

Table 6. *Root-mean-square amplitudes of vibration along the principal axes*

	$(\bar{u}^2)^{1/2}$ (Å)				Direction cosines are with respect to an orthogonal axis system: $x \perp b$ , $y \parallel b$ , $z \parallel c$				$(\bar{u}^2)^{1/2}$			
	cosines		cosines		cosines		cosines		cosines		cosines	
Cs	0.30	0	0	1	0.23	1	0	0	0.23	0	1	0
Cu	0.21	0	0	1	0.25	1	0	0	0.25	0	1	0
Cl	0.35	0.17	0.29	0.94	0.23	0.87	-0.50	0	0.25	0.47	0.82	-0.33

opinion clearly be ascribed to the Cu<sup>2+</sup> and Cr<sup>2+</sup> ions: both have an orbitally degenerate ground state and can be Jahn-Teller active.

Having seen the close resemblance in behaviour between CsCuCl<sub>3</sub> and CsCrCl<sub>3</sub> and CsCrBr<sub>3</sub> one might wonder if the latter two compounds exhibit a phase transition to a structure with space group *P*6<sub>1</sub>22 (room-temperature space group of CsCuCl<sub>3</sub>) at a temperature below 293°K. As far as we know no such behaviour has been reported in the literature.

At present we are preparing a publication on the connexion between the low-temperature structure of CsCuCl<sub>3</sub> and the structure with space group *P*6<sub>3</sub>/*mmc*. Natarajan & Prakash (1971) state in an article on phase transitions in ABX<sub>3</sub> type halides that the structure of CsCuCl<sub>3</sub> changes from hexagonal to cubic at the transition point. Our calculations, as reported here, prove this statement wrong.

We thank Mrs J. C. M. Tindemans-van Eyndhoven for assistance in the experimental part of the investigation. The investigations were supported in part by the Netherlands Foundation for Chemical Research

(S.O.N.) with financial aid from the Netherlands Organization for the Advancement of Pure Research (Z.W.O.).

### References

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.  
*International Tables for X-ray Crystallography*. (1952). Vol. I, pp. 293, 297, 304, Birmingham: Kynoch Press.  
 KROESE, C. J., TINDEMANS-VAN EYNDHOVEN, J. C. M. & MAASKANT, W. J. A. (1971). *Solid State Commun.* **9**, 1707–1709.  
 LI, T. & STUCKY, G. D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1529–1532.  
 MCPHERSON, G. L., KISTENMACHER, T. J., FOLKERS, J. B. & STUCKY, G. D. (1972). *J. Chem. Phys.* **57**, 3771–3780.  
 MCPHERSON, G. L., KISTENMACHER, T. J. & STUCKY, G. D. (1970). *J. Chem. Phys.* **52**, 815–824.  
 NATARAJAN, M. & PRAKASH, B. (1971). *Phys. Stat. Sol. (a)*, **4**, K167–K172.  
 SCHLUETER, A. W., JACOBSON, R. A. & RUNDLE, R. E. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 277–280.  
 TISHCHENKO, G. N. (1955). *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR*, **11**, 93–96.

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 1056

## Structure Cristalline et Moléculaire du 2-*S*-Ethyl-2-thio-D-mannose Diéthyl Dithioacétal

PAR A. DUCRUIX ET C. PASCARD-BILLY

*Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif/Yvette, France*

(Reçu le 16 novembre 1973, accepté le 12 décembre 1973)

The crystal structure of 2-*S*-ethyl-2-thio-D-mannose diethyl dithioacetal (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>) has been determined by three-dimensional X-ray analysis. The crystals are monoclinic,  $a=15.733$ ,  $b=7.214$ ,  $c=16.885$  Å,  $\beta=113.23^\circ$  and  $Z=4$ , space group *P*2<sub>1</sub>. The intensities were measured with a four-circle diffractometer using Mo  $K\alpha$  radiation. The structure was solved by a modification of the symbolic addition procedure, based on the introduction of the phase function. The stereochemistry at C(2) is *manno* and the sulphur atoms present very short intramolecular contacts. The carbon chain adopts the extended planar zigzag.

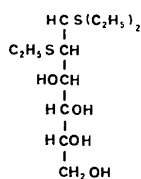
### Introduction

Les travaux de Horton et collaborateurs (Horton & Miller, 1965; Horton & Wander, 1969) sur les conformations de sucres acycliques par RMN ont mis en

évidence leur conformation plane en zigzag lorsqu'il n'existe pas d'interactions stériques entre les substituants portés par des carbones en position alternée. Cette hypothèse a été confirmée dans le cas d'une série d'alditols, par une étude aux rayons X (Jeffrey & Kim,

1970). Nous avons cherché à montrer que cette hypothèse s'appliquait également aux dérivés sucrés acycliques et que la comparaison entre conformation en solution (par RMN) et conformation à l'état solide (par diffraction des rayons X) permettait une corrélation qualitative (mais non quantitative) entre les deux types d'information.

Cet article décrit une telle corrélation pour le trithio-mannose (I). Ce composé (Brigl & Mühlischlegel, 1930) est un intermédiaire très utile dans la synthèse de déoxynucléosides (Horton & Sakata, 1971, 1973). La configuration en C(2), inconnue lors du début de ce travail, puis mise en évidence par corrélation chimique (Berrang & Horton, 1970) a été confirmée.



(I)

### Partie expérimentale

Les cristaux étudiés, fournis par D. Horton, se présentent sous la forme de minces plaquettes. Les principales données expérimentales sont résumées dans le Tableau 1. Les paramètres de la maille ont été mesurés sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Hilger et Watts, avec la radiation  $\text{Mo K}\alpha$ , sélectionnée par un monochromateur au graphite. Les intensités ont été mesurées dans les mêmes conditions sur un cristal ( $1 \times 0,3 \times 0,05$  mm) monté suivant l'axe  $b$ , par la méthode de balayage  $\theta/2\theta$ . Chaque réflexion a été mesurée durant 60 s et le fond continu pendant 15 s de chaque côté de la réflexion. Les intensités ont été enregistrées jusqu'à  $\theta$  ( $\text{Mo K}\alpha$ )  $< 23^\circ$  et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée et 2585 réflexions indépendantes ont été utilisées pour la résolution de la structure.

Tableau 1. Principales données expérimentales

Formule brute	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}_3$
Masse moléculaire	330
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	$P2_1$
$a$	15,733 Å
$b$	7,214
$c$	16,885
$\beta$	$113,23^\circ$
Volume	$1716 \text{ \AA}^3$
$F(000)$	712
$D_c$	$1,25 \text{ g cm}^{-3}$
$D_m$	1,25
Nombre de réflexions indépendantes	2505
Radiation utilisée $\text{Mo K}\alpha$	0,7107
$Z$	4

### Détermination de la structure et affinement

La présence de 6 atomes de soufre et de 8 atomes d'oxygène dans l'unité asymétrique rendait particulièrement complexe l'étude de la fonction de Patterson. Aussi avons-nous choisi d'utiliser une méthode mise au point par Riche (1972). Les facteurs de structure normalisés (Hauptman & Karle, 1953) supérieurs à 1,5 ont été calculés. Parmi ceux-ci, seules les réflexions du type hol avec  $h+l=2n$  étaient présentes. L'ensemble de départ est donné dans le tableau suivant:

$h$	$k$	$l$	$E$	$\varphi$	
4	1	10	3,43	0	} origine + énantiomorphe
-3	0	3	3,07	0	
-6	2	3	2,21	$\pi/4$	
1	0	15	2,88	$a$	0 ou $\pi$
-4	0	4	2,66	$b$	0 ou $\pi$
-1	0	9	3,18	$c$	0 ou $\pi$
-3	5	1	2,50	$d$	0 à $2\pi$
6	4	2	3,08	$e$	0 à $2\pi$
-8	3	1	2,40	$f$	0 à $2\pi$
-1	4	9	2,82	$g$	0 à $2\pi$

Nous avons utilisé le programme *DEVIN* (Riche, 1972) pour calculer un cycle d'addition symbolique pondérée, puis nous avons vérifié les invariants de départ à l'aide de la formule de Messenger & Tsoucaris (1972). L'un des invariants a été éliminé car sa valeur calculée était supérieure à  $\pi/4$ . Un second cycle d'addition symbolique pondérée a alors été calculé et la fonction des phases (Riche, 1973) correspondante a donné quatre maximums bien résolus. Le meilleur des quatre affinements par la formule des tangentes (Karle & Hauptman, 1956) nous a servi à calculer une synthèse de Fourier sur laquelle sont apparus les atomes des deux molécules de l'unité asymétrique à l'exception des chaînes éthyles. Une seconde synthèse de Fourier a mis en évidence les atomes manquants.

Les différents paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Nous avons effectué une série de cycles sur les coordonnées et les paramètres de vibration isotrope, puis nous avons tenu compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes (à l'exception des atomes d'hydrogène). Les paramètres variables étaient alternativement ceux de chacune des molécules.

26 atomes d'hydrogène pouvaient être introduits à leur position théorique. La série différence, calculée à ce stade, a permis de localiser les positions de 11 autres atomes d'hydrogène. Tous les atomes d'hydrogène introduits ont été affectés d'un coefficient de température égal à celui de l'atome porteur et leurs coordonnées n'ont pas été affinées. Le facteur final  $R$  est égal à 0,065. Le schéma de pondération utilisé est le suivant: le poids d'une observation est  $1/(a+bF_o+cF_o^2)$  avec  $a=11,2$ ,  $b=0,387$ ,  $c=0,0066$ ,  $F_o$  est le facteur de structure observé tel qu'il a été utilisé au cours de l'affinement.

Tableau 2. *Coordonnées des atomes et coefficients d'agitation thermique anisotropes ( $\times 10^4$ ) exprimés sous la forme:  $exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$* 

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Molécule I	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{13}$	$\beta_{12}$	$\beta_{23}$
S(1)	0,7328 (01)	0,7070 (04)	0,0220 (01)	52 (1)	309 (5)	53 (1)	52 (2)	19 (0)	34 (2)
S(2)	0,7730 (01)	0,3035 (04)	0,0818 (01)	57 (1)	281 (6)	80 (1)	-22 (2)	15 (1)	45 (2)
S(3)	0,9320 (01)	0,6035 (04)	0,2099 (01)	63 (1)	299 (5)	37 (1)	27 (2)	16 (1)	-9 (2)
O(1)	0,9633 (03)	0,3822 (07)	0,0018 (02)	47 (2)	188 (10)	25 (1)	8 (4)	-0 (1)	-11 (3)
O(2)	1,1048 (03)	0,6165 (06)	0,1222 (03)	53 (2)	87 (9)	50 (2)	-12 (3)	10 (1)	4 (3)
O(3)	1,1126 (03)	0,1085 (06)	0,1389 (02)	56 (2)	91 (8)	41 (2)	-2 (4)	-1 (1)	-6 (3)
O(4)	1,2560 (03)	0,2853 (06)	0,2761 (02)	49 (2)	122 (8)	36 (2)	2 (4)	-9 (1)	0 (3)
C(1)	0,8104 (04)	0,5067 (10)	0,0416 (04)	37 (3)	188 (16)	40 (2)	15 (6)	9 (2)	21 (5)
C(2)	0,9134 (04)	0,5512 (10)	0,0984 (04)	39 (3)	168 (15)	37 (2)	9 (5)	12 (2)	0 (5)
C(3)	0,9765 (04)	0,3980 (09)	0,0908 (03)	42 (3)	118 (13)	32 (2)	4 (5)	5 (2)	12 (5)
C(4)	1,0800 (04)	0,4359 (09)	0,1446 (03)	37 (3)	108 (13)	25 (2)	-1 (5)	3 (2)	0 (4)
C(5)	1,1425 (04)	0,2916 (10)	0,1278 (03)	41 (3)	132 (14)	32 (2)	6 (5)	5 (2)	-2 (5)
C(6)	1,2439 (04)	0,3133 (09)	0,1889 (04)	36 (3)	162 (14)	50 (3)	3 (5)	4 (2)	6 (6)
C(7)	0,6054 (06)	0,7157 (18)	0,1118 (05)	77 (5)	506 (33)	54 (4)	52 (12)	34 (4)	2 (10)
C(8)	0,5966 (06)	0,7396 (23)	0,0826 (07)	76 (5)	691 (48)	92 (6)	49 (14)	45 (5)	0 (15)
C(9)	0,6632 (06)	0,2504 (17)	-0,0092 (11)	51 (5)	321 (29)	161 (13)	-25 (10)	8 (6)	5 (16)
C(10)	0,6698 (09)	0,2109 (23)	-0,0922 (07)	121 (9)	564 (47)	86 (6)	-6 (18)	30 (6)	-101 (15)
C(11)	0,0525 (09)	0,8605 (17)	0,2121 (08)	101 (8)	307 (24)	104 (7)	-38 (12)	32 (6)	-52 (11)
C(12)	0,9569 (12)	0,9431 (23)	0,2936 (09)	188 (13)	544 (50)	125 (9)	-2 (21)	55 (9)	-147 (19)
Molécule II									
S(1')	0,7676 (01)	0,9819 (04)	0,4542 (1)	54 (1)	285 (6)	100 (1)	-16 (2)	14 (1)	18 (2)
S(2')	0,6895 (01)	0,5858 (03)	0,4285 (1)	74 (1)	189 (4)	63 (1)	28 (2)	30 (1)	27 (2)
S(3')	0,5610 (01)	0,9261 (03)	0,2874 (1)	75 (1)	324 (6)	46 (1)	21 (2)	16 (1)	42 (2)
O(1)	0,5242 (01)	0,8502 (06)	0,5093 (2)	48 (2)	142 (9)	31 (2)	3 (4)	-3 (2)	12 (3)
O(2)	0,3997 (03)	1,0738 (06)	0,3814 (2)	50 (2)	77 (8)	41 (2)	1 (4)	-5 (2)	-1 (3)
O(3)	0,3419 (03)	0,5771 (06)	0,3732 (2)	62 (2)	87 (8)	48 (2)	-10 (4)	-2 (2)	-1 (4)
O(4)	0,2155 (03)	0,8405 (07)	0,2507 (2)	54 (2)	173 (10)	46 (2)	-2 (4)	-8 (2)	0 (4)
C(1)	0,6765 (04)	0,8296 (09)	0,4550 (4)	46 (3)	161 (15)	57 (3)	4 (6)	7 (3)	5 (6)
C(2)	0,5815 (04)	0,9178 (09)	0,4006 (3)	43 (3)	164 (14)	40 (3)	6 (5)	3 (2)	13 (5)
C(3)	0,5056 (04)	0,8170 (08)	0,4198 (3)	47 (3)	129 (13)	30 (2)	6 (5)	-3 (2)	0 (4)
C(4)	0,4068 (04)	0,8763 (09)	0,3661 (3)	47 (3)	89 (11)	31 (2)	11 (5)	-3 (2)	-5 (4)
C(5)	0,3367 (04)	0,7723 (09)	0,3903 (3)	48 (3)	109 (13)	33 (2)	0 (5)	2 (2)	-1 (4)
C(6)	0,2379 (04)	0,8358 (09)	0,3408 (4)	47 (3)	144 (14)	48 (3)	-4 (5)	3 (2)	3 (5)
C(7)	0,8648 (07)	0,8898 (20)	0,5499 (7)	68 (5)	560 (38)	91 (6)	-6 (12)	5 (4)	-16 (3)
C(8)	0,9495 (08)	0,9452 (39)	0,5444 (9)	65 (6)	1548 (114)	129 (10)	18 (24)	20 (6)	-48 (31)
C(9)	0,7256 (07)	0,5919 (16)	0,3396 (5)	126 (7)	322 (24)	74 (4)	17 (12)	57 (5)	15 (10)
C(10)	0,7877 (09)	0,4322 (19)	0,3451 (9)	152 (9)	549 (39)	136 (9)	130 (17)	104 (8)	96 (16)
C(11)	0,5216 (09)	1,1675 (19)	0,2599 (8)	120 (9)	406 (36)	99 (7)	57 (16)	37 (6)	122 (14)
C(12)	0,5247 (10)	1,2246 (22)	0,1765 (8)	165 (11)	511 (46)	99 (7)	-29 (20)	37 (67)	86 (16)

Tableau 3. *Coordonnées des atomes d'hydrogène et coefficients d'agitation thermique isotrope*

Molécule I				Molécule II					
	x	y	z	B		x	y	z	B
H(O1)	0,937	0,282	-0,023	3,48	H(O1)	0,541	0,769	0,540	3,46
H(O3)	1,082	0,071	0,092	3,64	H(O2)	0,361	1,123	0,324	3,49
H(1)	0,813	0,469	-0,020	3,92	H(O4)	0,192	0,919	0,224	4,75
H(2)	0,930	0,672	0,068	3,33	H(1)	0,679	0,835	0,520	4,84
H(3)	0,956	0,267	0,111	3,06	H(2)	0,583	1,054	0,427	3,66
H(4)	1,091	0,433	0,212	2,45	H(3)	0,513	0,672	0,411	3,28
H(5)	1,138	0,308	0,063	3,01	H(4)	0,394	0,841	0,300	3,18
H(6)	1,288	0,208	0,176	3,93	H(5)	0,353	0,790	0,459	3,39
H(6')	1,269	0,452	0,184	3,93	H(6)	0,188	0,740	0,350	4,12
H(7)	0,721	0,836	0,152	5,94	H(6')	0,228	0,975	0,360	4,12
H(7')	0,706	0,589	0,147	5,94	H(7)	0,872	0,741	0,553	8,14
H(8)	0,576	0,773	0,135	7,28	H(7')	0,872	0,951	0,611	8,14
H(8')	0,570	0,827	0,030	7,28	H(8)	0,772	0,708	0,341	6,70
H(8'')	0,553	0,679	0,060	7,28	H(9)	0,670	0,573	0,278	6,70
H(9)	0,613	0,365	-0,026	8,98	H(10)	0,741	0,381	0,323	8,55
H(9')	0,631	0,123	-0,001	8,98	H(10')	0,814	0,439	0,309	8,55
H(11)	0,896	0,941	0,166	7,51	H(10'')	0,840	0,451	0,412	8,55
H(11')	1,022	0,903	0,216	7,51					

Les paramètres définitifs sont donnés dans les Tableaux 2 et 3.\*

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. 30320, 19 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.

### Description de la molécule

La Fig. 1 représente les ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes (Johnson, 1965). Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés sur les Figs. 2 et 3. L'écart-type moyen est de 0,01 Å pour les distances S-C, 0,008 Å pour les distances C-O, 0,013 Å pour les distances C-C et 0,5° pour les angles. Les valeurs moyennes des liaisons C-C dans la chaîne

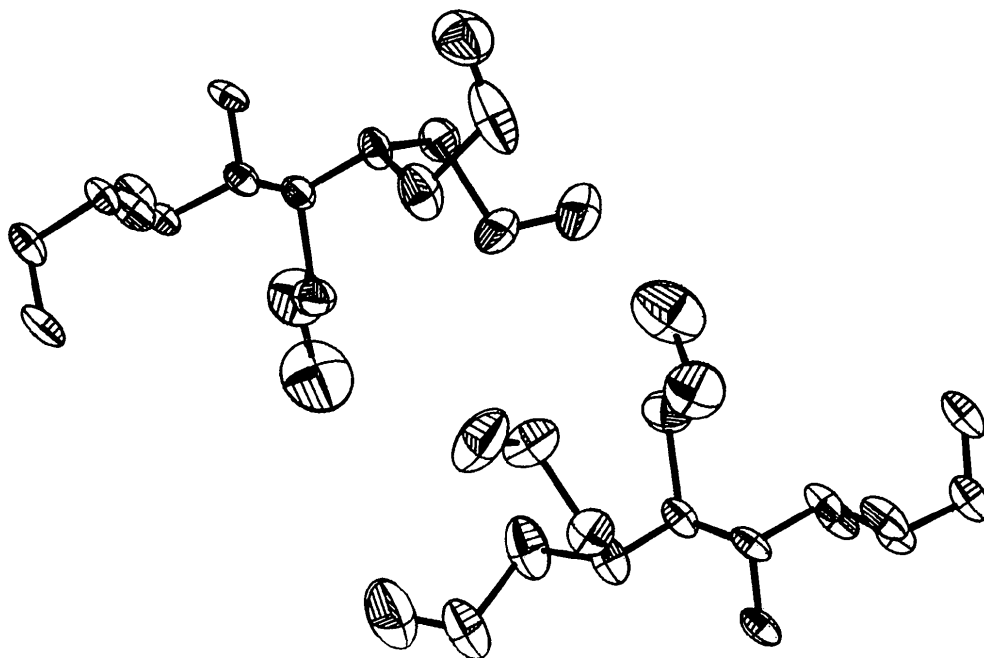


Fig. 1. Vue en perspective des deux molécules de l'unité asymétrique.

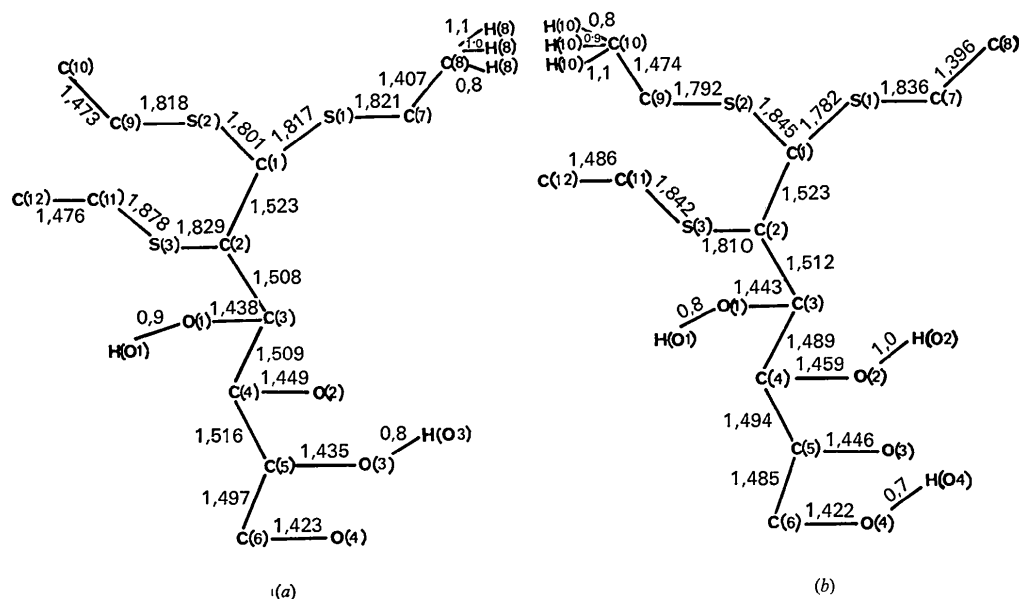


Fig. 2. Longueur des liaisons en Å dans (a) la molécule I et (b) la molécule II.

principale et celles des liaisons C–O sont respectivement de 1,506 et 1,429 Å. La valeur moyenne des angles C–C–C de la chaîne est de 111° et de 109° pour C–C–O. La valeur moyenne de la liaison C–S est de 1,822 Å (Waite & Sim, 1971). Toutes ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées pour certains alditoles (Jeffrey & Kim, 1970). Les liaisons C–C des chaînes éthyles subissent un raccourcissement très net résultant vraisemblablement de l'agitation thermique. Les distances et angles relatifs aux atomes d'hydrogène introduits à leur position théorique n'ont pas été portés sur les figures.

La stéréochimie du carbone C(2) est *manno*. La chaîne carbonée adopte une conformation plane en zigzag pour les deux molécules (Tableau 4). Ceci est en accord avec les travaux de Horton et collaborateurs sur les dérivés de sucre acyclique par spectrométrie RMN, qui montrent que la chaîne carbonée adopte une conformation plane en zigzag s'il n'y a pas d'interaction de type 1–3, ce qui est notre cas. Comme la configuration de chaque carbone en position alternée est différente, cela suit également la règle proposée pour les composés du type alditol (Jeffrey & Kim, 1970).

La molécule étudiée présente six conformations pri-

Tableau 4. *Cosinus directeurs des plans moyens calculés dans le système d'axes orthonormé par l'équation  $Ax + By + Cz = D$ , et distances des atomes aux plans moyens*

L'écart-type entre parenthèses porte sur la dernière décimale.

		Molécule I		Molécule II	
Atomes dans le plan		Constantes		Constantes	
C(1)	–0,010 (7)	A = 0,4205	0,025 (7)	A = 0,2129	
C(2)	0,036 (7)	B = –0,5506	–0,025 (6)	B = –0,6643	
C(3)	–0,059 (6)	C = –0,7211	–0,031 (6)	C = –0,7165	
C(4)	0,006 (6)	D = –6,6656	0,035 (6)	D = 7,4970	
C(5)	0,070 (7)		0,002 (6)		
C(6)	–0,044 (7)		–0,005 (7)		
Atomes hors du plan					
S(1)	0,559 (2)		–0,397 (3)		
S(2)	–1,621 (3)		1,569 (2)		
S(3)	–1,195 (2)		1,286 (2)		
O(1)	1,037 (5)		–1,251 (4)		
O(2)	1,196 (5)		–1,125 (4)		
O(3)	–1,005 (5)		1,168 (5)		
O(4)	–1,296 (5)		1,029 (5)		

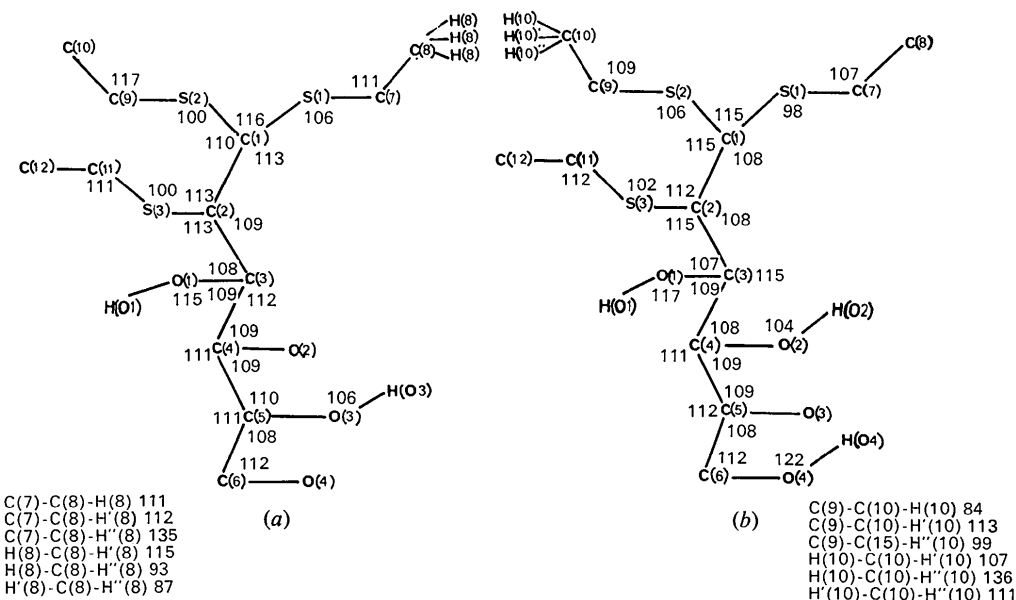


Fig. 3. Angles de valence en degrés dans (a) la molécule I et (b) la molécule II.

vilégiées en quinconce dont trois présentent une énergie minimum car elles diminuent les répulsions entre les atomes d'oxygène du même côté de la chaîne carbonée. La notation (Fig. 4) utilisée est celle de Klyne & Prelog (1960) et Cahn, Ingold & Prelog (1966). En assimilant l'atome de soufre S(3) à un atome d'oxygène, nous trouvons, l'atome C(1) excepté, la même conformation – ap, Psc, ap, Msc – autour des liaisons C(2)–C(3), C(3)–C(4), C(4)–C(5), C(5)–C(6), que dans les formes  $\alpha'$  et  $\beta$  D-mannitol (Berman, Jeffrey & Rosenstein, 1968) ainsi que dans le K-D-mannitol (Kim, Jeffrey & Rosenstein, 1968). Le carbone C(1) peut être Psc ou Msc selon que l'on utilise l'atome de soufre S(1) ou S(2) pour être assimilé à un oxygène terminal [voir les projections de Newman (Newman, 1955) sur la Fig. 5].

Il faut remarquer que la position spatiale des trois atomes de soufre présente un caractère tout à fait particulier. L'atome de soufre porté par le carbone C(2) se place dans un plan sensiblement bissecteur de l'angle dièdre formé par les atomes S(1)–C(1)–C(2) et S(2)–C(1)–C(2) (Fig. 5). De ce fait, les distances entre les

atomes de soufre S(1)–S(3) et S(2)–S(3) sont très courtes (Tableau 5), la somme des rayons de van der Waals de deux atomes de soufre étant de 3,7 Å. Il existe également des contacts courts (qui ne sont pas dus à des liaisons hydrogène) entre les atomes d'oxygène O(1)–O(2) et O(3)–O(4) (Tableau 5).

Tableau 5. Distances courtes intramoléculaires

L'écart-type entre parenthèses porte sur le dernier chiffre.

	Molécule I	Molécule II
S(1)–S(2)	3,062 (4)	3,063 (4)
S(1)–S(3)	3,508 (3)	3,330 (4)
S(2)–S(3)	3,338 (4)	3,446 (3)
O(1)–O(2)	2,867 (7)	2,768 (6)
O(3)–O(4)	2,794 (7)	2,913 (7)

L'ensemble des résultats conformationnels est en bon accord avec les données de RMN (Ducruix, Pascard, Horton & Wander, 1973).

#### Relation entre les deux molécules de l'unité asymétrique

Sur la projection selon l'axe *b* (Fig. 6), les deux molécules présentent un aspect 'pseudo-centré' tout à fait remarquable. En effet, les atomes des deux molécules sont reliés par un 'pseudo-centre' de symétrie, situé sensiblement à  $3a/4$  et  $c/4$ , à l'exception de deux des chaînes éthyloxy. Ces positions expliquent la répartition particulière des facteurs de structure normalisés forts.

#### Edifice cristallin

Le schéma des liaisons hydrogène est illustré par les Figs. 6 et 7. Tous les groupes hydroxyle donnent et ac-

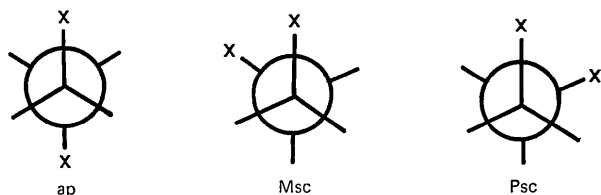


Fig. 4. Convention de Klyne & Prelog. ap: antipériplanaire, Msc: Minus synclinal, Psc: Plus synclinal.

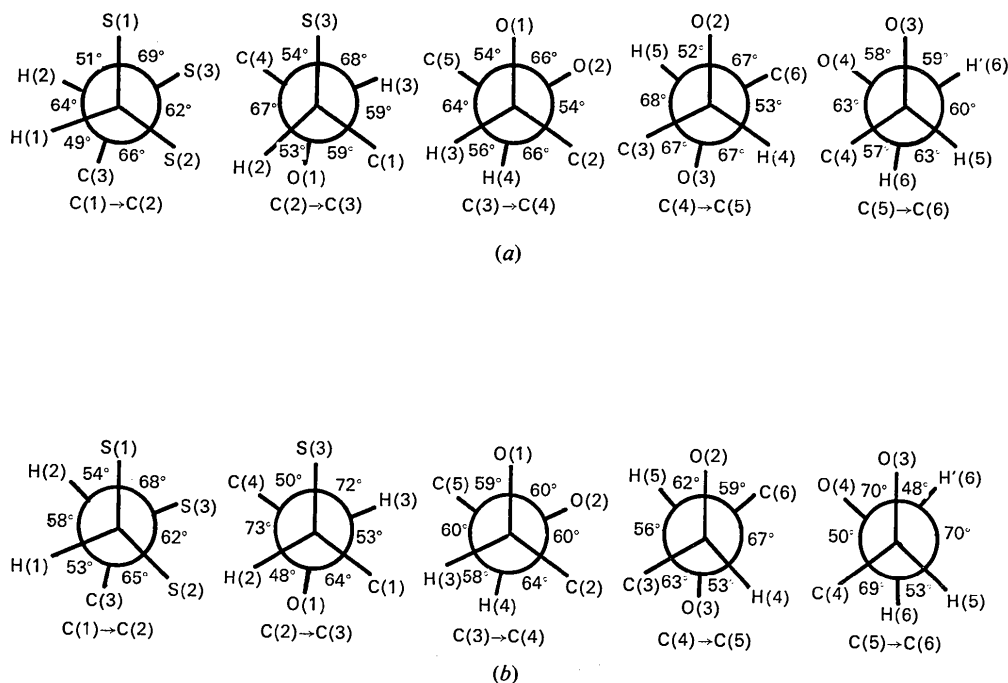


Fig. 5. Projections de Newman autour des liaisons C–C de la chaîne carbonée dans (a) la molécule I et (b) la molécule II.

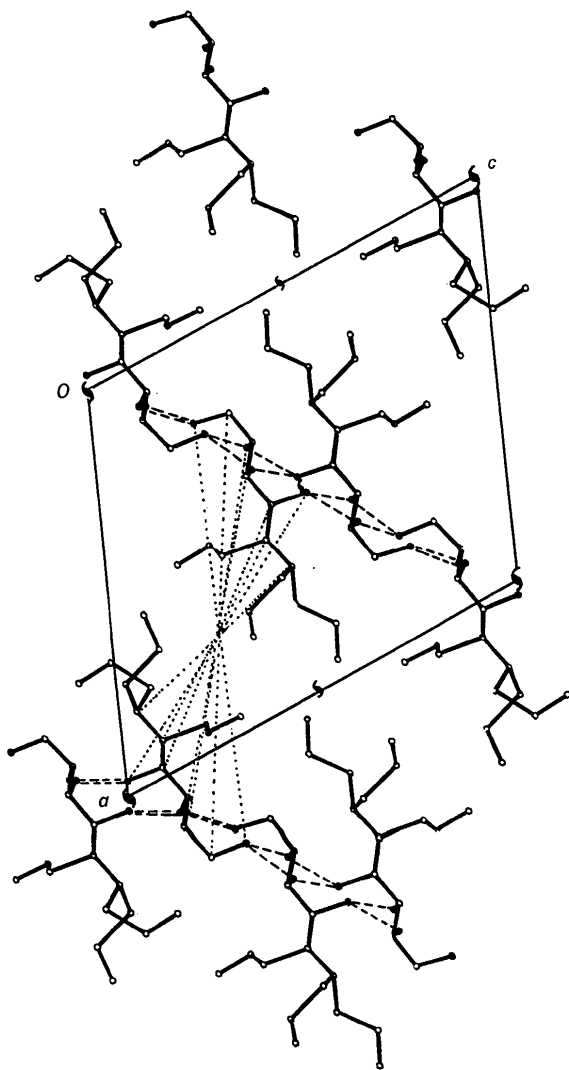
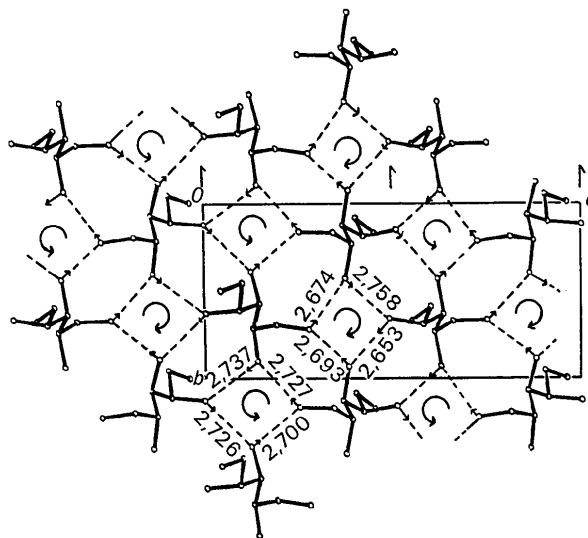
Tableau 6. *Liaisons hydrogène intermoléculaires*

Code de symétrie

<i>a</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>b</i>	2- <i>x</i>	<i>y</i> -½	- <i>z</i>
<i>c</i>	2- <i>x</i>	½+ <i>y</i>	- <i>z</i>
<i>d</i>	1+ <i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>e</i>	1+ <i>x</i>	<i>y</i> -1	<i>z</i>
<i>f</i>	1+ <i>x</i>	<i>y</i> -½	- <i>z</i>

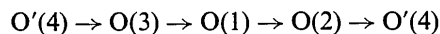
Direction de la liaison OH...O

O(1) <i>a</i> → O(2) <i>b</i>	2,726 Å
O(1) <i>a</i> ← O(3) <i>c</i>	2,737
O(2) <i>a</i> → O(4') <i>d</i>	2,700
O(3) <i>a</i> ← O(4') <i>e</i>	2,727
O(4) <i>a</i> → O(3') <i>d</i>	2,674
O(4) <i>a</i> ← O(2') <i>e</i>	2,694
O(1') <i>f</i> → O(2') <i>e</i>	2,653
O(1') <i>f</i> ← O(3') <i>d</i>	2,758

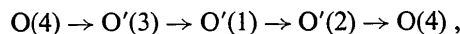
Fig. 6. Disposition des molécules dans la maille: projection parallèle à *b*. Les pointillés donnent la position du 'pseudo-centre' de symétrie et les tirets indiquent les liaisons hydrogène.Fig. 7. Dispositions des molécules dans la maille: projection parallèle à *a*. Les tirets indiquent le schéma adopté de liaison hydrogène. Les chaînes S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ne sont pas portées sur la figure.

ceptent une liaison hydrogène avec des distances O—O variant de 2,65 à 2,76 Å (voir Tableau 6). La position des atomes d'hydrogène trouvés sur la série différence implique un sens unique des liaisons hydrogène ce qui positionne les atomes manquants.

Les liaisons hydrogène lient les molécules les unes aux autres suivant deux circuits fermés:



et



formant ainsi une chaîne infinie reliant les molécules I-II-II-I-I-II *etc.* parallèlement à la direction (101). La notation prime indique les atomes appartenant à la deuxième molécule de l'unité asymétrique.

Nous remercions le Professeur Sim qui a bien voulu accueillir l'un d'entre nous (A.D.) dans son laboratoire à l'Université de Glasgow, pour l'enregistrement des données.

#### Références

- BERMAN, H. M., JEFFREY, G. A. & ROSENSTEIN, R. D. (1968). *Acta Cryst.* B24, 442-449.
- BERRANG, B. & HORTON, D. (1970). *Chem. Commun.* pp. 1038-1039.
- BRIGL, P. & MUHLSCHEGEL, H. (1930). *Ber. dtsh. chem. Ges.* 63, 1551-1557.
- CAHN, R. S., INGOLD, C. & PRELOG, V. (1966). *Angew. Chem. Int. Ed.* 5(4), 385-415.
- UCRUIX, A., PASCARD-BILLY, C., HORTON, D. & WANDER, J. D. (1973). *Carbohydr. Res.* 29, 276-279.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Acta Cryst.* 6, 473-476.
- HORTON, D. & MILLER, M. J. (1965). *J. Org. Chem.* 30, 2457-2459.

- HORTON, D. & SAKATA, M. (1971). *Abs. Papers Amer. Chem. Soc. Meeting*, **162**, CARB-8; (1973) **165**, CARB-15.
- HORTON, D. & WANDER, J. D. (1969). *Carbohydr. Res.* **10**, 279–288.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JEFFREY, G. A. & KIM, H. S. (1970). *Carbohydr. Res.* **14**, 207–216.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
- KIM, H. S., JEFFREY, G. A. & ROSENSTEIN, R. D. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1445–1449.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- MESSAGE, J. C. & TSOUCARIS, G. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 482–484.
- NEWMAN, M. S. (1955). *J. Chem. Ed.* **32**, 344–350.
- RICHE, C. (1972). Programme *DEVIN*. Rapport n° 1. ICSN-CNRS, France.
- RICHE, C. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 133–137.
- WAITE, M. G. & SIM, G. A. (1971). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 1102–1105.

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 1063

## The Conformation of Non-Aromatic Ring Compounds. LXXXIII.\* The Crystal and Molecular Structure of 5 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -Pregnane-3 $\beta$ ,20 $\alpha$ -diol at $-170^{\circ}\text{C}$

BY C. ROMERS, R. A. G. DE GRAAFF, F. J. M. HOOGENBOOM AND ELISABETH W. M. RUTTEN

*Gorlaeus Laboratoria, X-ray and Electron Diffraction Section, Rijksuniversiteit, Leiden, The Netherlands*

(Received 19 November 1973; accepted 2 January 1974)

Crystals of 5 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -pregnane-3 $\beta$ ,20 $\alpha$ -diol are monoclinic. The space group is  $P2_1$ , with  $a=10.123$  (2),  $b=24.646$  (8),  $c=7.524$  (3) Å and  $\beta=91.78$  (3) $^{\circ}$  at  $-170^{\circ}\text{C}$ . The unit cell contains four steroid and two water molecules. Diffraction data were collected at  $-170^{\circ}\text{C}$  with a three-circle diffractometer using Mo  $K\alpha$  radiation. The solution was obtained by direct methods and the structure refined by the least-squares method resulting in unweighted and weighted indices  $R=0.075$  and  $R_w=0.057$ . With the exception of the conformations of rings  $C$  and  $D$  the geometry of the two non-equivalent molecules is the same on a 99% confidence level. The six-membered rings have chair conformations slightly distorted in  $B(\text{I})$ ,  $B(\text{II})$  and  $C(\text{I})$ . Ring  $D(\text{I})$  is a nearly ideal  $C(14\alpha)$  envelope, whereas ring  $D(\text{II})$  is a nearly ideal half-chair. The pattern of hydrogen bonds and the unexpectedly large thermal motions of several carbon atoms are discussed.

### Introduction

Natural 20-hydroxy-5 $\alpha$ ,17 $\beta$ -pregnanes are characterized by chirality  $S$  (Cahn, Ingold & Prelog, 1966) with respect to C(20). Their hydrogen atoms H(17 $\alpha$ ) and H(20 $\beta$ ) are in antiplanar *trans* configuration and the dihedral angle  $\varphi(13-17-20-21)$  amounts to  $\sim -57^{\circ}$  (Romers, Altona, Jacobs & de Graaff, 1974; Isaacs, Motherwell, Coppola & Kennard, 1972). According to chemical investigations (Glick & Hirschmann, 1962) and valence-force calculations (Altona & Hirschmann, 1970) this conformation [see Fig. 2(c)] is, indeed, the most stable one for the 20 $\alpha$  epimer with  $S$ -chirality, although other rotamers as well might contribute to the equilibrium in solution.

The occurrence of 17 $\alpha$ -substituted steroids is rare. Courcy (1962) isolated from the urine of a patient with adrenal hyperplasia the compound 3 $\alpha$ -hydroxy-5 $\beta$ ,17 $\alpha$ -pregnan-20-one. The title compound 5 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -pregnane-3 $\beta$ ,20 $\alpha$ -diol (hereafter APD) was prepared by Glick & Hirschmann. The aim of the present study was to establish the side-chain conformation and the chirality

with respect to C(20). The numbering of atoms is indicated in Fig. 1(a).

### Experimental

The compound APD was recrystallized from acetone in the form of colourless monoclinic lath-shaped crystals with main faces  $\{010\}$  and elongated along  $[100]$ . The lattice constants at  $20^{\circ}\text{C}$  and at  $-170^{\circ}\text{C}$  (Table 1) were measured manually with a three-circle diffractometer using Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda=1.54178$  Å). Systematic absences  $0k0$  for  $k$  odd point to the space group  $P2_1$ , the alternative group  $P2_1/m$  being excluded for optically active compounds. Because of the very small amount of APD (12 mg) the density was not measured. Taking into account the unit-cell dimensions we obtained the value  $d_x=1.1$  g cm $^{-3}$  for four molecules per cell.

Reflexion intensities were recorded at  $-170^{\circ}\text{C}$  with a three-circle diffractometer. The crystal was mounted with plane (100) perpendicular to the  $\varphi$  axis of the instrument. Mo  $K\alpha$  radiation was monochromated with graphite and the  $\omega$ -scan technique was employed in the range between  $\theta=4^{\circ}$  and  $\theta=27^{\circ}$ , which was dur-

\* Part LXXXII: *Acta Cryst.* (1974). **B30**, 449–458.