

Cette géométrie ne correspond pas à celle que l'on attendrait en se fondant sur le théorème de Jahn-Teller qui ne prévoit pas de déformation spontanée du tétraèdre  $(\text{CoCl}_4)^{2-}$ . Notons qu'une telle distortion a déjà été rencontrée lors de l'étude structurale du tétrachlorocobaltate de tétraméthylammonium (Wiesner, Srivastava, Kennard, DiVaira & Lingafelter, 1967). En effet ces auteurs observent des différences maximales égales à  $4,5^\circ$  pour les angles de liaison Cl-Co-Cl et égales à  $0,058 \text{ \AA}$  dans les longueurs de liaison Co-Cl pour des distances cobalt-chlorure égale à  $2,80 \text{ \AA}$ , identiques donc à celles que nous avons trouvées après correction de l'effet des vibrations thermiques (Tableau 4). Signalons enfin que cette distortion de l'ion  $(\text{CoCl}_4)^{2-}$  a été envisagée par Cotton, Goodgame & Goodgame (1961) d'après une étude des structures électroniques des complexes tétraédriques du cobalt(II). Cette distortion constitue-t-elle un phénomène général? Ce point n'a pas été approfondi.

### Conclusion

L'étude structurale du tétrachlorocobaltate(II) d'histamine diprotonée a montré que le composé solide est formé par l'assemblage d'ions  $(\text{CoCl}_4)^{2-}$  et d'ions  $(\text{Hist} \cdot \text{H}_2)^{2+}$ . La molécule d'histamine qui a fixé deux protons se déroule suivant un plan moyen parallèle au plan (110). Le cycle imidazole, comme dans tous les composés dans lesquels il intervient, est trouvé résonnant. L'environnement du cobalt est tétraédrique, mais le tétraèdre est fortement distordu bien qu'aucune liaison hydrogène n'ait été observée.

Le Centre de Calcul Numérique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse est remercié pour nous avoir permis d'utiliser les ordinateurs IBM 7044 et CII 10070 dans les meilleures conditions.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 1085

## Structure Cristalline et Moléculaire du Bromo-2 $\alpha$ méthyl-17 $\alpha$ androstane-5 $\alpha$ ,14 $\beta$ -ol-3 $\alpha$

PAR ANGÈLE CHIARONI ET CLAUDINE PASCARD-BILLY

*Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91-Gif sur Yvette, France*

(Reçu le 21 juillet 1971)

The crystal structure of this steroid has been determined from three-dimensional X-ray data collected with a photographic technique, by the heavy-atom method, and refined to an *R* index of 0.101. Crystals are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ , with  $a = 6.427$ ,  $b = 12.536$  and  $c = 23.323 \text{ \AA}$ . The *A*, *B*, *C*, *D* cycles are *trans-trans-cis* fused, and the two methyl groups on the *D* ring are in a *trans* relative position.

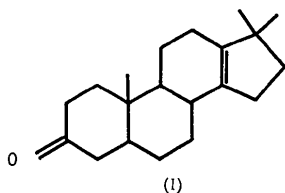
### Introduction

Dans le cadre d'études de transpositions acidocatalysées, entreprises par Monneret (1968) et Khuong-Huu

à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., la diméthyl-17,17 5 $\alpha$ -androstène-13 one-3 (I) a été traitée par l'acide sulfurique pur à  $0^\circ\text{C}$ . Dans le spectre de masse du produit ainsi

### Références

- BONNET, J. J., JEANNIN, S., JEANNIN, Y. & RZOTKIEWICZ, S. (1969). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **269C**, 1145.  
 BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **270C**, 1329.  
 BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970b). *Acta Cryst.* **B26**, 318.  
 BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970c). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **93**, 287.  
 BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1971). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **272C**, 294.  
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. ORNL-RM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 COTTON, F. A., GOODGAME, D. H. & GOODGAME, M. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4690.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1964). *Acta Cryst.* **18**, 104.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. & McDONALD, W. S. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 9.  
 DECOU, D. F. JR (1964). Dissertation No. 64-9987. Univ. Microfilms, Inc., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.  
 DONOHUE, J. & CARON, A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1178.  
 DONOHUE, J., LEVINE, L. R. & ROLLETT, J. S. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 655.  
 EVERTSSON, B. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 30.  
 LEBERMAN, R. & RABIN, B. R. (1959). *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1660.  
 MARTINEZ-CARRERA, S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 783.  
 MORRIS, P. J. & MARTIN, R. B. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1543.  
 NICHOLAS, W. C. & FERNELIUS, W. C. (1961). *J. Phys. Chem.* **65**, 1047.  
 VEIDIS, V., PALENIK, G. J., SCHAFFRIN, R. & TROTTER, J. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, **17**, 2659.  
 WEHE, D. J., BUSING, W. R., LEVY, H. A. (1962). *A Fortran Program for Calculating Single-Crystal Absorption Corrections*. ORNL-TM-229, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 WIESNER, J. R., SRIVASTAVA, R. C., KENNARD, C. H. L., DiVAIRA, M. & LINGAFELTER, E. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 565.



obtenu, on remarque que le pic moléculaire ( $M^+ = 288$ ,  $C_{20}H_{32}O$ ) est augmenté de deux unités par rapport au pic moléculaire du produit de départ ( $M^+ = 286$ ,  $C_{20}H_{30}O$ ). L'analyse centésimale confirme cette observation.

S'il est possible de conclure à une saturation du produit de départ, l'absence de fonctions au niveau des cycles *C* et *D* ne permet pas une étude chimique du composé résultant. Seule, une analyse aux rayons X pouvait être envisagée pour son identification.

Afin de faciliter cette étude, un atome de brome a été fixé en position 2 $\alpha$ , mais l'analyse cristallographique de cette cétone a dû être abandonnée à cause de l'existence de plusieurs molécules dans l'unité asymétrique.

C'est finalement la structure de l'alcool-3 $\alpha$ , obtenu par réduction au borohydrure de sodium, de formule brute  $C_{20}H_{33}OBr$ , que nous avons résolue.

### Données expérimentales

L'alcool bromé, dissous dans l'acétone, donne des cristaux dont les principales caractéristiques sont :

- système orthorhombique
- groupe spatial  $P2_12_12_1$
- $a = 6,427 \pm 0,005$ ,  $b = 12,536 \pm 0,005$ ,  $c = 23,323 \pm 0,004$  Å
- $V = 1879$  Å<sup>3</sup>
- $F(000) = 784$  e
- $Z = 4$
- $D_m = 1,265$  g.cm<sup>-3</sup> (par flottaison dans une solution KI)
- $D_c = 1,305$  g.cm<sup>-3</sup>
- $\lambda(Cu K\alpha) = 1,5418$  Å.

Le réseau réciproque a été enregistré suivant la technique des films multiples, à l'aide d'une chambre de Weissenberg, réglée en équi-inclinaison.

Un cristal différent a été utilisé pour chaque strate, par suite d'une décomposition due aux rayons X.

Les intensités de 1312 réflexions, dont 292 égales ou inférieures au seuil d'observation, ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre manuel.

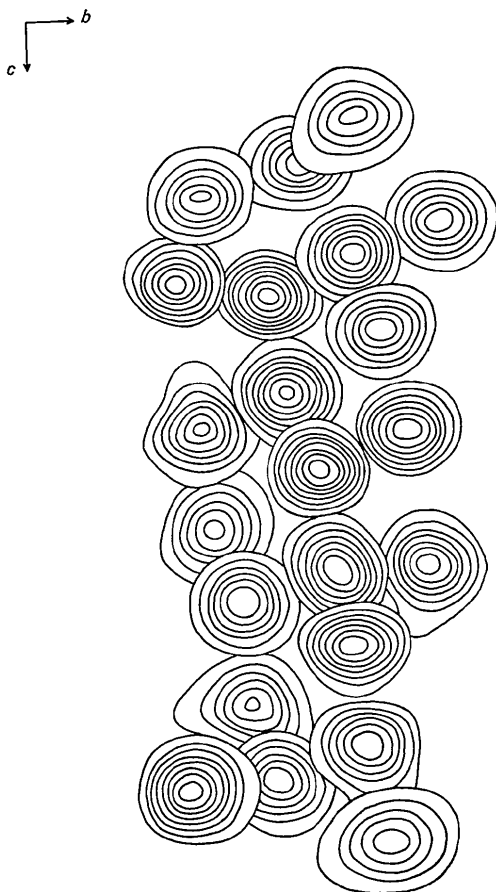


Fig. 1. Densité électronique.

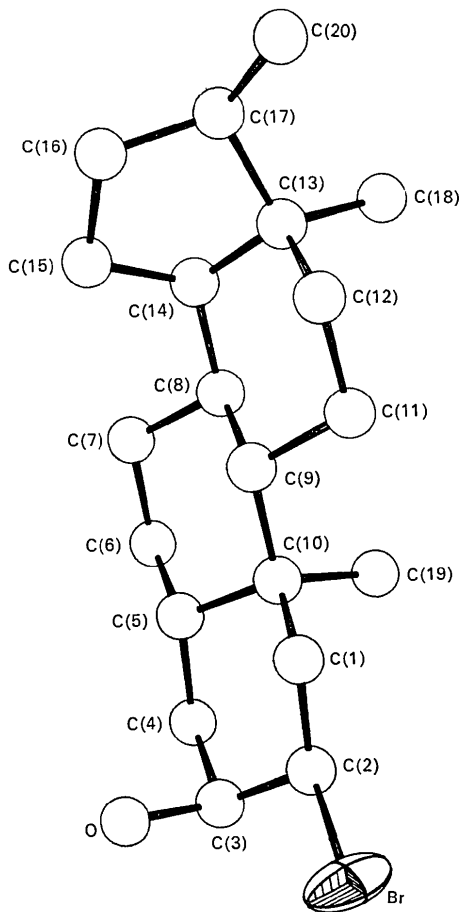


Fig. 2. Vue en perspective de la molécule.

Tableau 1. *Facteurs de structure observés et calculés à l'échelle absolue*

Les coefficients qui permettent de passer de l'échelle des mesures à l'échelle absolue sont, pour les différentes strates (0kl, ..., 5kl), les suivants: 4,90; 6,18; 5,45; 7,91; 8,63 et 7,76.

h k l			F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	α	h k l			F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	α	h k l			F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	α
0	0	2	35,4	27,2	6	0	6	6	14,1	14,4	0	1	0	13	14,1	14,3	313
0	0	4	27,6	30,2	6	0	6	11	9,9	9,7	186	1	2	14	27,1	29,7	291
0	0	6	20,2	21,9	180	0	6	12	10,2	10,2	186	1	2	18	40,9	41,5	203
0	0	8	15,0	16,6	180	0	6	13	15,4	14,9	190	1	2	23	37,2	41,9	277
0	0	10	17,5	18,1	180	0	6	14	25,5	25,2	186	1	2	19	14,0	15,7	277
0	0	12	17,4	17,3	180	0	6	16	29,9	36,3	180	1	2	21	23,1	25,2	162
0	0	14	19,3	19,7	180	0	6	17	23,8	25,9	0	1	2	27	19,1	20,7	201
0	0	16	14,1	14,4	180	0	6	18	19,5	21,7	186	1	2	25	17,8	16,6	134
0	0	18	19,7	14,4	180	0	6	20	32,3	32,7	186	1	2	24	19,9	17,4	494
0	0	20	19,3	13,1	180	0	6	23	14,8	14,6	0	1	1	1	6,4	8,3	91
0	0	22	18,9	17,0	180	0	6	24	11,5	7,2	186	1	3	1	29,7	14,4	198
0	0	24	19,1	18,9	180	0	6	25	11,8	15,5	186	1	3	2	65,0	64,4	100
0	0	26	16,2	17,4	180	0	6	26	11,1	14,4	186	1	3	3	60,5	59,2	109
0	0	1	19,8	19,3	90	0	7	1	59,1	52,9	90	1	3	4	75,5	69,7	43
0	0	3	19,7	19,7	90	0	7	5	17,2	27,6	90	1	3	5	25,8	29,7	188
0	0	5	14,1	11,9	90	0	7	2	26,3	24,9	90	1	3	6	47,8	41,6	71
0	0	7	13,1	10,0	90	0	7	3	45,0	46,7	90	1	3	7	51,4	47,9	197
0	0	9	13,6	15,8	90	0	7	4	20,4	17,3	270	1	3	8	12,4	11,1	136
0	0	11	19,7	19,7	90	0	7	5	10,4	8,6	90	1	3	9	19,3	17,7	299
0	0	13	16,4	16,4	90	0	7	6	10,4	8,6	90	1	3	10	40,4	40,5	297
0	0	15	16,4	16,4	90	0	7	7	19,4	17,3	90	1	3	11	15,0	11,3	149
0	0	17	16,4	16,4	90	0	7	9	24,2	22,4	90	1	3	12	24,7	22,4	299
0	0	19	16,4	16,4	90	0	7	10	14,7	14,7	90	1	3	13	17,9	17,9	345
0	0	21	16,4	16,4	90	0	7	13	17,6	15,1	270	1	3	14	15,4	17,7	345
0	0	23	16,4	16,4	90	0	7	14	20,6	31,0	90	1	3	14	19,1	21,1	292
0	0	25	16,4	16,4	90	0	7	15	27,1	27,1	270	1	3	15	27,1	27,1	292
0	0	27	16,4	16,4	90	0	7	16	27,1	30,1	90	1	3	16	28,4	29,4	298
0	0	29	16,4	16,4	90	0	7	17	29,6	31,2	270	1	3	17	55,1	64,3	399
0	0	31	16,4	16,4	90	0	7	19	16,5	14,8	90	1	3	19	21,2	21,7	29
0	0	33	16,4	16,4	90	0	7	20	16,5	14,8	90	1	3	20	24,7	24,3	29
0	0	35	16,4	16,4	90	0	7	21	20,3	16,2	270	1	3	22	17,5	21,3	239
0	0	37	16,4	16,4	90	0	7	23	10,5	14,9	270	1	3	23	26,7	25,7	29
0	0	39	16,4	16,4	90	0	8	1	10,5	10,5	0	1	4	1	11,4	11,4	231
0	0	41	16,4	16,4	90	0	8	1	20,1	16,2	0	1	4	2	25,7	18,7	351
0	0	43	16,4	16,4	90	0	8	2	26,3	24,7	180	1	4	1	103,6	119,9	293
0	0	45	16,4	16,4	90	0	8	3	26,3	24,7	180	1	4	1	63,4	62,9	293
0	0	47	16,4	16,4	90	0	8	4	26,3	24,7	180	1	4	1	63,4	62,9	293
0	0	49	16,4	16,4	90	0	8	5	19,8	32,0	180	1	4	2	71,7	71,0	274
0	0	51	16,4	16,4	90	0	8	5	16,0	11,9	0	1	4	3	51,7	49,9	199
0	0	53	16,4	16,4	90	0	8	6	11,4	11,4	180	1	4	4	25,7	22,7	297
0	0	55	16,4	16,4	90	0	8	7	12,7	17,9	180	1	4	5	17,6	17,6	297
0	0	57	16,4	16,4	90	0	8	8	30,1	17,2	186	1	4	6	40,5	43,1	471
0	0	59	16,4	16,4	90	0	8	12	23,2	14,2	0	1	4	7	35,7	12,1	289
0	0	61	16,4	16,4	90	0	8	14	19,4	14,2	180	1	4	8	33,4	27,4	291
0	0	63	16,4	16,4	90	0	8	15	11,2	12,5	180	1	4	9	14,6	19,1	160
0	0	65	16,4	16,4	90	0	8	13	10,2	16,3	180	1	4	10	15,0	12,3	126
0	0	67	16,4	16,4	90	0	8	15	19,3	14,9	180	1	4	11	25,1	14,1	192
0	0	69	16,4	16,4	90	0	8	16	16,4	16,4	180	1	4	12	21,1	19,1	192
0	0	71	16,4	16,4	90	0	8	17	13,4	8,3	180	1	4	13	21,1	19,1	192
0	0	73	16,4	16,4	90	0	8	19	11,6	19,6	180	1	4	14	25,8	25,7	150
0	0	75	16,4	16,4	90	0	8	20	11,6	19,6	180	1	4	15	29,2	29,2	150
0	0	77	16,4	16,4	90	0	8	21	19,6	14,1	90	1	4	16	18,1	19,7	160
0	0	79	16,4	16,4	90	0	9	1	20,6	22,2	270	1	4	17	26,9	26,1	291
0	0	81	16,4	16,4	90	0	9	4	41,1	58,1	270	1	4	18	19,5	11,1	84
0	0	83	16,4	16,4	90	0	9	4	16,4	16,4	270	1	4	19	19,5	11,1	84
0	0	85	16,4	16,4	90	0	9	7	13,4	12,3	270	1	4	20	25,4	20,7	114
0	0	87	16,4	16,4	90	0	9	8	16,3	14,1	270	1	4	21	19,3	13,1	77
0	0	89	16,4	16,4	90	0	9	9	11,1	11,1	270	1	4	22	19,3	13,1	77
0	0	91	16,4	16,4	90	0	9	10	19,5	21,7	270	1	4	23	19,6	11,1	310
0	0	93	16,4	16,4	90	0	9	11	16,5	15,5	90	1	5	1	24,5	25,1	362
0	0	95	16,4	16,4	90	0	9	12	17,4	14,1	270	1	5	2	27,5	25,1	362
0	0	97	16,4	16,4	90	0	9	13	20,0	13,4	270	1	5	3	22,6	22,6	362
0	0	99	16,4	16,4	90	0	9	14	16,7	13,1	270	1	5	4	19,5	19,5	281
0	0	101	16,4	16,4	90	0	9	15	11,7	11,1	270	1	5	5	59,9	49,7	359
0	0	103	16,4	16,4	90	0	9	16	11,7	11,1	270	1	5	6	24,6	24,6	359
0	0	105	16,4	16,4	90	0	9	17	21,8	17,7	180	1	5	7	16,5	15,9	160
0	0	107	16,4	16,4	90	0	9	18	24,3	27,4	180	1	5	8	25,4	24,9	160
0	0	109	16,4	16,4	90	0	9	19	21,1	19,1	180	1	5	9	27,5	24,9	160
0	0	111	16,4	16,4	90	0	9	20	15,1	15,1	180	1	5	10	27,5	24,9	160
0	0	113	16,4	16,4	90	0	9	21	11,1	11,1	180	1	5	11	11,4	11,4	23
0	0	115	16,4	16,4	90	0	9	22	20,3	25,1	180	1	5	12	20,3	25,1	23
0	0	117	16,4	16,4	90	0	9	23	14,8	14,8	180	1	5	13	14,8	14,8	23
0	0	119	16,4	16,4	90	0	9	24	14,8	14,8	180	1	5	14	14,8	14,8	23
0	0	121	16,4	16,4	90	0	9	25	14,8	14,8	180	1	5	15	14,8	14,8	23
0	0	123	16,4	16,4	90	0	9	26	14,8	14,8	180	1	5	16	14,8	14,8	23
0	0	125	16,4	16,4	90	0	9	27	14,8	14,8	180	1	5	17	14,8	14,8	23
0	0	127	16,4	16,4	90	0	9	28	14,8	14,8	180	1	5	18	14,8	14,8	23
0	0	129	16,4	16,4	90	0	9	29	14,8	14,8	180	1	5	19	14,8	14,8	23
0	0	131	16,4	16,4	90	0	9	30	14,8	14,8	180	1	5	20	14,8	14,8	23
0	0	133	16,4	16,4	90	0	9	31	14,8	14,8	180	1	5	21	14,8	14,8	23
0	0	135	16,4	16,4	90	0	9	32	14,8	14,8	180	1	5	22	14,8	14,8	23
0	0	137	16,4	16,4	90	0	9	33	14,8	14,8	180	1	5	23	14,8	14,8	23
0	0	139	16,4	16,4	90	0	9	34	14,8	14,8	180	1	5	24	14,8	14,8	23
0	0	141	16,4	16,4	90	0	9	35	14,8	14,8	180	1	5	25	14,8	14,8	23
0	0	143	16,4	16,4	90	0	9	36	14,8	14,8	180	1	5	26	14,8	14,8	23
0	0	145	16,4	16,4	90	0	9	37	14,8	14,8	180	1	5	27	14,8	14,8	23
0	0	147	16,4	16,4	90	0	9	38	14,8	14							

Tableau 1 (suite)

h	k	l	F.	F.	$\alpha$	h	k	l	F.	F.	$\alpha$	h	k	l	F.	F.	$\alpha$	h	k	l	F.	F.	$\alpha$
2	5	3	59,2	64,3	201	3	1	7	82,9	60,9	51	4	0	13	24,9	21,3	70	4	8	6	19,7	20,2	30
2	5	4	52,5	52,2	101	3	1	8	38,0	29,7	119	4	0	14	35,3	36,7	70	4	8	6	20,7	10,9	111
2	5	5	28,2	27,0	360	3	1	9	43,1	41,8	106	4	0	16	21,3	17,3	70	4	8	10	26,5	16,2	70
2	5	6	28,5	24,3	150	3	1	10	29,7	26,1	287	4	0	17	20,6	19,7	70	4	8	11	20,6	13,7	354
2	5	7	28,5	22,3	353	3	1	11	12,7	11,7	370	4	0	18	17,4	15,9	70	4	8	12	21,6	20,4	270
2	5	8	28,4	25,2	163	3	1	12	19,5	10,1	195	4	0	19	21,7	23,8	70	4	8	13	8,4	6,7	270
2	5	9	38,2	35,7	14	3	1	13	47,6	47,4	81	4	0	20	27,7	15,7	70	4	8	14	12,3	17,1	270
2	5	10	13,6	11,3	190	3	1	14	19,2	11,9	462	4	0	21	19,8	19,9	70	4	8	15	15,2	6,5	186
2	5	11	16,0	22,0	31	3	1	15	20,8	29,2	100	4	0	22	32,2	40,8	70	4	8	16	10,2	26,4	270
2	5	12	22,4	22,0	91	3	1	16	23,4	21,3	104	4	1	1	35,4	35,8	275	4	8	17	14,7	12,4	0
2	5	13	38,8	43,3	342	3	1	17	17,1	9,8	79	4	1	2	33,1	39,1	346	4	8	18	27,4	31,7	270
2	5	14	29,1	29,8	349	3	1	19	18,8	14,3	72	4	1	3	32,2	35,2	311	4	8	19	14,3	19,7	0
2	5	16	28,4	32,2	21	3	1	20	19,3	24,2	152	4	1	4	34,3	32,5	323	4	8	20	23,8	26,4	270
2	5	18	13,3	11,4	13	3	1	22	22,5	23,9	126	4	1	5	32,1	32,2	326	4	8	21	16,3	20,5	0
2	5	19	14,5	12,0	151	3	1	23	11,1	10,9	90	4	1	6	29,5	29,4	333	4	8	22	28,1	12,5	270
2	5	20	19,8	16,4	17	3	1	24	7,9	61,7	350	4	1	7	19,7	19,1	45	4	8	23	14,8	13,4	470
2	5	21	20,3	14,9	159	3	2	2	13,0	13,2	181	4	1	8	17,7	14,1	246	4	8	24	21,4	21,5	0
2	5	22	10,1	18,9	346	3	2	3	76,8	78,4	14	4	1	10	19,1	15,4	334	4	8	25	26,4	19,5	270
2	5	24	14,5	14,9	342	3	2	4	49,4	45,7	175	4	1	11	21,8	19,5	06	4	8	26	25,4	13,2	6
2	5	25	10,7	13,3	131	4	2	5	42,0	37,7	149	4	1	12	18,3	10,7	14	4	8	27	16,6	16,4	0
2	6	1	53,3	54,3	0	3	2	6	22,2	24,4	169	4	1	13	37,8	38,3	15	4	8	28	12,7	17,2	270
2	6	2	36,8	39,2	240	3	2	7	27,9	20,7	23	4	1	14	23,0	21,7	207	4	8	29	17,0	16,4	177
2	6	3	46,3	48,4	94	3	2	8	23,1	23,9	182	4	1	15	26,9	28,6	04	4	8	30	15,4	17,7	306
2	6	4	45,0	47,2	292	3	2	9	10,5	32,4	194	4	1	16	17,9	15,4	172	4	8	31	16,2	18,7	178
2	6	5	26,7	25,2	48	3	2	10	29,0	27,7	193	4	1	17	19,4	26,1	69	4	8	32	74,5	34,3	341
2	6	6	32,3	29,6	246	3	2	11	33,3	37,5	152	4	1	18	13,3	17,4	174	4	8	33	12,4	14,4	144
2	6	7	31,9	29,9	59	3	2	12	10,1	33,0	137	4	1	19	27,7	21,2	71	4	8	34	15,9	20,2	5
2	6	8	18,7	17,3	272	3	2	13	15,8	23,4	183	4	1	20	20,7	20,3	109	4	8	35	12,1	16,7	132
2	6	9	26,6	19,1	360	3	2	14	16,3	14,5	193	4	1	21	19,4	23,1	165	4	8	36	19,3	23,3	15
2	6	10	19,0	16,1	160	3	2	15	17,4	11,7	172	4	1	22	11,7	11,2	72	4	8	37	13,8	16,1	353
2	6	11	16,4	19,4	349	3	2	16	24,4	26,3	182	4	1	24	15,2	21,2	140	4	8	38	16,4	16,4	30
2	6	12	10,7	19,4	91	3	2	17	24,1	24,5	199	4	1	26	23,6	20,6	0	4	8	39	11,2	16,7	349
2	6	13	12,6	12,6	23	3	2	18	18,2	18,2	228	4	1	27	26,3	19,9	82	4	8	40	12,1	22,1	183
2	6	14	24,1	23,1	141	3	3	0	44,0	55,4	94	4	2	0	18,0	15,4	34	4	8	41	14,4	16,9	22,8
2	6	15	12,2	9,1	161	3	3	1	18,7	13,6	63	4	2	1	21,2	19,7	86	4	8	42	15,7	17,1	48
2	6	16	25,2	27,7	47	3	3	2	51,5	55,7	23	4	2	2	24,5	24,1	93	4	8	43	16,6	15,4	63
2	6	17	16,0	17,0	220	3	3	3	12,0	5,5	224	4	2	3	40,3	42,7	03	4	8	44	19,0	12,8	52
2	6	18	14,7	21,1	70	3	3	4	62,4	59,9	90	4	2	4	40,3	42,7	03	4	8	45	26,1	20,4	270
2	6	19	20,9	19,1	9	3	3	5	12,9	7,5	250	4	2	5	1,6	11,1	22	4	8	46	16,7	11,0	393
2	6	20	14,0	23,7	138	3	3	6	42,3	39,4	139	4	2	6	24,4	19,1	139	4	8	47	19,1	19,1	261
2	6	21	22,0	24,8	6	3	3	7	29,0	23,4	96	4	2	7	22,4	22,3	394	4	8	48	19,7	17,8	28
2	6	22	12,4	11,2	17	3	3	8	31,7	32,7	133	4	2	8	40,5	45,7	79	4	8	49	26,4	25,0	249
2	6	23	14,3	15,9	4	3	3	9	21,2	18,7	237	4	2	9	20,2	17,4	394	4	8	50	22,2	13,7	270
2	6	24	13,0	13,0	26	3	3	10	19,7	35,7	141	4	2	10	41,4	42,6	120	4	8	51	13,2	13,2	270
2	6	25	53,0	62,9	150	3	3	11	16,7	15,3	246	4	2	11	31,7	24,9	20	4	8	52	7,0	24,7	86
2	6	27	1,9	21,7	10	3	3	12	30,7	39,6	260	4	2	12	14,6	20,9	116	4	8	53	20,6	15,3	306
2	6	28	10,5	10,5	119	3	3	13	18,2	18,2	227	4	2	13	14,2	10,1	127	4	8	54	24,3	31,6	48
2	6	29	32,7	31,7	43	3	3	14	27,4	30,3	272	4	2	14	22,3	22,8	135	4	8	55	11,3	13,8	10,6
2	6	30	14,5	10,9	49	3	3	15	20,5	23,1	289	4	2	15	17,4	23,7	147	4	8	56	15,4	19,7	149
2	6	31	18,2	17,3	38	3	3	16	20,9	34,7	271	4	2	16	16,5	13,1	221	4	8	57	13,5	15,7	175
2	6	32	12,8	10,4	68	3	3	17	23,3	29,6	203	4	2	17	21,9	20,3	18	4	8	58	16,9	15,2	104
2	6	33	12,1	9,2	63	3	3	18	15,8	22,5	263	4	3	1	13,7	7,1	91	4	8	59	2,2	15,9	10,8
2	6	34	14,3	16,1	346	3	3	19	16,8	17,9	90	4	3	2	13,3	11,1	77	4	8	60	15,6	16,3	115
2	6	35	17,5	19,0	139	3	3	20	40,5	39,5	178	4	3	3	20,9	20,5	84	4	8	61	17,4	16,2	120
2	6	36	21,1	22,0	377	3	3	21	37,4	34,8	127	4	3	4	20,7	23,7	194	4	8	62	19,0	17,5	100
2	6	37	23,2	28,8	164	3	3	22	39,0	39,5	205	4	3	5	46,4	35,7	78	4	8	63	15,4	11,7	96
2	6	38	14,7	15,7	245	3	3	23	18,6	17,1	193	4	3	6	55,3	49,2	176	4	8	64	16,4	27,0	38
2	6	39	17,0	17,3	147	3	3	24	18,6	17,1	193	4	3	7	20,1	20,4	104	4	8	65	21,6	18,3	93
2	6	40	17,9	17,3	147	3	3	25	17,7	12,0	231	4	3	8	37,3	37,2	100	4	8	66	38,2	38,3	393
2	6	41	12,3	14,1	357	3	3	26	32,4	29,1	186	4	3	9	24,4	27,9	181	4	8	67	22,3	19,4	359
2	6	42	12,1	14,1	148	3	3	27	16,1	14,1	186	4	3	10	17,6	17,6	126	4	8	68	16,8	15,5	270
2	6	43	10,5	8,0	303	3	3	28	24,3	26,1	195	4	3	11	39,8	40,2	206	4	8	69	14,2	10,4	179
2	6	44	19,1	18,1	71	3	3	29	14,3	13,9	180	4	3	12	18,8	15,9	73	4	8	70	7,9	9,1	307
2	6	45	12,5	9,6	119	3	3	30	11,1	12,5	184	4	3	13	23,7	23,6	184	4	8	71	16,4	12,7	46
2	6	46	16,1	19,2	96	3	3	31	41,1	40,7	201	4	3	14	25,5	29,5	139	4	8	72	14,9	14,9	46
2	6	47	19,1	10,2	105	3	3	32	22,2	27,5	332	4	3	15	20,8	17,3	103	4	8	73	16,5	19,2	148
2																							



étudiés récemment par Cooper & Norton (1968, 1969) et leurs collaborateurs (*e.g.* Gopalakrishna, Cooper & Norton, 1968, 1969; Ohrt, Cooper & Norton; 1968, 1969; Weeks, Cooper & Norton, 1971).

La valeur moyenne des distances C–C est de 1,543 Å, en très bon accord avec celle donnée par Sutton (1965) de 1,537 Å.

L'écart-type moyen sur ces distances, calculé à partir des résultats de l'affinement, est de 0,03 Å. C'est également cette valeur que l'on obtient, si pour avoir un ordre de grandeur de l'erreur réelle, on calcule l'écart-type entre les valeurs trouvées et la valeur moyenne de ces liaisons.

Sur les angles de valence, l'écart-type moyen est de 1,6°.

La valeur de la distance C(2)–C(3), 1,44 Å, plus courte que la distance moyenne ( $d/\sigma=3,3$ ), est probablement due à une mauvaise localisation de l'atome C(2), proche de l'atome de brome.

Les longueurs des liaisons C(2)–Br de 2,00 Å et C(3)–OH de 1,40 Å sont, elles, parfaitement normales.

Les résultats inclus dans le Tableau 3 traduisent la conformation spatiale de la molécule. Les plans moyens sont calculés par rapport à un système d'axes orthonormé selon la méthode de Blow (1960).

Les cycles hexagonaux *A*, *B* et *C* sont en forme 'chaise' classique, ainsi que l'indiquent les écarts des différents atomes au plan moyen de ces cycles. Les

jonctions *A/B* et *B/C* sont *trans* comme on le constate habituellement dans les stéroïdes. Par contre la jonction des cycles *C* et *D* est *cis*, ce qui s'observe plus rarement (Karle, 1969).

Le cycle pentagonal *D*, adopte une conformation 'enveloppe'. En effet l'atome de carbone C(13) est situé à 0,62 Å du plan moyen des atomes C(14), C(15), C(16) et C(17), c'est-à-dire que ce dernier plan fait un angle de 141° avec celui des atomes C(13), C(14) et C(17).

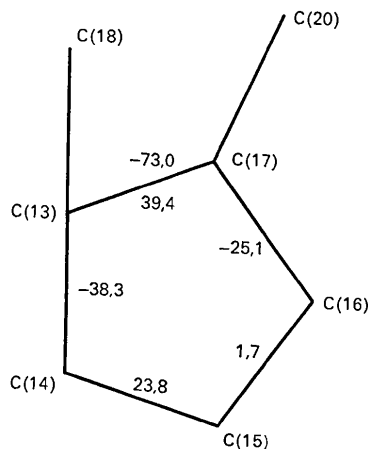


Fig. 4. Angles de torsion du cycle pentagonal.

Tableau 3. *Plans moyens*

(a) Equations des principaux plans moyens de la molécule. Les équations sont de la forme  $lX + mY + nZ = p$  où  $X, Y, Z$  sont exprimés en Å par rapport à un système d'axes parallèles à  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ .

Plan	Atomes	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>
<i>A</i>	C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(10)	0,6319	-0,7746	-0,0245	-6,8462
<i>B</i>	C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10)	-0,6499	0,7582	-0,0513	6,1964
<i>C</i>	C(8), C(9), C(11), C(12), C(13), C(14)	-0,6230	0,7770	-0,0904	6,0803
<i>D</i>	C(13), C(14), C(15), C(16), C(17)	-0,7297	-0,1684	-0,6627	-2,7651
<i>D2</i>	C(14), C(15), C(16), C(17)	-0,6649	-0,3513	-0,6592	3,8945
<i>A, B, C</i>	C(1) à C(14)	-0,6239	0,7806	-0,0378	6,3381

(b) Distance en Å, des différents atomes à ces plans. L'écart-type, portant sur le dernier chiffre, figure entre parenthèses.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>D2</i>	<i>A, B, C</i>
Br	0,416 (3)					-0,544 (3)
O	1,61 (2)					-1,72 (2)
C(1)	0,25 (2)					-0,22 (2)
C(2)	-0,23 (2)					0,17 (2)
C(3)	0,22 (2)					-0,32 (2)
C(4)	-0,22 (2)					0,16 (2)
C(5)	0,25 (2)	-0,26 (2)				-0,21 (2)
C(6)		0,24 (2)				0,24 (2)
C(7)		-0,22 (2)				-0,22 (2)
C(8)		0,21 (2)	0,22 (2)	-0,32 (2)	-0,61 (2)	0,25 (2)
C(9)		-0,24 (2)	-0,24 (2)			-0,16 (2)
C(10)	-0,28 (2)	0,27 (2)				0,36 (2)
C(11)			0,27 (2)			0,33 (2)
C(12)			-0,25 (2)	-1,80 (2)	-2,17 (2)	-0,26 (2)
C(13)			0,20 (2)	-0,26 (2)	-0,62 (2)	0,13 (2)
C(14)			-0,20 (2)	0,20 (2)	-0,007 (18)	-0,25 (2)
C(15)				-0,07 (2)	0,01 (2)	-1,76 (2)
C(16)				0,09 (3)	-0,01 (2)	
C(17)				0,21 (2)	0,007 (21)	-0,77 (2)
C(18)			1,74 (2)	0,40 (2)		1,66 (2)
C(19)	-1,84 (2)	1,82 (2)				1,92 (2)
C(20)				-0,42 (3)		-0,88 (8)

Cette conformation est confirmée par la valeur des angles de torsion des différentes liaisons de ce cycle. Ceux-ci, calculés selon le schéma de Morisaki (1968) apparaissent sur la Fig. 4.

Les deux groupes méthyle C(18) et C(20) sont en position relative *trans*, ce que l'angle de  $-73^\circ$  que font entre elles les liaisons C(13)-C(18) et C(17)-C(20) traduit nettement. Cette disposition *trans* évite tout effet stérique et s'avère fort intéressante pour expliquer le processus chimique mis en jeu dans la réaction (Monneret, Choay, Khuong-Huu & Goutarel, 1971).

L'empilement des molécules dans le cristal est représenté sur la Fig. 5 où sont projetées, selon l'axe *a*, les différentes molécules de la maille élémentaire.

La cohésion du cristal est assurée par des forces de van der Waals normales. Aucune distance particulièrement courte n'est à signaler.

Nous avons reporté sur la Figure les distances inférieures à 4 Å.

Les calculs ont été effectués au Centre de Calculs du C.N.R.S. (C.I.R.C.E) à Orsay, sur les ordinateurs IBM

360/75 et C.D.C. 3600, à l'aide des programmes suivants:

- pour le traitement des intensités: *PHOTO* (Riche et Lanier),
- pour les calculs de facteurs de structure et d'affinement: une modification de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962),
- Pour le calcul des distances, angles, plans moyens, la série de programmes NRC de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966),
- pour le tracé en perspective de la molécule: *ORTEP* (Johnson, 1965).

Nous remercions Messieurs Goutarel, Monneret et Khuong-Huu, de nous avoir proposé le sujet de cette étude.

### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed., p. 52.
- BLOW, D. M. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 168.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFLS, a Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COOPER, A. & NORTON, D. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 811.
- COOPER, A., NORTON, D. A. & HAUPTMAN, H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 814.
- GOPALAKRISHNA, E. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 935.
- GOPALAKRISHNA, E. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 639, 1601, 2473.
- HIGH, D. F. & KRAUT, J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 88.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, a Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Report ORNL-TM-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 434.
- MONNERET, C. (1968). Thèse Dr ès Sciences, Paris-Orsay.
- MONNERET, C., CHOAY, P., KHUONG-HUU, Q. & GOUTAREL, R. (1971). *Tetrahedron Letters*, No. 34, p. 3223.
- MORISAKI, M., NOZOI, S. & TAKA, Y. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1293.
- OHRT, J. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 312, 824.
- OHRT, J. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 41.
- PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746.
- SUTTON, L. E. (1965). *Interatomic Distances Supplement*. Special Publication No. 18. London: The Chemical Society.
- WEEKS, C. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 531.

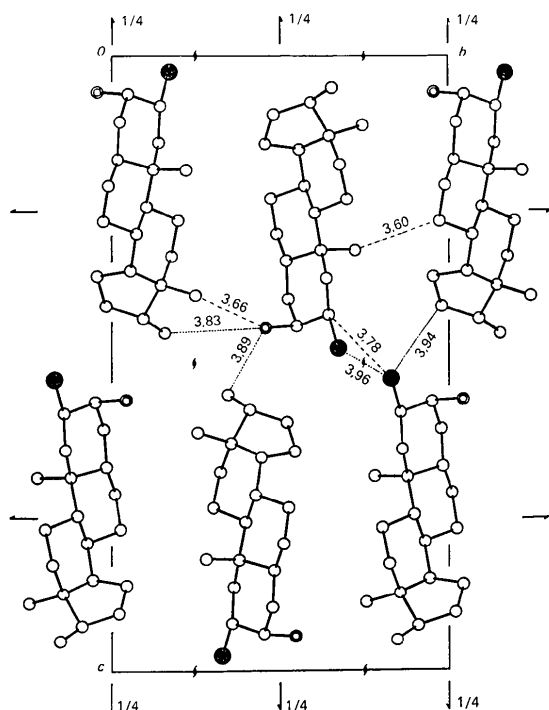


Fig. 5. Projection de la structure selon l'axe *a*. ----- Distances entre la molécule située à  $(x, y, z)$  et les 3 autres molécules de la maille élémentaire. - - - - - Distances entre la molécule située à  $(1+x, y, z)$  et les 3 autres molécules de la maille.