) avec lequel elle pourrait présenter une certaine analogie structurale (Geynet, Millet, Truong & Baulieu, 1972) (Fig. 1).

La structure a été déterminée par méthodes directes et affinée par une méthode de moindres carrés utilisant les blocs diagonaux. Les atomes ont été affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de densité calculée à l'aide de série-différence. Les positions et les coefficients d'agitation thermique des différents atomes sont fournis par le Tableau 1.*

Tableau 1 (suite)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(60)	1300 (10)	4135 (38)	3279 (17)	3.3
H(55)	4144 (10)	4488 (36)	3822 (16)	3.2
H(63)	4603 (10)	6232 (37)	2259 (17)	3.6
H(66)	4703 (10)	473 (39)	603 (17)	3.8
H(68)	3918 (10)	1011 (39)	1569 (17)	3.9
H(64)	5328 (10)	5672 (38)	1236 (17)	3.5
H(52)	2538 (13)	5221 (46)	5183 (18)	4.9
H(69)	2268 (15)	3299 (64)	1555 (26)	9.9
H(61)	1551 (13)	5335 (49)	5375 (21)	6.7
H(75)	5754 (15)	3554 (55)	172 (25)	8.4

Discussion. Les distances interatomiques et les angles de valence sont indiqués sur la Fig. 2.

Aucune distance ne s'écarte significativement des longueurs de liaisons théoriques. Par contre au point de vue angles de valence on notera la fermeture des angles C(9)–C(8)–C(3) (117,0°) et C(6)–C(7)–C(8) (116,3°) vraisemblablement due à l'existence d'une forte liaison hydrogène intramoléculaire entre les atomes d'oxygène O(19) et O(17) (2,614 Å). On notera également l'ouverture de l'angle O(4)–C(5)–C(6) (125,5°). Cette distance très courte O(19)···O(17) est responsable de la déformation du cycle B (voir Tableau 2) et de l'écart important existant entre la position de l'atome O(19) et le plan moyen du cycle A (0,14 Å).

Tableau 2. Plan moyen

Les atomes marqués d'une astérisque n'ont pas été inclus dans le calcul du plan moyen.

$$\text{Cycle A: } -0,0078X + 0,9679Y - 0,2514Z - 1,5859 = 0$$

C(1)	0,002 Å	O(11)	0,063* Å
C(2)	-0,008	O(19)	-0,038*
C(3)	-0,005	O(17)	0,140*
C(8)	0,011	C(7)	0,070*
C(9)	-0,008	C(6)	0,060*
C(10)	-0,005	C(5)	0,014*
		O(4)	-0,010*

Comme nous l'avons déjà indiqué pour les molécules de diéthyl stilboestrol (Busetta, Courseille & Hospital, 1973) et d'oestradiol (Busetta & Hospital, 1972) les

* La liste des facteurs de structure est disponible à la British Library Lending Division (Publication Supplémentaire No. SUP 30665: 25 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

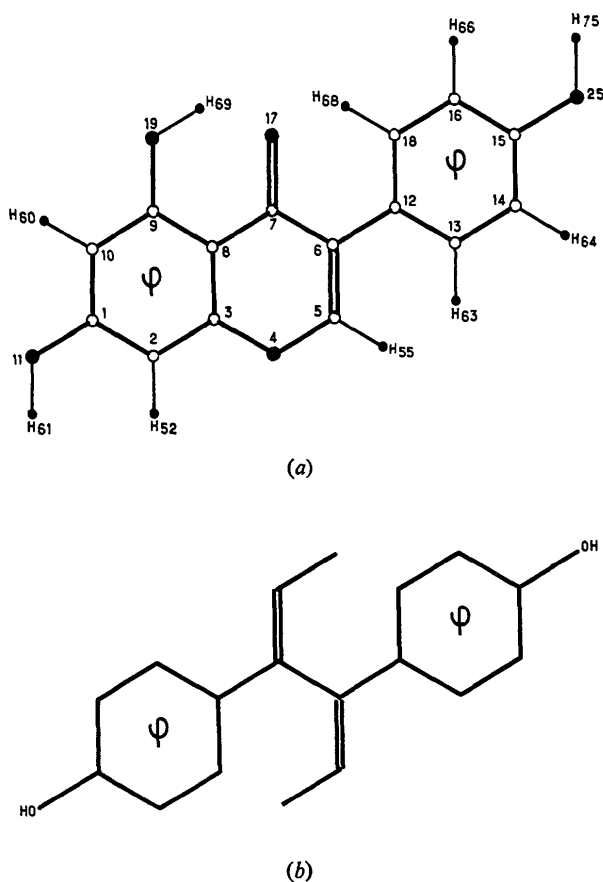
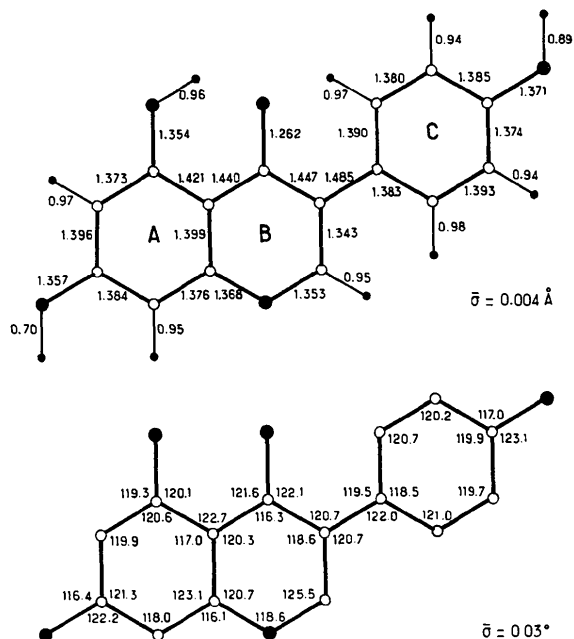


Fig. 1. (a) Génisteine. (b) Cycladiène.



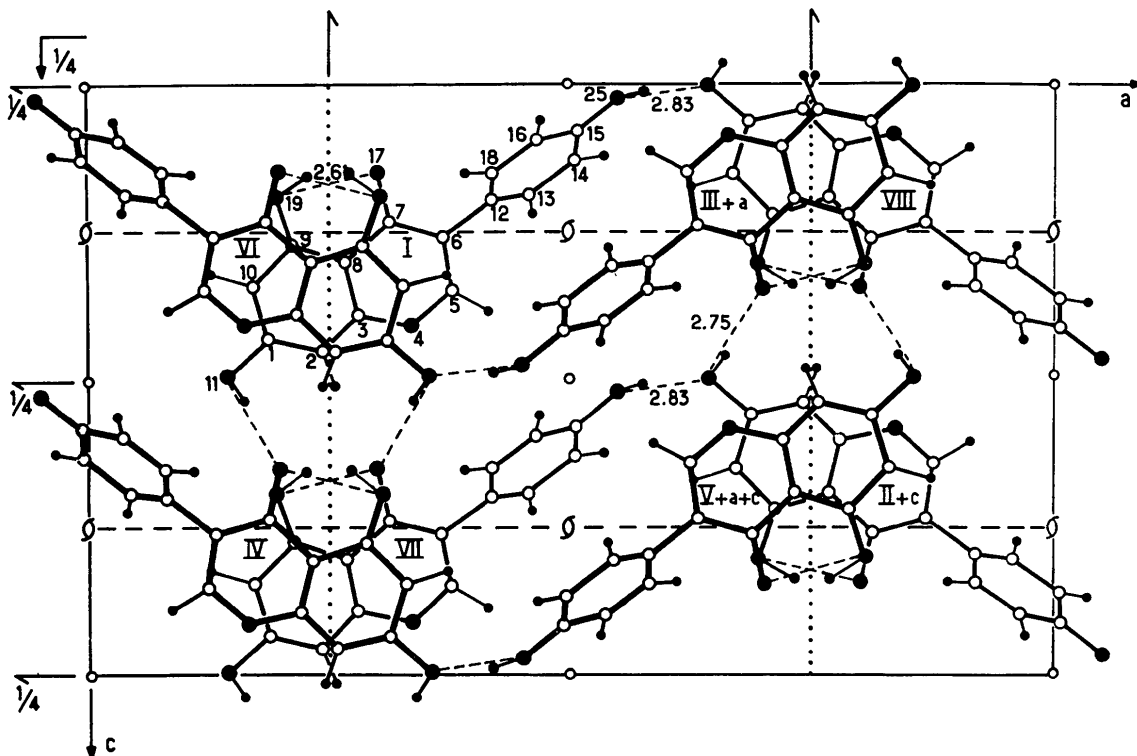


Fig. 3. Projection de la structure suivant Oy .

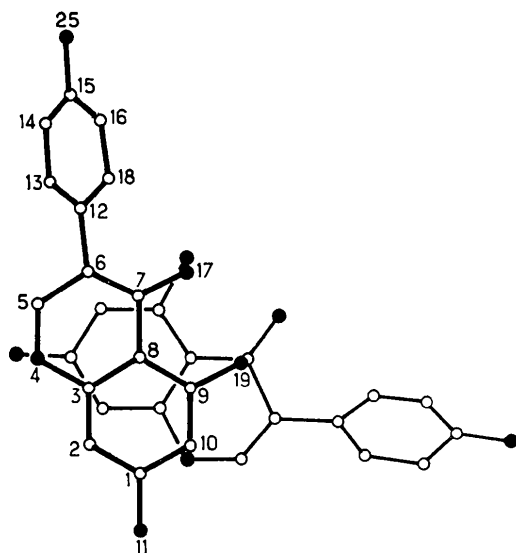


Fig. 4. Superposition de deux molécules parallèles.

angles de valence situés autour de l'atome de carbone portant l'oxygène phénolique s'ouvrent du côté où se trouve l'hydrogène du phénol engagé dans une liaison intermoléculaire (voir Fig. 2).

Les deux cycles A et C de la génistéine ont leurs plans moyens qui font un angle de $53,2^\circ$. Cette disposition relative des deux cycles phénoliques est celle que l'on a déjà trouvée dans les solvates du diéthylstilboestrol (Busetta *et al.*, 1973) et elle est différente de celle du cycladiène (Forniés-Marquina, Courseille, Busetta & Hospital, 1972) pour laquelle les deux cycles sont parallèles.

Dans la direction du plan ac les molécules sont liées entre elles par deux types de liaisons hydrogène, l'une faisant intervenir les atomes d'oxygène O(25) et O(11) des extrémités des molécules: $2,835 \text{ \AA}$, et l'autre faisant intervenir les atomes O(11) et O(17): $2,752 \text{ \AA}$ (Fig. 3).

Dans la direction de l'axe b les cycles AB s'empilent les uns sur les autres. La superposition de deux molécules voisines est montrée sur la Fig. 4. La distance séparant les deux plans moyens est de $3,45 \text{ \AA}$.

Références

- BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1972). *Acta Cryst.* B28, 560-567.
 BUSETTA, B., COURSEILLE, C. & HOSPITAL, M. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2456-2462.
 FORNIÉS-MARQUINA, J. M., COURSEILLE, C., BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1972). *Acta Cryst.* B28, 655-656.
 GEYNET, C., MILLET, C., TRUONG, H. & BAULIEU, E. E. (1972). *Horm. Antagonists Gynecol. Invest.* 3, 2-29.