

Acta Cryst. (1974). B30, 2757

Nor-19 Ethynyl-17 β Androstène Δ 4-5 One-3

PAR GILLES PRECIGOUX, CHRISTIAN COURSEILLE, SERGE GEOFFRE ET BERNARD Busetta

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

(Reçu le 17 mai 1974, accepté le 7 juin 1974)

Abstract. C₂₀H₂₆O, monoclinic, $P2_1$, $a=7.903(4)$, $b=12.557(5)$, $c=8.230(4)$ Å, $\beta=92.46(10)^\circ$, $V=815.9$ Å³, $Z=2$, $D_c=1.15$ g cm⁻³, Cu $K\alpha$ radiation: 1.5418 Å, evaporation from an ethanolic solution. Final R 0.042. All ring junctions are *trans*. Ring *A* has a half-chair conformation while rings *B* and *C* have chair forms. The cyclopentane ring *D* has a slightly distorted β -envelope form. In the crystal structure the molecules are linked by a hydrogen bond between O(3) and C(20) of the ethynyl group.

Introduction. Cette structure (voir Fig. 1) a été déterminée dans le cadre d'une étude plus générale des stéroïdes dérivés de la testostérone et plus particulièrement de ceux qui ne possèdent pas de groupement méthyle en 10: (19 nor).

Les dimensions de la maille ont été obtenues par affinement des positions de 12 réflexions mesurées au diffractomètre. Les intensités de 1616 réflexions indépendantes ont été enregistrées en utilisant la méthode des cinq points. La structure a été déterminée par méthodes directes en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les phases de 204 réflexions ($E > 1,40$) correspondant à la solution la plus probable ont permis le calcul de sections de densité électronique présentant la molécule.

Après affinement des positions atomiques, du coefficient d'agitation thermique isotrope puis anisotrope des atomes il a été possible de localiser les atomes d'hydrogène sur des sections-différences. Le facteur R final vaut 0,042.

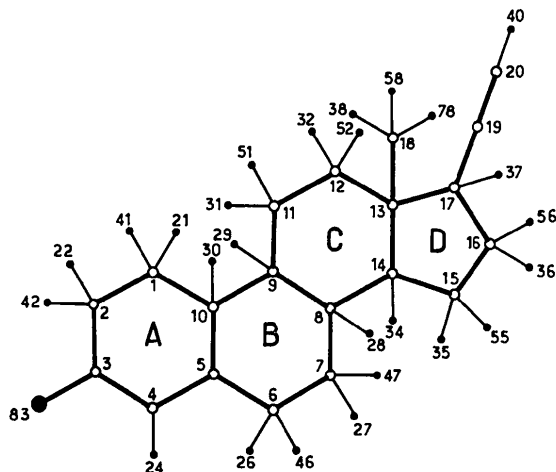


Fig. 1. Numérotation de la molécule.

Les coordonnées atomiques sont reportées sur le Tableau 1 et les coefficients thermiques sur le Tableau 2.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30520: 17 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	x	y	z
C(1)	-0,27808 (40)	0,70505 (22)	0,22784 (33)
C(2)	-0,21884 (47)	0,81289 (24)	0,28970 (38)
C(3)	-0,24281 (38)	0,82145 (25)	0,47105 (37)
C(4)	-0,23698 (35)	0,72252 (25)	0,56445 (33)
C(5)	-0,20618 (32)	0,62632 (23)	0,49668 (31)
C(6)	-0,16744 (44)	0,53214 (26)	0,59857 (36)
C(7)	-0,25672 (39)	0,43017 (24)	0,54531 (31)
C(8)	-0,21763 (32)	0,40953 (22)	0,36551 (29)
C(9)	-0,28008 (33)	0,50427 (21)	0,26403 (30)
C(10)	-0,19853 (32)	0,61094 (22)	0,31295 (29)
C(11)	-0,25589 (42)	0,48415 (23)	0,08198 (32)
C(12)	-0,32882 (39)	0,37647 (22)	0,02719 (32)
C(13)	-0,26029 (32)	0,28463 (20)	0,12688 (30)
C(14)	-0,30184 (32)	0,30889 (21)	0,30664 (29)
C(15)	-0,27027 (43)	0,20303 (23)	0,39500 (34)
C(16)	-0,31731 (44)	0,11668 (25)	0,26950 (39)
C(17)	-0,35566 (34)	0,17785 (23)	0,11022 (34)
C(18)	-0,07111 (36)	0,26652 (26)	0,08936 (36)
O(3)	-0,26054 (34)	0,90749 (20)	0,53853 (30)
C(19)	-0,31308 (37)	0,11540 (25)	-0,03792 (37)
C(20)	-0,27818 (44)	0,06340 (30)	-0,15301 (45)
H(21)	-0,3963 (37)	0,6980 (25)	0,2219 (34)
H(41)	-0,2662 (41)	0,7022 (28)	0,1192 (39)
H(22)	-0,0968 (48)	0,8185 (33)	0,2381 (44)
H(42)	-0,2753 (53)	0,8705 (39)	0,1972 (49)
H(24)	-0,2410 (44)	0,7315 (32)	0,7015 (40)
H(26)	-0,1978 (45)	0,5456 (30)	0,7488 (42)
H(46)	-0,0277 (40)	0,5239 (28)	0,5666 (36)
H(27)	-0,1948 (42)	0,3655 (31)	0,6023 (39)
H(47)	-0,3799 (38)	0,4325 (27)	0,5516 (35)
H(28)	-0,0934 (34)	0,4035 (25)	0,3427 (33)
H(29)	-0,4069 (34)	0,5107 (24)	0,2853 (33)
H(30)	-0,0704 (38)	0,6092 (28)	0,2664 (36)
H(31)	-0,1314 (41)	0,4862 (29)	0,0596 (39)
H(51)	-0,3300 (52)	0,5393 (34)	0,0435 (48)
H(32)	-0,4731 (46)	0,3766 (33)	0,0583 (42)
H(52)	-0,2981 (39)	0,3644 (29)	-0,0984 (37)
H(34)	-0,4270 (32)	0,3190 (22)	0,3118 (30)
H(35)	-0,3573 (44)	0,1999 (29)	0,4913 (42)
H(55)	-0,1434 (41)	0,1954 (27)	0,4457 (38)
H(36)	-0,4193 (51)	0,0764 (35)	0,3156 (48)
H(56)	-0,1972 (48)	0,0677 (33)	0,2378 (45)
H(37)	-0,4802 (38)	0,1860 (25)	0,1194 (35)
H(38)	-0,0178 (40)	0,2094 (25)	0,1624 (37)
H(58)	-0,0063 (42)	0,3234 (27)	0,1178 (38)
H(78)	-0,0621 (45)	0,2530 (37)	-0,0356 (42)
H(40)	-0,3457 (67)	0,0185 (48)	-0,2307 (62)

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C(1)	230 (5)	45 (1)	135 (4)	-9 (4)	31 (7)	15 (5)
C(2)	293 (7)	47 (1)	184 (5)	-26 (5)	-24 (9)	35 (6)
C(3)	177 (5)	60 (1)	176 (4)	-70 (5)	-9 (7)	12 (5)
C(4)	161 (4)	65 (2)	144 (4)	-58 (5)	20 (6)	1 (5)
C(5)	144 (4)	60 (1)	120 (3)	-40 (4)	28 (6)	11 (4)
C(6)	249 (6)	66 (2)	127 (4)	-36 (5)	103 (8)	-8 (6)
C(7)	222 (5)	58 (2)	105 (3)	-10 (4)	29 (6)	-5 (5)
C(8)	147 (4)	49 (1)	105 (3)	-3 (4)	16 (5)	-6 (4)
C(9)	159 (4)	43 (1)	105 (3)	-13 (3)	27 (6)	-3 (4)
C(10)	156 (4)	46 (1)	123 (3)	-19 (4)	-8 (6)	10 (4)
C(11)	255 (6)	47 (1)	112 (4)	-5 (4)	21 (7)	3 (5)
C(12)	241 (6)	47 (1)	117 (3)	-18 (4)	63 (7)	-6 (5)
C(13)	157 (4)	46 (1)	115 (3)	-22 (4)	4 (6)	-5 (4)
C(14)	150 (4)	44 (1)	117 (3)	-4 (4)	4 (6)	-7 (4)
C(15)	249 (6)	48 (1)	146 (4)	20 (4)	-6 (8)	-3 (5)
C(16)	264 (6)	46 (1)	192 (5)	6 (5)	4 (9)	20 (6)
C(17)	159 (4)	46 (1)	164 (4)	-28 (4)	10 (7)	0 (4)
C(18)	160 (4)	65 (2)	164 (4)	-44 (5)	-21 (7)	11 (5)
O(83)	327 (5)	58 (1)	224 (4)	-92 (4)	10 (7)	-19 (5)
C(19)	179 (4)	52 (1)	190 (5)	-58 (5)	41 (8)	7 (5)
C(20)	200 (6)	83 (2)	231 (6)	-95 (7)	32 (9)	17 (6)

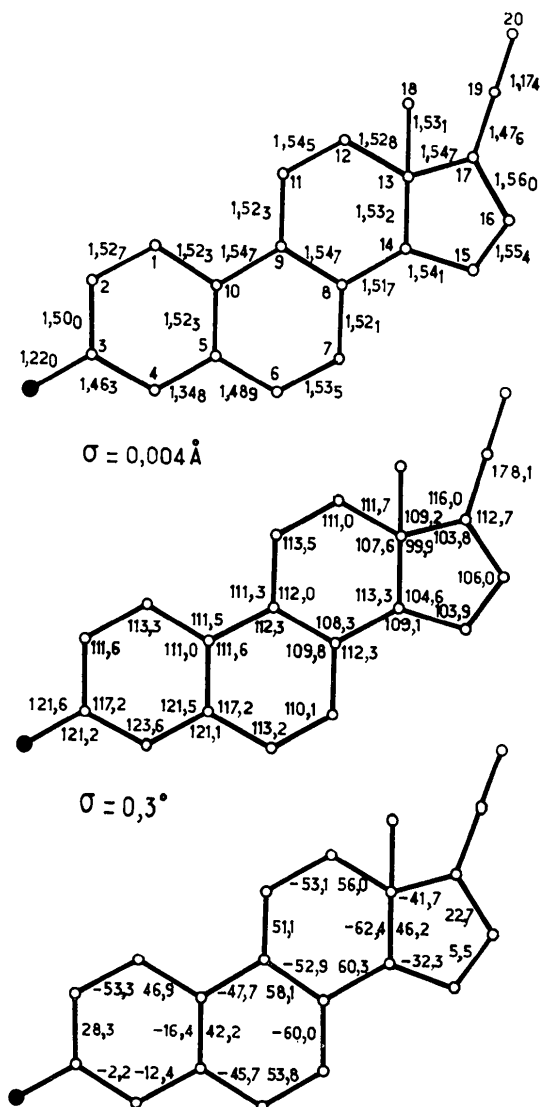
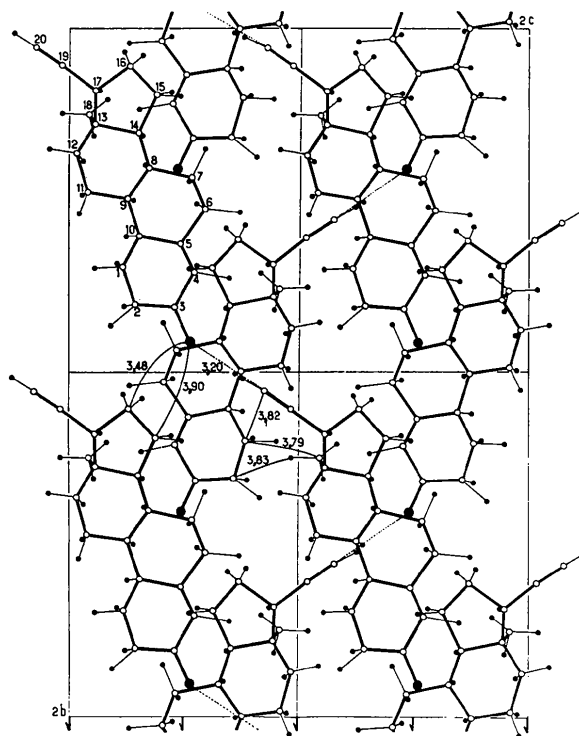


Fig. 2. Distances et angles interatomiques, et angles dièdres.

Fig. 3. Projection de la structure suivant l'axe *a*.

Conformation de la molécule. Les distances interatomiques, les angles de valence et les angles dièdres sont présentés sur la Fig. 2. D'une façon générale, ces valeurs sont conformes aux valeurs théoriques que l'on peut prévoir pour une telle molécule de stéroïde. On notera la distance: C(19)-C(20) 1,174 Å et l'angle C(17)-C(19)-C(20) de 178,1° pour la triple liaison du groupement éthynyl. Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles trouvées (1,18 Å et 178°) pour un autre stéroïde présentant un groupement éthynyl en 17 (Lepicard, Delettré & Mornon, 1973).

L'étude des angles dièdres permet de faire une constatation intéressante au niveau du dièdre 4-5. Ce dièdre est plus ouvert (Fig. 2) que pour la molécule de nortestostérone ou même de testostérone (Precigoux, 1973). Ce qui a pour effet d'accentuer la forme demi-chaise du cycle *A*. Le cycle *D* a une conformation située entre la forme demi-chaise et la forme enveloppe β comme tous les stéroïdes substitués en 17 β . Si l'on utilise la représentation d'Altona, Geise & Romers (1968) on constate que la conformation de ce cycle *D* ($\Delta = 21,2^\circ$, $\varphi = 46,0$) se rapproche davantage de la forme enveloppe β que de la forme demi-chaise.

Arrangement des molécules. La structure est constituée de feuillets (100) dans lesquels les molécules sont unies par des 'liaisons hydrogène' faibles entre l'oxygène cétonique O(3) et le carbone éthynyl C(20): 3,20 Å. A l'intérieur de ce feuillet, les distances intermoléculaires ne sont jamais inférieures à 3,60 Å. Entre les différents

feuilletés la cohésion est assurée par un ensemble de forces de van der Waals faibles. La distance la plus courte est relevée entre l'oxygène O(3) et le carbone C(16): 3,48 Å.

La Fig. 3 présente la projection de la structure suivant l'axe *a*.

Les auteurs remercient M R. Bucourt de la Société Roussel UCLAF pour l'échantillon de stéroïde.

Références

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst. A* **27**, 368–376.
 LEPICARD, G., DELETTRE, J. & MORNON, J.-P. (1973). *Acta Cryst. B* **29**, 1723–1725.
 PRECIGOUX, G. (1973). Thèse 3° Cycle Université de Bordeaux I.

Acta Cryst. (1974). B30, 2759

Structure Cristalline de la Δ 9-10 Méthyl-21 Norprogésterone

PAR BERNARD Busetta, GÉRARD Comberton, Christian Courseille et Michel Hospital

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

(Reçu le 17 mai 1974, accepté le 20 juin 1974)

Abstract. $C_{21}H_{30}O_2$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a=12.228$ (5), $b=10.728$ (5), $c=14.216$ (5) Å, $Z=4$, $V=1865$ Å³. The structure was solved by direct methods and refined to an *R* value of 0.07 for 1609 reflexions. The cohesion of the crystal is due to van der Waals forces alone.

Introduction. La suppression du méthyl porté par la jonction *A/B* des stéroïdes de la série de l'androstène ou du pregnène confère une plus grande souplesse au cyclohexène *A* du stéroïde qui peut, dès lors, présenter des conformations différentes, comme nous l'avons

montré dans le cas de la 19-nortestostérone (Precigoux, Busetta, Courseille & Hospital, 1974). Il était, dès lors, intéressant d'étudier l'influence que pouvait présenter l'adjonction d'une double liaison supplémentaire en 9-10, sur la géométrie de cette partie du noyau stéroïde. Dans ce but, nous avons entrepris l'étude de la Δ 9-10, méthyl-21 norprogésterone, $C_{21}H_{30}O_2$.

Les cristaux de Δ 9-10 méthyl-21 norprogésterone ont été obtenus par évaporation d'une solution dans l'alcool éthylique; les différentes mesures expérimentales ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens. 1609 réflexions indépendantes ont été mesurées.

Tableau 1. Paramètres de position et d'agitation thermique ($\times 10^5$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C(1)	4383 (53)	119180 (62)	23763 (42)	782 (53)	1120 (70)	458 (35)	-192 (87)	82 (76)	85 (108)
C(2)	-2827 (60)	129215 (66)	19373 (46)	888 (57)	1134 (73)	614 (41)	-209 (94)	-43 (88)	577 (118)
C(3)	-11738 (53)	123843 (65)	13241 (47)	653 (48)	1276 (77)	596 (40)	199 (96)	47 (77)	220 (109)
C(4)	-9266 (52)	112714 (64)	8187 (45)	636 (47)	1190 (72)	611 (41)	-39 (94)	43 (74)	-41 (107)
C(5)	336 (49)	106507 (59)	9142 (39)	693 (47)	1040 (66)	389 (32)	-26 (78)	80 (64)	-282 (99)
C(6)	2896 (56)	95230 (66)	3311 (42)	759 (51)	1255 (76)	516 (37)	-407 (95)	-222 (76)	-103 (117)
C(7)	14954 (50)	95330 (65)	372 (44)	643 (49)	1200 (73)	572 (38)	-410 (96)	-249 (72)	16 (108)
C(8)	22276 (50)	95313 (60)	9157 (40)	656 (45)	1036 (65)	450 (34)	-238 (85)	-46 (67)	-86 (97)
C(9)	18384 (48)	104692 (56)	16637 (37)	670 (44)	937 (60)	355 (30)	75 (78)	14 (63)	-124 (95)
C(10)	8567 (47)	110050 (55)	16344 (39)	646 (45)	899 (58)	409 (32)	114 (75)	8 (65)	60 (93)
C(11)	26432 (51)	106697 (62)	24746 (42)	707 (48)	1171 (73)	445 (35)	-167 (90)	13 (68)	71 (106)
C(12)	38376 (48)	108367 (59)	21696 (40)	648 (44)	1039 (66)	432 (34)	-325 (79)	-158 (68)	133 (100)
C(13)	42079 (49)	97857 (54)	15049 (40)	696 (47)	876 (60)	445 (33)	54 (76)	-32 (68)	101 (94)
C(14)	34201 (47)	97863 (57)	6570 (39)	656 (46)	945 (64)	399 (31)	-296 (77)	27 (66)	116 (96)
C(15)	39324 (58)	89297 (71)	-729 (49)	758 (54)	1476 (88)	699 (46)	-766 (110)	173 (86)	282 (129)
C(16)	51698 (56)	90615 (69)	1053 (44)	792 (55)	1438 (84)	519 (38)	-393 (99)	142 (80)	-133 (125)
C(17)	53351 (48)	99074 (57)	9829 (40)	579 (42)	968 (61)	473 (33)	-155 (79)	16 (67)	133 (93)
C(19)	63035 (52)	94648 (63)	15909 (45)	746 (51)	1054 (67)	625 (40)	-82 (95)	41 (78)	127 (104)
O(83)	-20516 (42)	129370 (53)	12333 (37)	901 (43)	1680 (67)	947 (37)	-278 (88)	-169 (70)	634 (94)
C(18)	41927 (58)	85196 (64)	20206 (48)	912 (60)	1043 (70)	690 (44)	203 (95)	-46 (88)	-89 (121)
C(97)	56105 (57)	112626 (68)	6796 (45)	874 (58)	1355 (82)	532 (38)	266 (99)	-219 (84)	-515 (127)
O(20)	68333 (44)	85537 (52)	13693 (38)	1102 (48)	1629 (67)	940 (36)	-548 (87)	-272 (73)	1021 (103)
C(21)	66130 (56)	102331 (75)	24530 (50)	821 (59)	1601 (96)	692 (45)	-141 (117)	-332 (88)	82 (135)
C(22)	74983 (78)	96395 (91)	30470 (62)	1366 (86)	2062 (135)	978 (64)	-439 (159)	-1056 (128)	710 (201)