

## Hydroxy-17 $\beta$ Nor-19 Prégnatriène-4,9,11 Yne-20 One-3 Méthyl-18

PAR JEAN DELETRÉ, JEAN-PAUL MORNON ET GENEVIÈVE LEPICARD

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université Paris VI, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 10 avril 1974, accepté le 14 mai 1974)

$C_{21}O_2H_{24}$ , orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ ,  $a=21.24$ ,  $b=20.08$ ,  $c=7.75$  Å,  $Z=8$ . The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement converged at  $R=0.08$  for 3465 observed reflexions with identical weights. The molecules are linked by hydrogen bonds. There is a disorder in the conformation of ring *A* in molecule II.

Ce travail fait partie de l'étude de plusieurs stéroïdes possédant des propriétés progestomimétiques (Lepicard, Deletré & Mornon, 1973, 1974; Mornon,

Lepicard & Deletré, 1974) La structure de l'hydroxy-17 $\beta$  nor-19 prégnatriène-4,9,11 yne-20 one-3 méthyl-18 a été déterminée à l'aide du programme *MULTAN* après mesure de 3465 réflexions sur un diffractomètre automatique Siemens avec la radiation Cu  $K\alpha$ . Après affinement par moindres carrés et avant visualisation des atomes d'hydrogène sur série-différence,  $R$  valait 0,11.\* Les atomes d'hy-

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30494: 22 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 1 NZ, Angleterre.

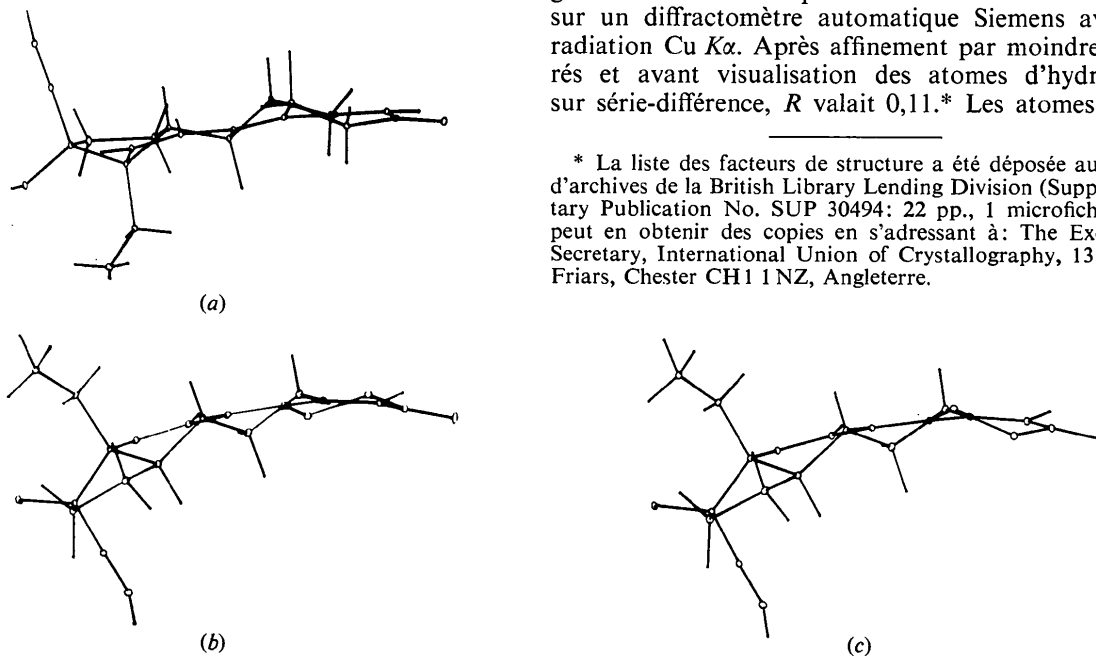


Fig. 1. Vues perspectives des molécules: (a) molécule I, (b) et (c) molécule II pour les deux conformations possibles du cycle *A*.

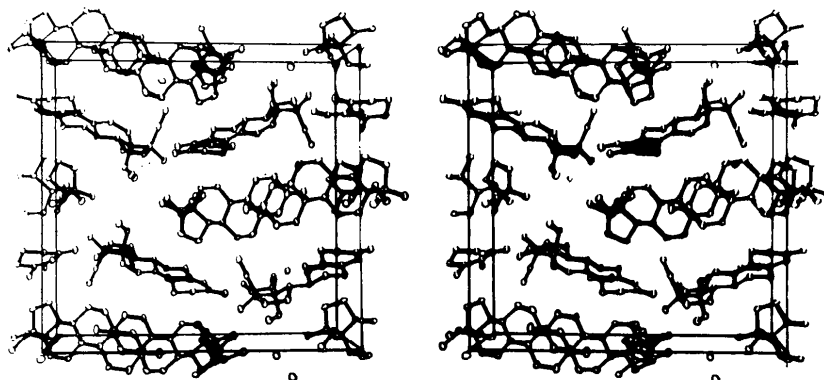


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure (selon c).

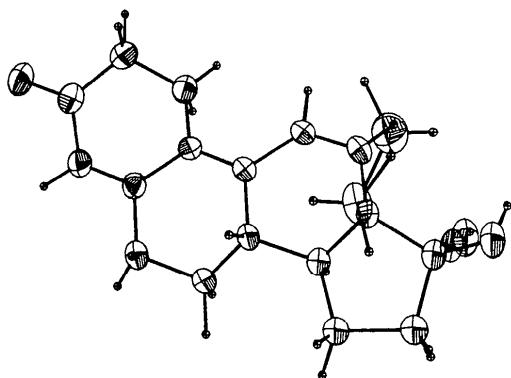


Fig. 3. Ellipsoïdes thermiques de la molécule I à 50% de probabilité.

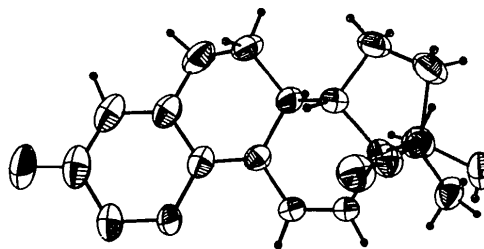


Fig. 4. Ellipsoïdes thermiques de la molécule II à 50% de probabilité, ceux relatifs aux atomes C(1) et C(2) sont sans signification.

Tableau 1. Coordonnées et facteurs de température

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B_{eq}$
O(1) (I)	-805 (2)	1726 (3)	-258 (7)	14 (1)	36 (2)	180 (10)	1 (1)	-14 (3)	-13 (4)	4,2
O(2) (I)	3783 (2)	3663 (3)	3469 (7)	12 (1)	33 (1)	173 (9)	-6 (1)	4 (3)	-10 (3)	3,9
C(1) (I)	923 (3)	1754 (4)	-78 (9)	14 (1)	27 (2)	130 (11)	1 (1)	-3 (3)	-12 (4)	3,3
C(2) (I)	280 (3)	1828 (3)	-980 (9)	17 (1)	23 (2)	116 (12)	-1 (1)	-7 (4)	-1 (4)	3,2
C(3) (I)	-265 (3)	1829 (3)	246 (9)	15 (1)	18 (1)	149 (12)	0 (1)	-5 (4)	2 (4)	3,1
C(4) (I)	-151 (3)	2014 (3)	2044 (9)	12 (1)	24 (2)	121 (12)	1 (1)	1 (3)	8 (4)	3,0
C(5) (I)	420 (3)	2207 (3)	2596 (8)	12 (1)	18 (1)	109 (10)	1 (1)	-1 (3)	8 (3)	2,5
C(6) (I)	468 (3)	2484 (4)	4428 (9)	11 (1)	32 (2)	129 (12)	-2 (1)	4 (3)	-8 (4)	3,4
C(7) (I)	1150 (3)	2473 (4)	5105 (8)	12 (1)	29 (2)	99 (10)	-2 (1)	5 (3)	-3 (4)	3,1
C(8) (I)	1570 (2)	2826 (3)	3770 (8)	10 (1)	23 (2)	105 (10)	-2 (1)	4 (3)	-7 (4)	2,6
C(9) (I)	1532 (2)	2467 (3)	2033 (7)	12 (1)	21 (2)	91 (9)	0 (1)	4 (3)	-2 (3)	2,6
C(10) (I)	987 (3)	2170 (3)	1538 (7)	12 (1)	21 (2)	84 (9)	1 (1)	0 (3)	4 (3)	2,5
C(11) (I)	2111 (3)	2451 (4)	1003 (8)	13 (1)	30 (2)	94 (10)	0 (1)	5 (3)	-8 (4)	3,1
C(12) (I)	2643 (3)	2765 (4)	1411 (8)	12 (1)	31 (2)	114 (10)	0 (1)	10 (3)	-8 (4)	3,3
C(13) (I)	2686 (3)	3187 (3)	3003 (8)	10 (1)	26 (2)	111 (11)	-2 (1)	1 (3)	-3 (4)	2,8
C(14) (I)	2260 (3)	2868 (3)	4370 (8)	11 (1)	23 (2)	111 (10)	-1 (1)	0 (3)	-4 (3)	2,8
C(15) (I)	2406 (3)	3245 (4)	6041 (9)	12 (1)	36 (2)	115 (11)	-4 (1)	3 (3)	-15 (5)	3,6
C(16) (I)	3130 (3)	3363 (4)	5915 (10)	15 (1)	45 (2)	129 (13)	-7 (2)	4 (4)	-19 (5)	4,4
C(17) (I)	3328 (3)	3179 (3)	4029 (9)	11 (1)	29 (2)	132 (11)	-4 (1)	1 (3)	-9 (4)	3,3
C(18) (I)	3618 (3)	2498 (4)	3986 (10)	11 (1)	36 (3)	160 (13)	-4 (2)	-4 (4)	1 (5)	3,9
C(19) (I)	3849 (3)	1969 (4)	3917 (11)	15 (1)	33 (2)	228 (16)	1 (2)	1 (4)	5 (6)	4,5
C(20) (I)	2507 (3)	3910 (3)	2576 (10)	15 (1)	24 (2)	213 (14)	1 (1)	10 (4)	6 (4)	3,9
C(21) (I)	2746 (3)	4183 (4)	808 (11)	21 (2)	38 (2)	200 (16)	-4 (2)	2 (5)	15 (5)	4,9
O(1) (II)	3591 (2)	10289 (4)	3492 (11)	14 (1)	58 (3)	504 (21)	1 (1)	-9 (5)	23 (7)	8,0
O(2) (II)	-1293 (2)	9880 (3)	6289 (7)	14 (1)	34 (2)	218 (10)	-3 (1)	9 (3)	1 (4)	4,4
C(1) (II)	1930 (0)	10700 (0)	2830 (0)	4,6 (0,0)						
C'(1) (II)	1935 (0)	10710 (0)	3530 (0)	4,6 (0,0)						
C(2) (II)	2615 (0)	10810 (0)	2830 (0)	4,6 (0,0)						
C'(2) (II)	2610 (0)	10815 (0)	3530 (0)	4,6 (0,0)						
C(3) (II)	3025 (3)	10220 (5)	3237 (11)	17 (2)	54 (4)	194 (16)	1 (2)	4 (4)	16 (7)	5,5
C(4) (II)	2746 (3)	9549 (4)	3072 (11)	19 (2)	43 (3)	193 (17)	11 (2)	5 (5)	5 (6)	5,0
C(5) (II)	2114 (3)	9456 (4)	3038 (10)	20 (2)	33 (2)	137 (13)	6 (2)	3 (4)	0 (5)	4,0
C(6) (II)	1839 (4)	8779 (4)	2865 (12)	23 (2)	30 (2)	238 (18)	12 (2)	-4 (5)	-19 (5)	4,9
C(7) (II)	1275 (3)	8680 (3)	4082 (11)	23 (2)	18 (2)	240 (17)	6 (1)	-15 (5)	1 (5)	4,3
C(8) (II)	765 (3)	9208 (3)	3663 (10)	17 (1)	17 (2)	178 (13)	2 (1)	-5 (4)	-8 (4)	3,4
C(9) (II)	1046 (3)	9905 (3)	3543 (9)	18 (1)	20 (2)	120 (11)	3 (1)	-1 (3)	5 (4)	3,1
C(10) (II)	1671 (3)	10012 (4)	3221 (9)	16 (1)	30 (2)	148 (13)	3 (1)	2 (4)	9 (5)	3,8
C(11) (II)	608 (3)	10461 (3)	3859 (10)	17 (1)	16 (2)	181 (13)	2 (1)	2 (4)	2 (4)	3,3
C(12) (II)	22 (3)	10403 (3)	4401 (9)	16 (1)	15 (1)	165 (12)	1 (1)	2 (4)	3 (4)	3,1
C(13) (II)	-270 (3)	9727 (3)	4688 (9)	14 (1)	17 (1)	141 (11)	1 (1)	-2 (3)	2 (4)	2,9
C(14) (II)	266 (3)	9230 (3)	5095 (9)	18 (1)	15 (1)	151 (12)	0 (1)	-2 (4)	4 (4)	3,1
C(15) (II)	-91 (4)	8595 (3)	5618 (10)	26 (2)	17 (2)	229 (15)	-4 (1)	-15 (5)	19 (4)	4,4
C(16) (II)	-674 (4)	8856 (4)	6587 (12)	26 (2)	23 (2)	230 (18)	-8 (2)	5 (5)	14 (5)	4,7
C(17) (II)	-658 (3)	9639 (3)	6359 (10)	18 (1)	22 (2)	157 (12)	-4 (1)	4 (4)	8 (4)	3,5
C(18) (II)	-326 (3)	9933 (4)	7865 (9)	20 (1)	24 (2)	152 (12)	-1 (1)	8 (4)	3 (4)	3,7
C(19) (II)	-38 (4)	10131 (4)	9061 (11)	29 (2)	30 (2)	180 (15)	0 (2)	11 (5)	7 (5)	4,8
C(20) (II)	-661 (3)	9518 (4)	3081 (10)	18 (1)	25 (2)	164 (14)	0 (1)	-14 (4)	-2 (4)	3,7
C(21) (II)	-1113 (3)	10048 (4)	2347 (11)	20 (1)	32 (2)	199 (15)	4 (2)	-10 (4)	11 (5)	4,5

Tableau 1 (suite)

	x	y	z	B
H(1) (I)	-516 (31)	2052 (33)	2706 (102)	1,0 (0,0)
H(2) (I)	268 (33)	2273 (36)	5389 (100)	4,4 (1,7)
H(3) (I)	439 (34)	2946 (37)	4298 (104)	5,3 (1,7)
H(4) (I)	1174 (31)	2726 (25)	6457 (101)	1,2 (1,6)
H(5) (I)	1239 (33)	2059 (35)	5646 (102)	1,8 (1,7)
H(6) (I)	1367 (32)	3383 (34)	3565 (101)	1,5 (0,0)
H(7) (I)	2371 (32)	2444 (35)	4789 (100)	0,4 (1,6)
H(8) (I)	2309 (32)	3007 (35)	7336 (98)	1,0 (0,0)
H(9) (I)	2194 (33)	3662 (36)	6185 (103)	2,2 (1,7)
H(10) (I)	3331 (32)	3121 (34)	6719 (98)	3,3 (1,6)
H(11) (I)	3191 (33)	3840 (34)	6182 (101)	1,6 (1,7)
H(12) (I)	2589 (34)	4177 (35)	3662 (101)	1,0 (0,0)
H(13) (I)	2108 (34)	3896 (35)	2531 (102)	1,4 (1,7)
H(14) (I)	3126 (34)	4193 (36)	760 (104)	3,6 (1,7)
H(15) (I)	2720 (0)	4530 (0)	920 (0)	3,0 (0,0)
H(16) (I)	2542 (33)	3935 (34)	-412 (101)	5,5 (1,7)
H(17) (I)	2976 (32)	2757 (34)	706 (99)	2,8 (1,7)
H(18) (I)	2177 (31)	2131 (33)	-123 (98)	2,3 (1,7)
H(19) (I)	1250 (33)	1751 (36)	-764 (102)	2,1 (1,7)
H(20) (I)	1008 (32)	1224 (36)	575 (99)	3,6 (1,7)
H(21) (I)	3978 (32)	1566 (34)	3866 (100)	5,0 (1,7)
H(22) (I)	3925 (31)	3605 (35)	2622 (100)	1,7 (1,7)
H(23) (I)	232 (33)	2164 (36)	-1762 (100)	2,1 (1,7)
H(24) (I)	265 (32)	1438 (35)	-2175 (101)	3,6 (1,7)
H(1) (II)	2994 (32)	9119 (34)	2750 (100)	1,9 (1,7)
H(2) (II)	2176 (33)	8536 (34)	3093 (99)	1,7 (1,7)
H(3) (II)	1751 (33)	8682 (36)	1692 (99)	4,1 (1,7)

Tableau 1 (suite)

	H(4) (II)	H(5) (II)	H(6) (II)	H(7) (II)	H(8) (II)	H(9) (II)	H(10) (II)	H(11) (II)	H(12) (II)	H(13) (II)	H(14) (II)	H(15) (II)	H(16) (II)	H(17) (II)	H(18) (II)	H(21) (II)	H(22) (II)
	1168 (32)	8249 (35)	4048 (103)	1,1 (1,7)													
	1461 (32)	8715 (36)	5371 (102)	0,9 (1,7)													
	620 (0)	9060 (0)	2580 (0)	3,0 (0,0)													
	531 (31)	9396 (33)	6258 (102)	1,3 (0,0)													
	-248 (33)	8371 (34)	4527 (101)	0,8 (0,0)													
	185 (33)	8392 (34)	6447 (99)	4,0 (1,7)													
	-666 (32)	8750 (35)	8017 (98)	1,3 (0,0)													
	-1021 (32)	8685 (35)	5856 (101)	1,8 (1,7)													
	-801 (33)	9096 (34)	3333 (101)	2,0 (1,7)													
	-401 (32)	9417 (34)	2207 (99)	0,7 (1,7)													
	-1295 (32)	9862 (36)	1316 (104)	5,6 (1,6)													
	-953 (33)	10446 (36)	1610 (105)	3,6 (1,6)													
	-1421 (33)	10275 (36)	3180 (98)	3,5 (1,7)													
	-208 (32)	10759 (33)	4627 (99)	0,7 (1,7)													
	719 (32)	10882 (33)	3537 (102)	3,3 (1,7)													
	35 (34)	10252 (36)	9998 (100)	3,0 (0,0)													
	-1271 (32)	10184 (37)	6372 (98)	2,7 (1,7)													

drogène portés par C(1) et C(2) de la molécule II n'ont pu être positionnés, le cycle A de cette molécule étant affecté par un phénomène de désordre. Il apparaissait clairement, en raison de l'augmentation continue des  $\beta_{33}$ ,  $\beta_{13}$ ,  $\beta_{23}$  des atomes C(1), C(2) et O(1) de la molécule II et du fort raccourcissement apparent de la distance C(1)-C(2) (1,42 Å), qu'un phénomène de

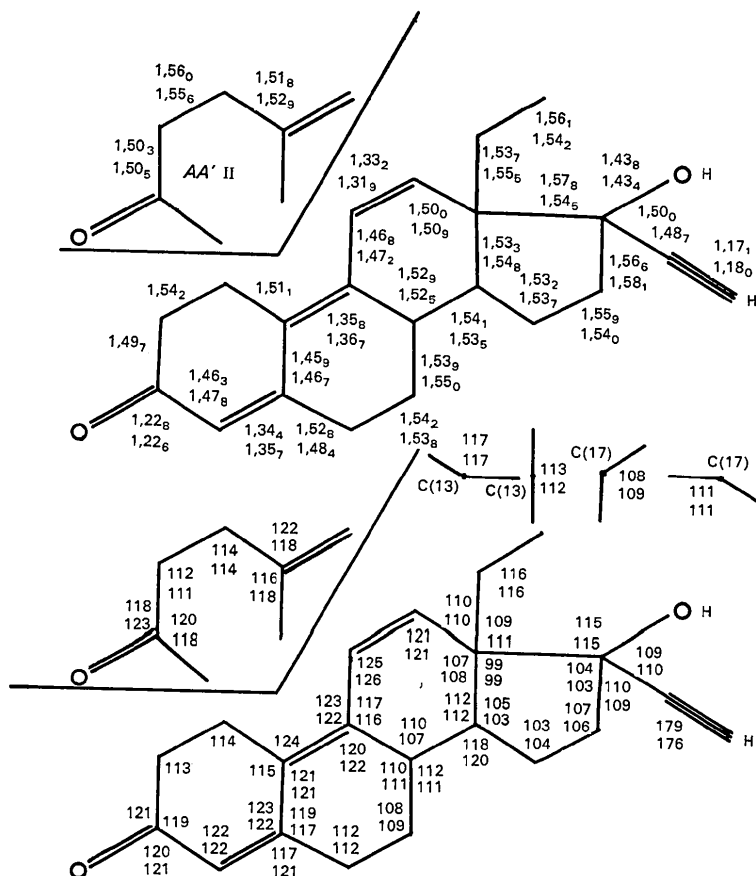


Fig. 5. Distances et angles; nombre supérieur pour la molécule I, nombre inférieur pour la molécule II. Les valeurs pour les cycles A et A' de la molécule II (cf. texte) sont données dans l'encadré (grandeurs non affiniées). Les  $\sigma$  moyens sont respectivement de 0,015 Å et de 2°.

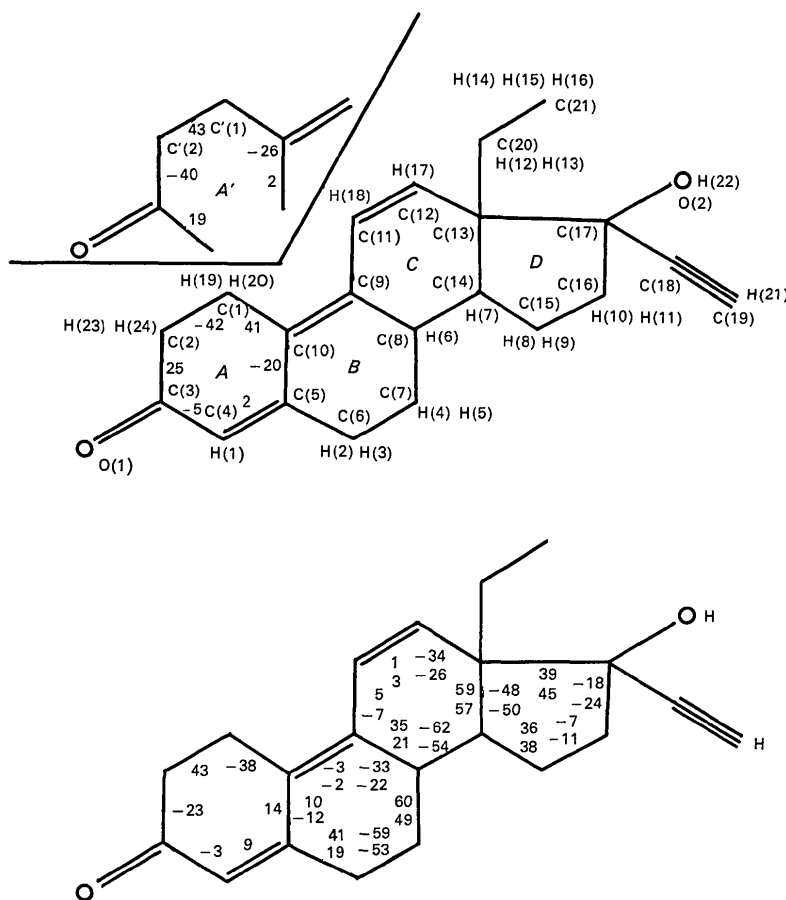


Fig. 6. Numérotation des atomes et angles dièdres. Nombre supérieur pour la molécule I, nombre inférieur pour la molécule II. Les valeurs pour les cycles *A* et *A'* de la molécule II (cf. texte) sont notées sur la figure supérieure.

désordre intervenait quant à la conformation du cycle *A* de cette molécule et qu'il ne s'agissait pas seulement d'une agitation thermique particulièrement forte. Un modèle plausible donnant des distances et angles convenables est possible pour une double localisation de C(1) et de C(2) avec un écart de 0,5 Å environ selon *c*. O(1) serait, dans ce modèle, moins facilement localisable et a été maintenu à sa position moyenne avec l'agitation thermique anisotrope qui lui est associée. Le remplacement de C(1) et C(2) anisotrope par C(1), C'(1), C(2), C'(2) isotrope ( $B = \bar{B}$  moléculaire) et de poids 0,5 laisse inchangé *R* sans qu'aucun affinement ne soit tenté sur ces nouveaux paramètres. *R* final vaut 0,08. Notons que O(1) de la molécule II n'est impliqué dans aucune liaison hydrogène. Ce désordre de conformation pour le cycle *A* est probablement responsable de différences significatives entre les angles et distances intramoléculaires autour de C(5) pour les molécules I et II et de la valeur relativement élevée de *R*. Les Figs. 1 à 6 donnent la géométrie de la molécule et celle de la structure, les ellipsoïdes thermiques, les

distances et angles et la numérotation des atomes et angles dièdres. Les coordonnées et les facteurs de température des atomes figurent dans le Tableau 1.

En dehors des contacts de van der Waals, la stabilité moléculaire est assurée par des liaisons hydrogène: O(2) [I]*xyz*...O(1) [II] $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$ : 2,75 Å, O(2)-H(22)-O(1): 168°, O(2) [I]*xyz*...O(2) [II] $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$ : 2,93 Å, O(2)-H(22)-O(2): 176°. Une discussion approfondie sera présentée ultérieurement.

Les auteurs remercient la société Roussel Uclaf qui leur a proposé cette étude.

#### Références

- LEPICARD, G., DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1723-1725.  
 LEPICARD, G., DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2751-2753.  
 MORNON, J. P., LEPICARD, G. & DELETTRE, J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2754-2756.