

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  $\Delta$  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,  $Z=4$ ,  $V=1865$  Å<sup>3</sup>. 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  $\Delta$  9-10, méthyl-21 norprogésterone,  $C_{21}H_{30}O_2$ .

Les cristaux de  $\Delta$  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>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{23}$	$\beta_{13}$	$\beta_{12}$
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)

La structure a été déterminée par méthodes directes (multisolution). Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de sections différences. Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique sont reportés sur le Tableau 1.

Le facteur  $R$  final est égal à 0,07.\*

**Discussion.** Sur la Fig. 1 sont reportés les distances et angles de valence et sur la Fig. 2 les angles dièdres relatifs aux atomes lourds de la molécule; les longueurs des liaisons C-H sont indiquées sur le Tableau 2.

Comme on pouvait le prévoir, *a priori*, l'hybridation  $sp^2$  du carbone C(10) entraîne un aplatissement de la partie supérieure du cycle  $A$ . Par rapport à la nortestostérone ou au nor-19 éthylnyl-17 $\beta$  androstène one-3 (Precigoux, Courseille, Geoffre & Busetta, 1974) on observe une fermeture des dièdres 1-10 et 1-2 de 3 à 6°. La fermeture du dièdre 5-10 semble moins significative, un angle de  $-13,9^\circ$  étant observé pour l'une des molécules de 19-nortestostérone.

Tableau 2. Longueurs des liaisons C-H (Å)

( $\sigma = 0,07$  Å).

C(1)—H(51)	1,12	C(15)—H(35)	0,96
C(1)—H(91)	1,05	C(15)—H(55)	0,98
C(2)—H(52)	1,00	C(16)—H(36)	1,01
C(2)—H(92)	0,92	C(16)—H(56)	0,93
C(4)—H(24)	1,04	C(18)—H(38)	0,91
C(6)—H(26)	1,02	C(18)—H(58)	1,03
C(6)—H(46)	1,00	C(18)—H(68)	1,04
C(7)—H(27)	0,93	C(97)—H(67)	0,99
C(7)—H(47)	1,19	C(97)—H(77)	0,99
C(8)—H(28)	1,08	C(97)—H(87)	1,00
C(11)—H(31)	1,13	C(21)—H(61)	0,89
C(11)—H(41)	0,94	C(21)—H(71)	1,14
C(12)—H(32)	1,00	C(22)—H(62)	1,00
C(12)—H(42)	1,11	C(22)—H(72)	1,12
C(14)—H(34)	1,19	C(22)—H(82)	1,01

Les 4 atomes O(83)—C(3)—C(4)—C(5) forment un ensemble plus plan que dans le cas de la 19 nortestostérone ou des testostérone. Le phénomène de conjugaison entre ces atomes est plus marqué: raccourcissement de C(3)—C(4) (1,42<sub>6</sub> au lieu de 1,45<sub>4</sub> Å); allongement de la liaison carbonyle 1,23<sub>3</sub> (au lieu de 1,22 Å); et surtout de la liaison C(4)—C(5) (1,35<sub>7</sub> Å au lieu de 1,32<sub>5</sub> Å).

Par contre, il ne semble pas y avoir de conjugaison importante entre les doubles liaisons C(4)—C(5) et C(10)—C(9); la liaison C(5)—C(10) reste relativement allongée (1,48<sub>5</sub> Å) et la liaison C(10)—C(9) conserve presque entièrement son caractère de double liaison.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30541: 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.

Le cycle pentagonal  $D$  porte en position  $\beta$  un groupement relativement volumineux (CO—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) directement en contact avec le méthyl C(18). On pouvait donc s'attendre à une déformation plus importante de ce cycle que celle observée pour les composés 17 $\beta$ -ol. En réalité, seul le carbone C(19) est directement en contact avec le groupement méthyl angulaire (2,84 Å). La différence de conformation entre le cycle  $D$  observé et celui des dérivés 17 $\beta$ -ol est donc vraisemblablement due à la seule différence des rayons de van der Waals des atomes de carbone et d'oxygène. De ce fait, la conformation observée est assez proche de celle déjà décrite par (Precigoux *et al.*, 1974) pour le dérivé 17 $\beta$  éthylnyl de l'androstène. Si l'on compare les paramètres  $\Delta$  et  $\varphi_m$  (Altona, Geise & Romers, 1968) relatifs au cycle  $D$  des deux molécules, pour le déphasage  $\Delta$  on obtient des valeurs comparables.  $\Delta = 22,2^\circ$  pour notre composé (au lieu de  $21,2^\circ$  pour le dérivé 17 $\beta$  éthylnyl).

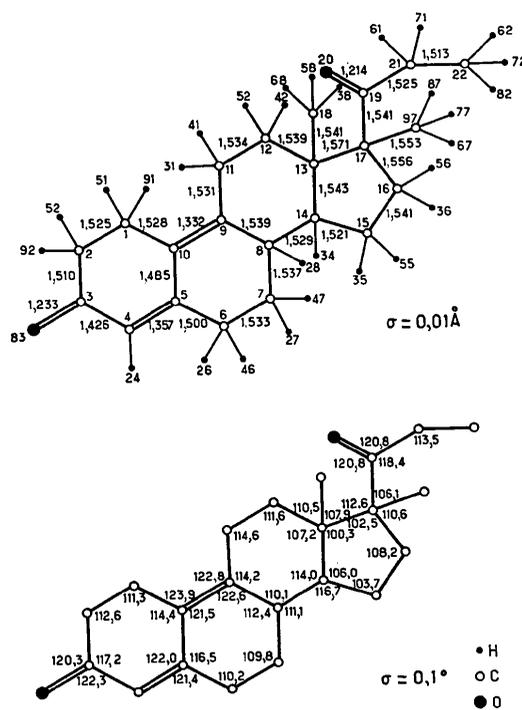


Fig. 1. Distances et angles interatomiques.

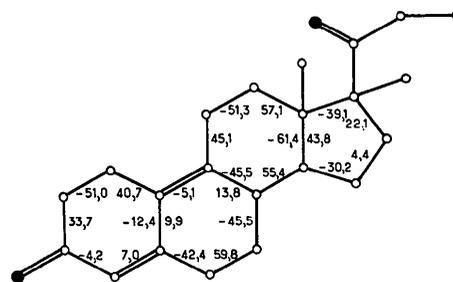


Fig. 2. Angles dièdres.

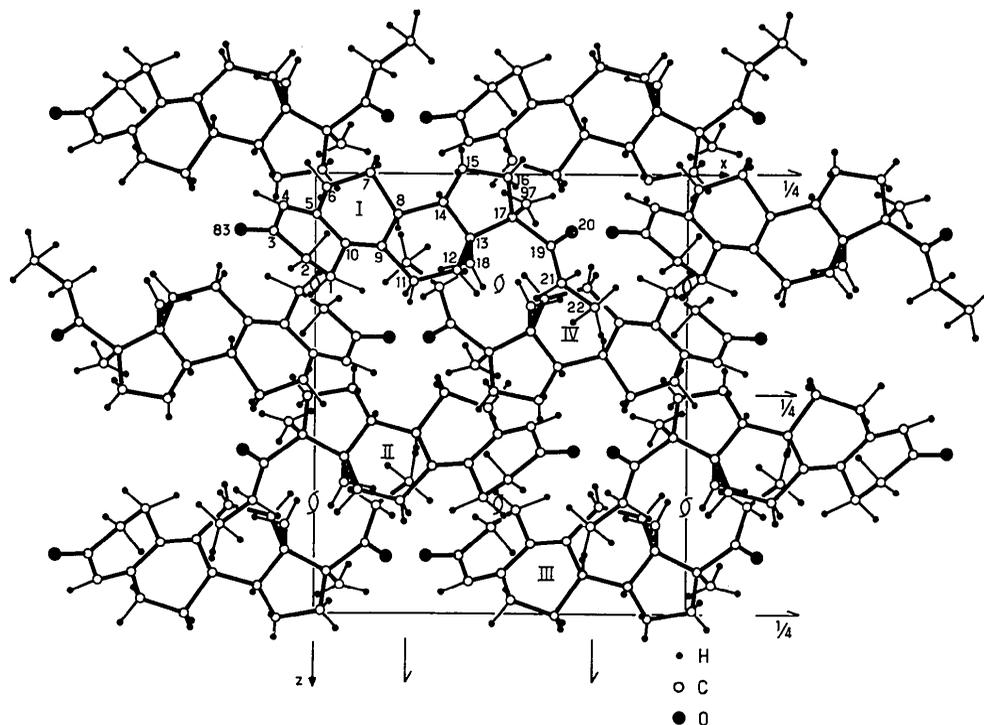


Fig. 3. Projection de la structure suivant l'axe  $b$ .

Le cycle  $D$  portant un carbone en  $17\beta$  se rapproche donc davantage de la forme enveloppe  $\beta$  théorique ( $\Delta = 36^\circ$ ) que le cas où l'on a une fonction  $17\beta$ -ol ( $\Delta = 18^\circ$  à  $21^\circ$ ).

Par contre, la déformation  $\varphi_m$  par rapport au pentagone régulier est moins importante dans notre cas ( $\varphi_m = 44,6^\circ$ ) que dans le cas du  $17\beta$ -éthynyl ( $\varphi = 46,9^\circ$ ), ou ce qui revient au même le cycle  $D$  de la  $\Delta$  9-10 méthyl-21 norprogestérone est légèrement plus plan: les angles dièdres sont plus fermés que dans le cas du  $17\beta$ -éthynyl ( $\langle \Delta|\varphi| \rangle = -1,8^\circ$ ).

La cohésion cristalline est réalisée uniquement par un ensemble de forces de van der Waals: on observe un grand nombre de distances intramoléculaires carbone-carbone entre 3,60 et 3,90 Å.

Le seul contact à caractère répulsif (c'est-à-dire correspondant à une distance atome-atome inférieure à

la somme des rayons de van der Waals) est observé entre l'oxygène O(83) et l'hydrogène H(31) (2,40, Å). De ce fait, on peut conclure que la molécule subit relativement peu de déformations de la part du champ cristallin. La projection suivant l'axe  $b$  est représentée sur la Fig. 3.

Les auteurs remercient la Société Roussel Uclaf en la personne de M. R. Bucourt pour la fourniture du composé étudié.

#### Références

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13-32.  
 PRECIGOUX, G., BUSETTA, B., COURSEILLE, C. & HOSPITAL, M. (1974). *Acta Cryst.* A paraître.  
 PRECIGOUX, G., COURSEILLE, C., GEOFFRE, S. & BUSETTA, B. (1974). *Acta Cryst.* B **30**, 2757-2759.