

La Structure Cristalline et Moléculaire de la Substance 'S' de Reichstein, $C_{21}H_{30}O_4$ (4-Pregnène-17 α ,21-diol-3,20-dione)

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

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

(Reçu le 21 septembre 1972, accepté le 10 octobre 1972)

The crystal and molecular structure of Reichstein's 'S' substance, $C_{21}H_{30}O_4$, has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The crystals are monoclinic, space group $P2_1$, with $a = 11.472$, $b = 7.536$, $c = 10.698$ Å; $\beta = 96.07^\circ$, $Z = 2$. The structure was solved by direct methods. The parameters were refined by a block-diagonal least-squares method. The hydrogen atoms were included in the refinement. The final R value is 0.061 for the 1453 reflections considered as observed. The different bond distances and angles are in good agreement with the expected values. Torsion angle C(16)–C(17)–C(20)–O(20) is equal to -32.4° , and O(20)–C(20)–C(21)–O(21), -12.1° . Cohesion of the crystal is due to the hydrogen bonds O(21)–H...O(3) (2.843 Å), O(17)–H...O(3) (3.074 Å) and to van der Waals interactions.

Introduction

Nous avons entrepris l'étude structurale du 4-pregnène-17 α ,21-diol-3,20-dione ($C_{21}H_{30}O_4$), également appelé substance S de Reichstein (Fig. 1), dans le cadre de nos recherches en vue de mettre en relation les structures moléculaires des stéroïdes et leur activité minéralocorticoïde.

La substance S a une activité faible, elle diffère de la désoxycorticostérone ($C_{21}H_{30}O_3$; Dideberg, Campsteyn & Dupont, 1973) dont l'activité est forte par l'introduction d'un OH en position 17 α et de la 17 α -hydroxyprogestérone ($C_{21}H_{30}O_3$; Declercq, Germain & Van Meerssche, 1972), dont l'activité est nulle, par le OH en position 21.

Données expérimentales

Les cristaux de substance S ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du produit dans l'acétone; ils sont incolores et ont la forme de plaquettes allongées suivant l'axe b de la maille, et perpendiculaires à l'axe c . Les données cristallographiques et physiques sont indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données physiques et cristallographiques

$C_{21}H_{30}O_4$
Monoclinique
$P2_1$
$a = 11,472$ (2) Å
$b = 7,536$ (2)
$c = 10,698$ (2)
$\beta = 96,07^\circ$
$Z = 2$
$V = 919,7$ Å ³
$\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418$ Å
$D_m = 1,267$ g. cm ⁻³ (flottaison)
$D_x = 1,243$ g. cm ⁻³
$F(000) = 376$
$\mu = 7,00$ cm ⁻¹
Masse moléculaire: 346,45

Les intensités de 1594 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre automatique Hilger et Watts à quatre cercles; parmi celles-ci, 1453 ont été considérées comme observées ($I > 2\sigma$). Les principales caractéristiques des mesures sont données dans le Tableau 2. Les valeurs des intensités des différents blocs de mesures ont été corrélées et remises à échelle, puis corrigées des facteurs de polarisation et de Lorentz; elles n'ont pas été corrigées de l'absorption.

Tableau 2. Caractéristiques des mesures

Diffractomètre à 4 cercles Hilger et Watts.
Compteur à scintillation.
Rayonnement: Cu $K\alpha$: $\lambda = 1,5418$ Å
Balayage $\omega/2\theta$:
$\theta \leq 35^\circ$ 60 pas; temps de mesure du fond continu: 12 sec
$35^\circ < \theta \leq 55^\circ$ 70 pas 14
$55^\circ < \theta \leq 70^\circ$ 100 pas 10
Temps de mesure d'un pas: 1 sec.

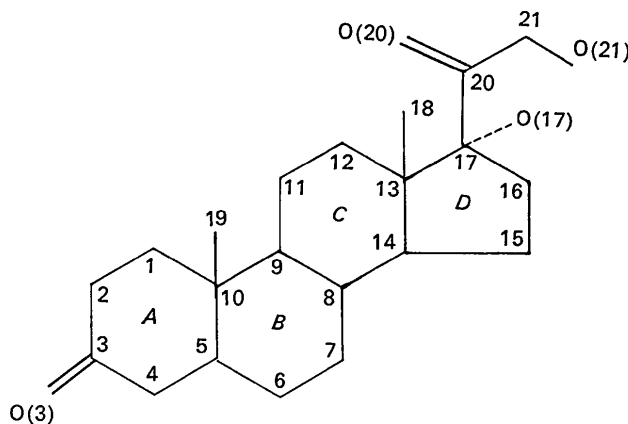


Fig. 1. La substance S de Reichstein, $C_{21}H_{30}O_4$.

LA STRUCTURE DE LA SUBSTANCE 'S' DE REICHSTEIN

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés (x 10^3) avec leurs phases. Les réflexions marquées d'une astérisque sont considérées comme inobservées (I > 2σ).

Table with multiple columns containing numerical data for observed and calculated structure factors, including phase information. The table is organized into several groups of columns, each representing different reflections. Asterisks indicate unobserved reflections.

Tableau 3 (suite)

Table of numerical data with multiple columns containing values and small codes (e.g., L, S, FF, AL, RM). The table is organized into a grid-like structure with rows and columns of data points.

Détermination et affinement de la structure

La structure a été déterminée par méthode directe en utilisant le programme MULTAN de Germain, Main & Woolfsom (1971). Les valeurs des phases de départ fixées par le programme pour l'affinement par la formule de la tangente étaient les suivantes: 202 dont la phase phi=180 est fixée par la relation Sigma 1; 308 (phi=360), 445 (phi=45) et 653 (phi=360) définissant l'origine, et 168 (phi=+45, +135), 161 (phi=+45, +135) et 19T (phi=+45, +135); l'énantiomorphisme était fixe par la réflexion 445. Le programme a fourni 64 solutions dont 14 différentes ayant une valeur du critère de confiance ABS FOM supérieure à 1,1. Parmi ces 14 solutions, la bonne solution était la seconde

dans l'ordre décroissant des valeurs du critère de confiance.

La synthèse de Fourier correspondante, calculée avec les 426 E_hkl les plus élevés a fourni les positions de tous les atomes non hydrogène. Le facteur de confiance R=(Sigma |F_o| - |F_c|)/(Sigma |F_o|) initial était égal à 0,26. Quelques cycles d'affinement de paramètres, y compris les facteurs de température isotrope, ont amené la valeur de R à 0,12. L'affinement a ensuite été poursuivi avec des facteurs de température anisotropes jusque R=0,10. Une synthèse de Fourier-différence a permis alors de fixer les positions des atomes H. L'ensemble des paramètres a été ensuite introduit dans l'affinement exceptés les facteurs de température des atomes H. Après quelques cycles, les positions des H ont été

Tableau 4. *Coordonnées et paramètres d'agitation thermique ($\times 10^4$) des atomes non hydrogène, avec leurs déviations standards*Le facteur d'agitation thermique est égal à $\exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)]$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
C(1)	637 (4)	612 (0)	2505 (5)	90 (4)	152 (9)	94 (5)	-14 (12)	8 (8)	-19 (11)
C(2)	-97 (6)	414 (9)	1252 (6)	120 (5)	212 (12)	104 (6)	-53 (15)	21 (9)	-40 (15)
C(3)	-981 (5)	1849 (9)	1014 (5)	82 (4)	252 (13)	78 (5)	43 (13)	12 (7)	-51 (13)
C(4)	-692 (4)	3576 (9)	1623 (5)	72 (4)	226 (12)	87 (5)	56 (14)	18 (7)	18 (12)
C(5)	323 (4)	3899 (7)	2309 (4)	82 (4)	146 (8)	70 (4)	39 (10)	36 (6)	9 (10)
C(6)	646 (5)	5780 (7)	2702 (6)	108 (5)	133 (9)	107 (6)	49 (12)	11 (9)	30 (12)
C(7)	1130 (5)	5923 (7)	4066 (5)	91 (4)	133 (8)	100 (6)	-8 (11)	14 (8)	58 (10)
C(8)	2105 (4)	4603 (6)	4444 (5)	72 (4)	99 (7)	92 (5)	-1 (9)	52 (7)	-7 (8)
C(9)	1640 (4)	2712 (6)	4117 (5)	63 (3)	100 (7)	85 (5)	8 (9)	26 (6)	-4 (8)
C(10)	1220 (4)	2458 (6)	2702 (4)	66 (3)	128 (8)	79 (5)	7 (10)	45 (7)	-12 (9)
C(11)	2495 (4)	1243 (6)	4625 (5)	92 (4)	101 (7)	105 (5)	-4 (11)	-3 (8)	18 (9)
C(12)	2964 (4)	1495 (6)	6040 (5)	81 (4)	99 (7)	102 (5)	0 (10)	10 (7)	2 (9)
C(13)	3482 (3)	3344 (6)	6257 (4)	58 (3)	122 (7)	76 (4)	1 (10)	22 (6)	-11 (8)
C(14)	2529 (4)	4720 (6)	5824 (5)	66 (3)	102 (7)	88 (5)	0 (9)	41 (6)	-9 (8)
C(15)	3031 (4)	6498 (6)	6342 (5)	91 (4)	106 (7)	96 (5)	-49 (10)	38 (8)	-26 (9)
C(16)	3865 (5)	5988 (7)	7521 (5)	91 (4)	150 (9)	97 (5)	-18 (12)	21 (8)	-41 (11)
C(17)	3790 (4)	3953 (7)	7648 (4)	66 (3)	140 (8)	84 (5)	2 (10)	29 (7)	-21 (9)
C(18)	4568 (4)	3549 (8)	5534 (5)	70 (4)	199 (11)	106 (6)	-2 (14)	62 (8)	2 (12)
C(19)	2232 (4)	2614 (8)	1849 (5)	83 (4)	237 (12)	80 (5)	3 (13)	61 (7)	11 (12)
C(20)	4889 (4)	3090 (8)	8286 (5)	75 (4)	196 (10)	94 (5)	-44 (13)	-3 (7)	-44 (11)
C(21)	4761 (5)	1408 (9)	9049 (6)	90 (4)	207 (12)	112 (7)	36 (15)	-11 (9)	22 (13)
O(3)	-1881 (4)	1656 (9)	314 (4)	92 (3)	378 (14)	141 (5)	14 (14)	-44 (7)	-73 (13)
O(17)	2827 (3)	3456 (5)	8323 (3)	80 (3)	190 (7)	86 (3)	24 (8)	47 (5)	0 (8)
O(20)	5866 (3)	3649 (7)	8201 (4)	73 (3)	297 (11)	171 (6)	34 (14)	-23 (6)	-69 (10)
O(21)	5833 (3)	547 (7)	9341 (4)	100 (3)	235 (9)	143 (5)	26 (12)	-23 (7)	59 (10)

gardées fixes; l'affinement étant poursuivi avec les autres paramètres. La valeur finale de *R* est égale à 0,061.

L'ensemble des calculs a été effectué sur les ordinateurs 360/65 et 360/50 couplés du Centre de Calcul

Tableau 5. *Coordonnées des atomes d'hydrogène avec leurs déviations standards ($\times 10^3$)*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(1A)	23 (6)	34 (12)	333 (7)
H(1B)	121 (6)	-32 (11)	258 (7)
H(2A)	-38 (7)	-97 (14)	142 (8)
H(2B)	30 (6)	40 (12)	57 (6)
H(4)	-126 (6)	457 (12)	136 (7)
H(6A)	-10 (6)	652 (12)	247 (7)
H(6B)	111 (8)	646 (15)	216 (9)
H(7A)	32 (6)	609 (11)	436 (7)
H(7B)	104 (6)	719 (11)	424 (7)
H(8)	260 (9)	455 (18)	385 (10)
H(9)	81 (6)	245 (11)	468 (7)
H(11A)	200 (6)	-9 (11)	442 (6)
H(11B)	308 (6)	117 (11)	395 (7)
H(12A)	233 (6)	137 (11)	669 (7)
H(12B)	344 (6)	56 (12)	626 (7)
H(14)	198 (6)	438 (11)	653 (7)
H(15A)	250 (6)	731 (11)	677 (7)
H(15B)	354 (6)	714 (11)	560 (7)
H(16A)	362 (7)	645 (13)	843 (7)
H(16B)	454 (10)	664 (21)	700 (11)
H(18A)	457 (6)	342 (12)	468 (7)
H(18B)	501 (6)	447 (12)	563 (6)
H(18C)	516 (7)	278 (13)	588 (8)
H(19A)	198 (6)	250 (11)	93 (7)
H(19B)	286 (6)	361 (12)	221 (6)
H(19C)	276 (6)	151 (12)	201 (7)
H(21A)	421 (6)	77 (12)	874 (7)
H(21B)	430 (14)	196 (26)	956 (16)
H(017)	286 (8)	362 (16)	921 (9)
H(021)	644 (6)	145 (11)	944 (7)

Tableau 6. *Longueurs des liaisons intramoléculaires (< 2 Å) avec leurs déviations standards*Les valeurs d_{cor} sont corrigées de l'agitation thermique

	<i>d</i> (Å)	d_{cor} (Å)		<i>d</i> (Å)
C(1)—C(2)	1,513 (8)	1,515	C(1)—H(1A)	1,06 (7)
C(1)—C(10)	1,549 (5)	1,554	C(1)—H(1B)	0,96 (8)
C(2)—C(3)	1,485 (9)	1,492	C(2)—H(2A)	1,11 (10)
C(3)—C(4)	1,478 (9)	1,482	C(2)—H(2B)	0,90 (7)
C(4)—C(5)	1,331 (7)	1,338	C(4)—H(4)	1,01 (8)
C(5)—C(6)	1,513 (8)	1,519	C(6)—H(6A)	1,03 (8)
C(5)—C(10)	1,524 (7)	1,530	C(6)—H(6B)	0,97 (10)
C(6)—C(7)	1,510 (8)	1,511	C(7)—H(7A)	1,02 (7)
C(7)—C(8)	1,520 (7)	1,525	C(7)—H(7B)	0,98 (8)
C(8)—C(9)	1,549 (6)	1,554	C(8)—H(8)	0,89 (10)
C(8)—C(14)	1,508 (7)	1,509	C(9)—H(9)	1,19 (7)
C(9)—C(10)	1,551 (7)	1,553	C(11)—H(11A)	1,16 (8)
C(9)—C(11)	1,539 (7)	1,546	C(11)—H(11B)	1,04 (7)
C(10)—C(19)	1,555 (7)	1,562	C(12)—H(12A)	1,06 (7)
C(11)—C(12)	1,563 (8)	1,566	C(12)—H(12B)	0,91 (8)
C(12)—C(13)	1,523 (7)	1,529	C(14)—H(14)	1,06 (7)
C(13)—C(14)	1,542 (6)	1,548	C(15)—H(15A)	1,01 (8)
C(13)—C(17)	1,561 (7)	1,564	C(15)—H(15B)	1,14 (7)
C(13)—C(18)	1,542 (6)	1,549	C(16)—H(16A)	1,09 (8)
C(14)—C(15)	1,539 (7)	1,543	C(16)—H(16B)	1,11 (12)
C(15)—C(16)	1,549 (7)	1,551	C(18)—H(18A)	0,92 (7)
C(16)—C(17)	1,543 (7)	1,550	C(18)—H(18B)	0,86 (8)
C(17)—C(20)	1,515 (7)	1,520	C(18)—H(18C)	0,94 (9)
C(20)—C(21)	1,524 (7)	1,530	C(19)—H(19A)	1,00 (7)
			C(19)—H(19B)	1,08 (8)
C(3)—O(3)	1,218 (7)	1,220	C(19)—H(19C)	1,03 (8)
C(17)—O(17)	1,433 (6)	1,438	C(21)—H(21A)	0,84 (8)
C(20)—O(20)	1,210 (6)	1,214	C(21)—H(21B)	0,90 (17)
C(21)—O(21)	1,396 (7)	1,401	O(17)—H(017)	0,95 (9)
			O(21)—H(021)	0,97 (8)

de l'Université de Liège, au moyen des programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Les affinements ont été effectués en utilisant l'approximation des blocs

Tableau 7. Angles des liaisons intramoléculaires avec leurs déviations standards

C(2)—C(1)—C(10)	113,6 (4) ^o	C(10)—C(1)—H(1B)	112 (5) ^o
C(1)—C(2)—C(3)	112,7 (5)	H(1A)—C(1)—H(1B)	98 (6)
C(2)—C(3)—C(4)	116,6 (5)	C(1)—C(2)—H(2A)	96 (5)
C(2)—C(3)—O(3)	122,5 (6)	C(1)—C(2)—H(2B)	116 (5)
C(4)—C(3)—O(3)	120,8 (6)	C(3)—C(2)—H(2A)	120 (5)
C(3)—C(4)—C(5)	123,1 (5)	C(3)—C(2)—H(2B)	105 (5)
C(4)—C(5)—C(6)	119,8 (5)	H(2A)—C(2)—H(2B)	108 (7)
C(4)—C(5)—C(10)	123,2 (5)	C(3)—C(4)—H(4)	115 (4)
C(6)—C(5)—C(10)	116,9 (4)	C(5)—C(4)—H(4)	121 (4)
C(5)—C(6)—C(7)	112,9 (5)	C(5)—C(6)—H(6A)	106 (4)
C(6)—C(7)—C(8)	113,2 (4)	C(5)—C(6)—H(6B)	118 (6)
C(7)—C(8)—C(9)	108,4 (4)	C(7)—C(6)—H(6A)	114 (4)
C(7)—C(8)—C(14)	112,0 (4)	C(7)—C(6)—H(6B)	112 (6)
C(9)—C(8)—C(14)	110,0 (4)	C(6A)—C(6)—C(6B)	93 (7)
C(8)—C(9)—C(10)	113,4 (4)	C(6)—C(7)—H(7A)	93 (4)
C(8)—C(9)—C(11)	113,0 (4)	C(6)—C(7)—H(7B)	102 (5)
C(10)—C(9)—C(11)	112,1 (4)	H(7A)—C(7)—H(7B)	73 (6)
C(1)—C(10)—C(5)	109,5 (4)	C(8)—C(7)—H(7A)	132 (4)
C(1)—C(10)—C(19)	109,1 (4)	C(8)—C(7)—H(7B)	133 (5)
C(5)—C(10)—C(9)	108,2 (4)	C(7)—C(8)—H(8)	110 (7)
C(5)—C(10)—C(19)	108,0 (4)	C(9)—C(8)—H(8)	92 (7)
C(9)—C(10)—C(19)	112,9 (4)	C(14)—C(8)—H(8)	122 (7)
C(9)—C(11)—C(12)	113,3 (4)	C(8)—C(9)—H(9)	108 (4)
C(11)—C(12)—C(13)	110,4 (4)	C(10)—C(9)—H(9)	94 (4)
C(12)—C(13)—C(14)	108,4 (4)	C(11)—C(9)—H(9)	103 (4)
C(12)—C(13)—C(17)	117,4 (4)	C(9)—C(11)—H(11A)	106 (4)
C(12)—C(13)—C(18)	109,8 (4)	C(9)—C(11)—H(11B)	103 (4)
C(14)—C(13)—C(17)	99,8 (4)	C(12)—C(11)—H(11A)	113 (4)
C(14)—C(13)—C(18)	111,5 (4)	C(12)—C(11)—H(11B)	120 (4)
C(17)—C(13)—C(18)	109,5 (4)	H(11A)—C(11)—H(11B)	100 (5)
C(8)—C(14)—C(13)	113,5 (4)	C(11)—C(12)—H(12A)	116 (4)
C(8)—C(14)—C(15)	118,2 (4)	C(11)—C(12)—H(12B)	107 (5)
C(13)—C(14)—C(15)	104,5 (4)	C(13)—C(12)—H(12A)	105 (4)
C(14)—C(15)—C(16)	104,6 (4)	C(13)—C(12)—H(12B)	117 (5)
C(15)—C(16)—C(17)	106,4 (4)	H(12A)—C(12)—H(12B)	102 (6)
C(13)—C(17)—C(16)	102,6 (4)	C(8)—C(14)—H(14)	122 (4)
C(13)—C(17)—C(20)	113,4 (4)	C(13)—C(14)—H(14)	94 (4)
C(13)—C(17)—O(17)	107,1 (4)	C(15)—C(14)—H(14)	101 (4)
C(16)—C(17)—C(20)	114,5 (4)	C(14)—C(15)—H(15A)	118 (4)
C(16)—C(17)—O(17)	110,9 (4)	C(14)—C(15)—H(15B)	109 (4)
C(20)—C(17)—O(17)	108,1 (4)	C(16)—C(15)—H(15A)	98 (4)
C(17)—C(20)—C(21)	118,4 (5)	C(16)—C(15)—H(15B)	111 (4)
C(17)—C(20)—O(20)	123,4 (5)	H(15A)—C(15)—H(15B)	116 (6)
C(21)—C(20)—O(20)	118,2 (5)	C(15)—C(16)—H(16A)	117 (5)
C(20)—C(21)—O(21)	111,9 (5)	C(15)—C(16)—H(16B)	83 (7)
C(2)—C(1)—H(1A)	118 (4) ^o	C(17)—C(16)—H(16A)	103 (5)
C(2)—C(1)—H(1B)	108 (5)	C(17)—C(16)—H(16B)	122 (7)
C(10)—C(1)—H(1A)	106 (4)	H(16A)—C(16)—H(16B)	124 (8)
		C(13)—C(18)—H(18A)	125 (5)

Tableau 7 (suite)

C(13)—C(18)—H(18B)	121 (5) ^o
C(13)—C(18)—H(18C)	109 (5)
H(18A)—C(18)—H(18B)	98 (7)
H(18A)—C(18)—H(18C)	104 (7)
H(18B)—C(18)—H(18C)	93 (7)
C(10)—C(19)—H(19A)	115 (4)
C(10)—C(19)—H(19B)	110 (4)
C(10)—C(19)—H(19C)	107 (4)
H(19A)—C(19)—H(19B)	121 (6)
H(19A)—C(19)—H(19C)	101 (6)
H(19B)—C(19)—H(19C)	99 (6)
C(20)—C(21)—H(21A)	112 (5)
C(20)—C(21)—H(21B)	92 (11)
O(21)—C(21)—H(21A)	116 (5)
O(21)—C(21)—H(21B)	130 (11)
H(21A)—C(21)—H(21B)	92 (12)
C(17)—O(17)—H(017)	121 (6)
C(21)—O(21)—H(021)	108 (4)

diagonaux (3×3 , 6×6). La fonction à minimiser $\sum w(F_o - F_c)^2$ était pondérée suivant le schéma de Cruickshank (1961): $w = (a + |F_o| + cF_o^2)^{-1}$, avec $a = 2F_{o\min}$ et $c = 2/F_{o\max}$. Les facteurs de diffusion utilisés dans les calculs des facteurs de structure sont ceux proposés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

Les valeurs finales des facteurs de structures calculés et observés sont reprises dans le Tableau 3.

Description de la structure et analyse du mouvement thermique des atomes

Les coordonnées et les paramètres d'agitation thermique des atomes sont donnés dans les Tableaux 4 et 5. Les valeurs des longueurs et des angles des liaisons intramoléculaires sont reprises dans les Tableaux 6 et

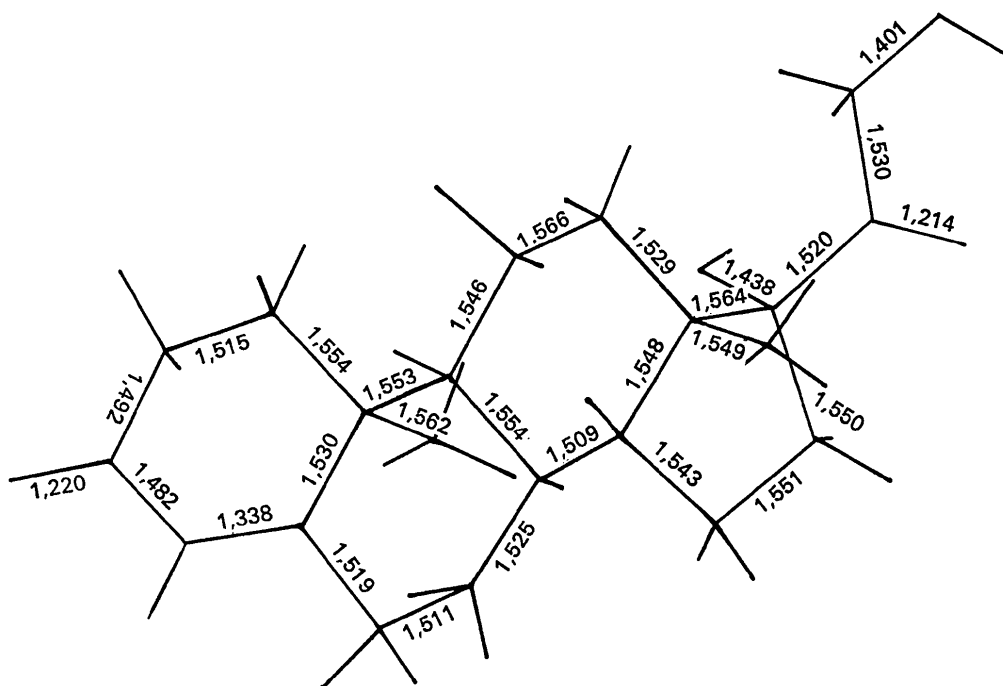


Fig. 2. Longueurs des liaisons intramoléculaires. Les valeurs indiquées pour C-C et C-O sont corrigées de l'agitation thermique à partir du tenseur de libration du corps rigide C(1)-C(19).

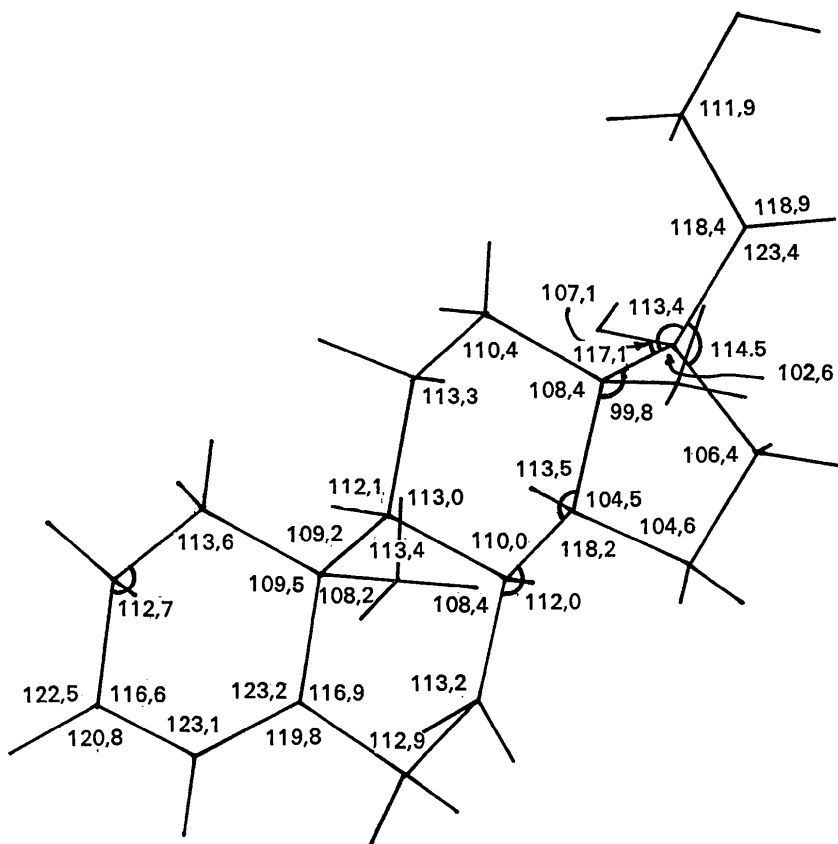


Fig. 3. Angles des liaisons intramoléculaires.

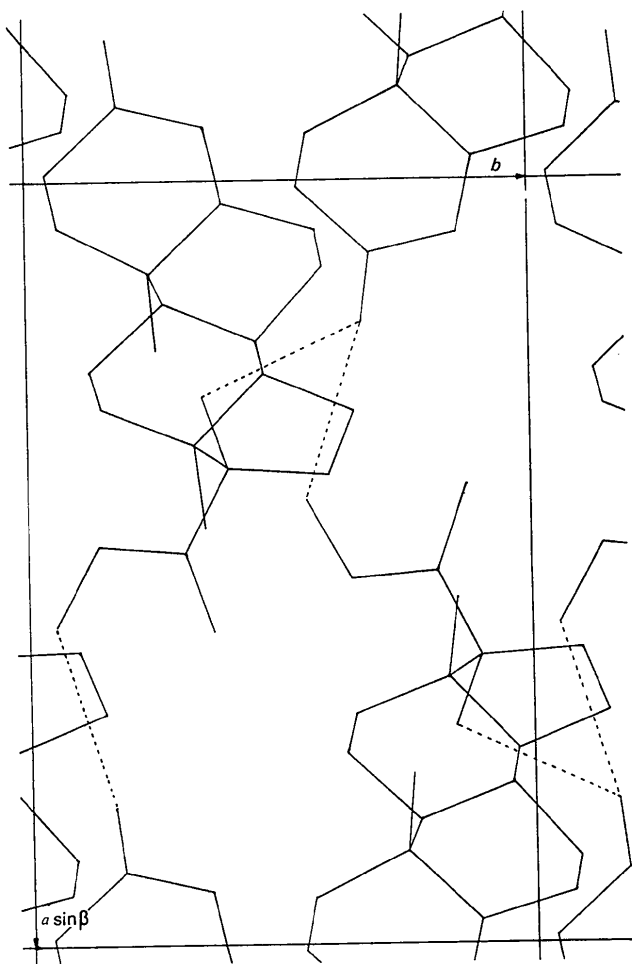
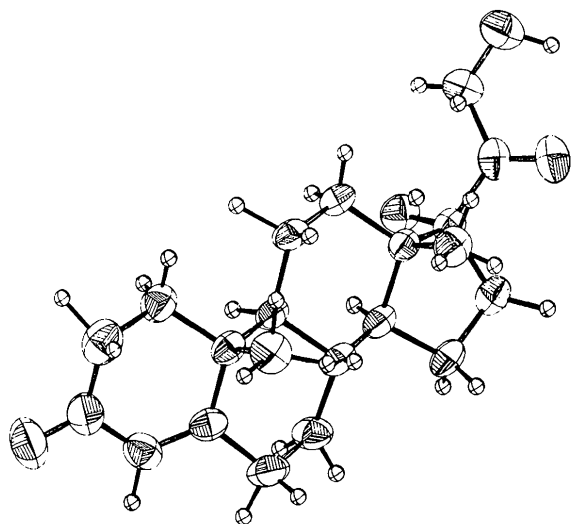


Fig. 4. Projection (001) de la structure.

Fig. 5. Vue en perspective de la molécule le long de l'axe c après rotation de 30° autour de a et de 195° autour de b . Les atomes, exceptés les H, sont représentés par leurs ellipsoïdes de vibration thermique à 50% de probabilité.

7 et sur les Figs. 2 et 3. La Fig. 4 montre la projection (001) de la structure. La Fig. 5 est une vue en perspective de la molécule, le long de l'axe c^* , après rotation de 30° autour de a et de 195° autour de b . Les atomes, exceptés les H, sont représentés par leurs ellipsoïdes de vibration thermique à 50% de probabilité (Johnson, 1965).

La description du mouvement de la molécule considérée comme un corps rigide a été réalisée au moyen

Tableau 8. Composantes des tenseurs T , L , et S du corps rigide ($\times 10^4$) rapportés à un système d'axes cartésiens, dont l'origine coïncide avec l'origine de la maille et les axes avec a , b et c^*

Ont été inclus dans le calcul du corps rigide tous les atomes non hydrogène sauf C(20), C(21), O(3), O(17), O(20) et O(21). Les déviations standards ($\times 10^4$) sont données entre parenthèses.

$T(\text{Å}^2)$	871 (31)	-53 (26)	-48 (21)
		816 (31)	-191 (22)
			588 (19)
$L(\text{rad}^2)$	32 (2)	9 (1)	28 (2)
		9 (2)	8 (1)
			60 (4)
$S(\text{Å} \cdot \text{rad})$	37 (12)	111 (8)	-68 (6)
	-29 (6)	33 (10)	-17 (4)
	119 (9)	21 (7)	-70 (33)

Tableau 9. Différences (Å^2) entre le U_{ij} dérivés des B_{ij} et ceux calculés à partir du corps rigide C(1)–C(19)

Les atomes sont numérotés dans le même ordre que dans le Tableau 4.

$$\sigma(U) = \left[\frac{\sum (U_{ij})^2}{n-s} \right]^{1/2} = 0,0030 \text{ Å}^2.$$

1	-0,0063	0,0018	-0,0004	0,0016	0,0000	0,0001
2	0,0057	0,0021	0,0054	0,0021	0,0042	-0,0048
3	-0,0038	-0,0003	-0,0017	-0,0010	-0,0018	0,0045
4	-0,0045	0,0010	0,0019	0,0014	-0,0016	0,0035
5	0,0036	-0,0035	-0,0065	-0,0004	0,0015	0,0009
6	0,0039	-0,0021	0,0026	-0,0007	-0,0005	-0,0004
7	-0,0016	0,0049	-0,0017	0,0025	-0,0019	-0,0039
8	0,0016	0,0004	0,0049	-0,0018	0,0018	-0,0033
9	-0,0003	-0,0007	0,0033	-0,0011	-0,0043	-0,0006
10	-0,0046	-0,0019	-0,0005	-0,0027	0,0016	0,0011
11	0,0067	0,0003	0,0028	-0,0007	-0,0045	0,0008
12	-0,0019	-0,0015	0,0012	0,0015	0,0024	-0,0047
13	-0,0020	0,0022	-0,0063	-0,0011	-0,0032	-0,0012
14	-0,0007	-0,0003	0,0021	-0,0022	-0,0010	0,0002
15	-0,0058	-0,0010	-0,0054	-0,0024	0,0038	-0,0056
16	0,0038	0,0013	-0,0009	0,0004	-0,0036	0,0021
17	-0,0009	-0,0027	-0,0019	0,0029	-0,0004	-0,0008
18	0,0046	-0,0005	0,0041	0,0001	0,0052	0,0038
19	0,0023	0,0005	-0,0030	0,0015	0,0021	0,0083
20	0,0006	-0,0001	-0,0054	-0,0021	-0,0014	-0,0131
21	-0,0175	-0,0045	-0,0072	0,0154	0,0143	-0,0097
23	0,0009	0,0106	0,0319	0,0011	-0,0184	-0,0033
24	0,0025	-0,0103	0,0027	0,0152	0,0053	0,0012
24	0,0042	0,0092	0,0327	-0,0100	-0,0129	0,0077
25	-0,0329	-0,0125	-0,0143	0,0064	0,0291	-0,0103

Tableau 10. Axes principaux du tenseur L

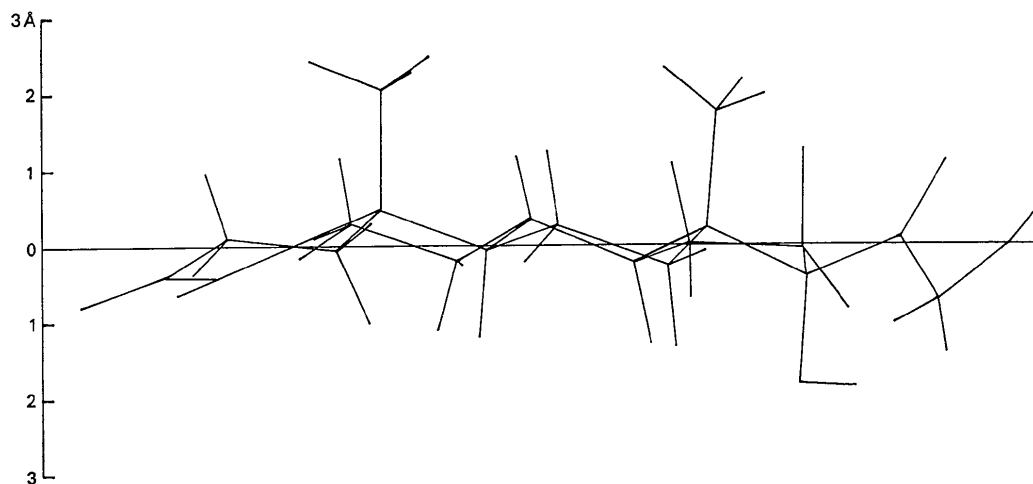
$\alpha_2(^{\circ})^2$	$\sqrt{\alpha_2}(^{\circ})$	$\cos \theta_{1x}$	$\cos \theta_{1y}$	$\cos \theta_{1z}$
25,9	5,1	-0,5275	-0,1609	-0,8342
5,4	2,3	-0,7523	-0,3677	0,5467
1,8	1,3	-0,3947	0,9159	0,0730

dans les Tableaux 11, 12, et 13. La Fig. 6 montre la projection de la molécule parallèlement à l'intersection du plan (a, c^*) et du plan moyen C(1)–C(17). On remarque que l'angle entre les plans C et D est particulièrement petit ($0,7^\circ$). Le cycle A est relativement

peu incliné par rapport au plan moyen C(1)–C(17). Les angles de torsion du stéroïde sont donnés dans le Tableau 14. La conformation du cycle A est assez différente de celle de la désoxycorticostérone ($C_{21}H_{30}O_3$; Dideberg, Campsteyn & Dupont, 1973) où l'on a re-

Tableau 14. Angles de torsion

Cycle A		Cycle B		Cycle C		Cycle D	
C(1)–C(2)	–53,0°	C(5)–C(6)	–46,9°	C(8)–C(9)	–49,2°	C(13)–C(14)	44,5°
C(2)–C(3)	27,9	C(6)–C(7)	50,1	C(9)–C(11)	48,5	C(14)–C(15)	–27,3
C(3)–C(4)	3,0	C(7)–C(8)	–55,6	C(11)–C(12)	–53,1	C(15)–C(16)	–1,1
C(4)–C(5)	–9,4	C(8)–C(9)	59,0	C(12)–C(13)	57,4	C(16)–C(17)	28,5
C(5)–C(10)	–15,2	C(9)–C(10)	–54,1	C(13)–C(14)	–61,9	C(13)–C(17)	–44,3
C(1)–C(10)	45,6	C(5)–C(10)	47,8	C(8)–C(14)	56,8		
Jonctions des cycles				Méthyles			
C(9)–C(8)–C(14)–C(15)	179,8°	C(11)–C(12)–C(13)–C(18)	–64,7°				
C(7)–C(8)–C(9)–C(11)	–172,0	C(8)–C(14)–C(13)–C(18)	59,1				
C(14)–C(8)–C(9)–C(10)	–178,2	C(15)–C(14)–C(13)–C(18)	–71,2				
C(11)–C(9)–C(10)–C(1)	57,4	C(16)–C(17)–C(13)–C(18)	72,8				
C(11)–C(9)–C(10)–C(5)	176,4	C(2)–C(1)–C(10)–C(19)	–72,3				
C(1)–C(10)–C(9)–C(8)	–173,2	C(4)–C(5)–C(10)–C(19)	103,4				
C(2)–C(1)–C(10)–C(9)	163,9°	C(6)–C(5)–C(10)–C(19)	–74,8				
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	168,8	C(8)–C(9)–C(10)–C(19)	65,3				
C(4)–C(5)–C(10)–C(9)	–134,0	C(11)–C(9)–C(10)–C(19)	–64,1				
C(6)–C(5)–C(10)–C(1)	166,6						
C(6)–C(7)–C(8)–C(14)	–177,2						
C(7)–C(8)–C(14)–C(13)	177,5						
C(7)–C(8)–C(14)–C(15)	–59,5						
C(12)–C(11)–C(9)–C(10)	178,2°						
C(11)–C(12)–C(13)–C(17)	169,4						
C(12)–C(13)–C(14)–C(15)	167,8						
C(17)–C(13)–C(14)–C(8)	174,8						
C(12)–C(13)–C(17)–C(16)	–161,2						
C(8)–C(14)–C(15)–C(16)	–154,8						
Oxygène				Chaîne latérale			
C(1)–C(2)–C(3)–O(3)	–154,9°	C(12)–C(13)–C(17)–C(20)	74,8°				
C(5)–C(4)–C(3)–O(3)	–174,2	C(14)–C(13)–C(17)–C(20)	–168,4				
C(12)–C(13)–C(17)–O(17)	–44,4	C(18)–C(13)–C(17)–C(20)	–51,2				
C(14)–C(13)–C(17)–O(17)	72,4	C(15)–C(16)–C(17)–C(20)	151,7				
C(18)–C(13)–C(17)–O(17)	–170,4	C(13)–C(17)–C(20)–C(21)	–93,7				
C(15)–C(16)–C(17)–O(17)	–85,6	C(16)–C(17)–C(20)–C(21)	149,0				
		C(13)–C(17)–C(20)–O(20)	84,8				
		C(16)–C(17)–C(20)–O(20)	–32,4				
		O(17)–C(17)–C(20)–O(20)	–156,6				
		O(17)–C(17)–C(20)–C(21)	24,8				
		C(17)–C(20)–C(21)–O(21)	166,5				
		O(20)–C(20)–C(21)–O(21)	–12,1				

Fig. 6. Projection de la molécule parallèlement à l'intersection du plan (a, c^*) et du plan moyen C(1)–C(17).

tiré l'OH en position 17; ainsi que de celle de 17 α -hydroxyprogestérone (C₂₁H₃₀O₃: Declercq, Germain & Van Meerssche, 1972) où manque le OH en position 21; elle est plus proche, par contre, de la conformation du cycle A de la progestérone (C₂₁H₃₀O₂: Campsteyn, Dideberg & Dupont, 1972) qui n'a pas de fonction OH. Le cycle D est lui aussi fort différent des cycles analogues dans les trois composés ci-dessus; il a la conformation caractéristique de l'enveloppe β comme le montre le calcul des paramètres d'Altona, Geise & Romers (1968): $\Delta = -37,7^\circ$, $\varphi_m = 47,0^\circ$.

La conformation de la chaîne latérale est décrite par la Fig. 7. En particulier les angles des torsion C(16)–C(17)–C(20)–O(20) et O(20)–C(20)–C(21)–O(21) sont respectivement égaux à $-32,4^\circ$ et $-12,1^\circ$.

Le calcul des distances intermoléculaires (Tableau 15) montre la présence de deux liaisons hydrogènes O(21)–H...O(3): 2,843 Å et O(17)–H...O(3): 3,074 Å. La cohésion du cristal est en outre assurée par contacts de van der Waals.

Les auteurs remercient MM les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail, ainsi que M. Vermeire pour la préparation et la sélection des échantillons cristallins.

Tableau 15. Distances intermoléculaires (< 4 Å) et leurs déviations standards

Notations des positions: C(2)–O(17) 2/0 $\bar{1}$ 1 signifie que C(2) se trouve dans la position équivalente 1 et O(17) dans la position équivalente 2 translátée de $-b$ et $+c$. Les positions équivalentes sont: 1: x, y, z ; 2: $-x, \frac{1}{2}+y, -z$.

C(1)–C(6)	1/0 $\bar{1}$ 0	3,647 (6) Å
C(1)–C(7)	1/0 $\bar{1}$ 0	3,923 (6)
C(2)–C(6)	1/0 $\bar{1}$ 0	3,879 (9)
C(2)–O(17)	2/0 $\bar{1}$ 1	3,534 (7)
C(2)–C(3)	2/0 $\bar{1}$ 0	3,907 (9)
C(2)–C(4)	2/0 $\bar{1}$ 0	3,576 (8)
C(2)–C(5)	2/0 $\bar{1}$ 0	3,960 (8)
C(2)–C(6)	1/0 $\bar{1}$ 0	3,880 (9)
C(3)–C(15)	2/0 $\bar{1}$ 1	3,875 (7)
C(3)–C(16)	2/0 $\bar{1}$ 1	3,863 (8)
C(3)–O(17)	2/0 $\bar{1}$ 1	3,441 (7)
C(4)–C(15)	2/0 $\bar{1}$ 1	3,953 (7)
C(6)–O(3)	2/000	3,718 (8)
C(11)–C(18)	2/1 $\bar{1}$ 1	3,953 (7)
C(12)–C(15)	1/0 $\bar{1}$ 0	3,780 (7)
C(15)–C(18)	2/101	3,896 (7)
C(15)–O(3)	2/001	3,943 (7)
C(17)–O(21)	2/102	3,423 (7)
C(17)–O(3)	2/001	3,836 (7)
C(19)–O(17)	1/00 $\bar{1}$	3,955 (6)
C(19)–O(20)	2/1 $\bar{1}$ 1	3,704 (8)
C(19)–O(3)	2/000	3,821 (8)
C(19)–O(21)	2/101	3,469 (7)
C(20)–C(21)	2/102	3,781 (8)
C(20)–O(21)	2/102	3,318 (7)
C(21)–O(3)	1/101	3,951 (7)
C(21)–O(20)	2/1 $\bar{1}$ 1	3,734 (8)
C(21)–O(21)	2/101	3,662 (8)
O(3)–O(20)	1/ $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	3,580 (7)
O(3)–O(21)	1/ $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	2,843 (6)
O(3)–O(17)	2/0 $\bar{1}$ 1	3,074 (7)
O(17)–O(21)	2/101	3,207 (6)
O(20)–O(21)	2/101	3,721 (6)

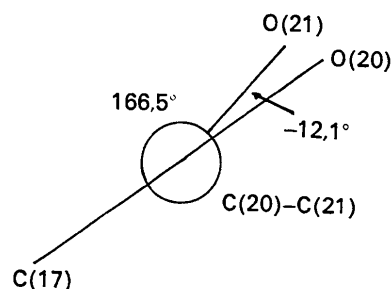
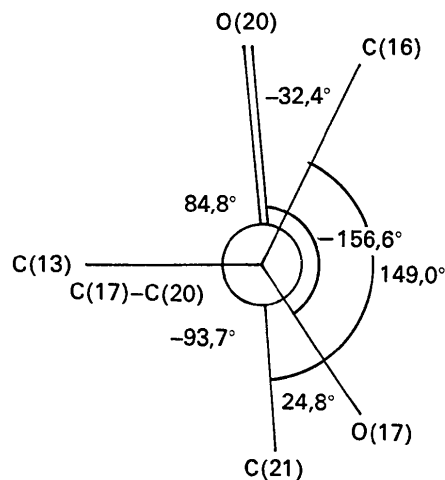


Fig. 7. Angles de torsion de la chaîne latérale.

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**, 13–32.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFFE*, ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CAMPSTEYN, H., DIDEBERG, O. & DUPONT, L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3032–3042.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Edited by PEPINSKY, R., ROBERTSON, J. M. and SPEAKMAN, J. C. Oxford: Pergamon Press.
- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 9–11.
- DIDEBERG, O., CAMPSTEYN, H. & DUPONT, L. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 103–112.
- GERMAIN, G., MAIN, P. et WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- 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**, 63–76.