

## Hydroxy-17 $\beta$ Méthoxy-11 $\beta$ Nor-19 Pregnène-4 Yne-20 One-3

PAR RENÉE BALLY, GENEVIÈVE LEPICARD ET EVELYNE SURCOUF

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 5 juillet 1976, accepté le 24 septembre 1976)

**Abstract.** C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, orthorhombic, space group P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>,  $a = 22.254(7)$ ,  $b = 12.870(4)$ ,  $c = 6.401(2)$  Å,  $Z = 4$ . The structure was solved by direct methods.

Full-matrix least-squares refinement with identical weights converged at  $R = 0.073$  and  $R_w = 0.069$  for all the 2227 observed reflexions. The molecules are linked by hydrogen bonds.

**Introduction.** L'étude de stéroïde RU4843, décrite dans cet article, s'inscrit dans le cadre général de l'étude

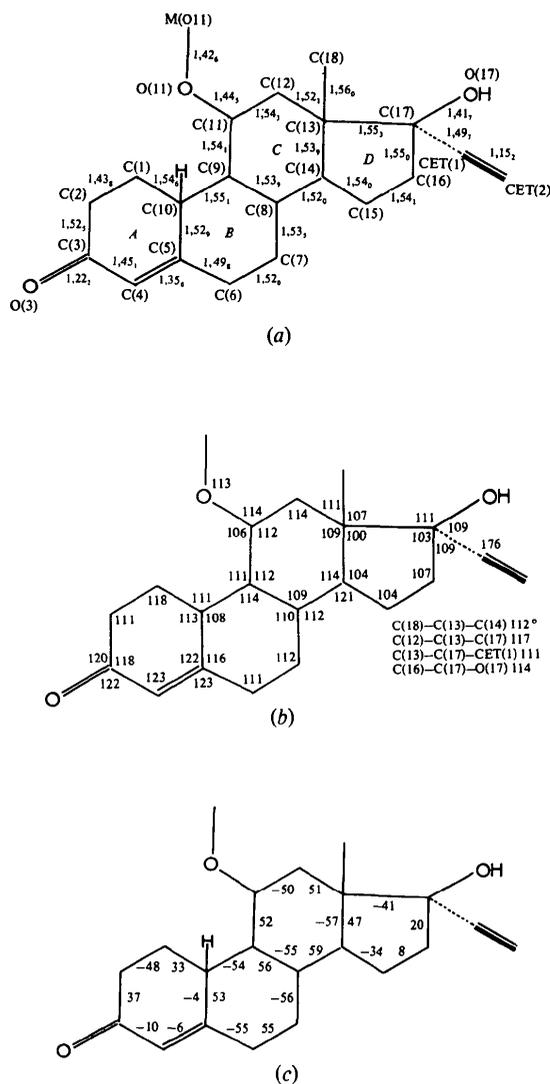


Fig. 1. (a) Longueurs de liaisons (Å),  $\sigma = 0.006$  Å. (b) Angles de valence (°),  $\bar{\sigma} = 0.7^\circ$ . (c) Angles de torsion (°).

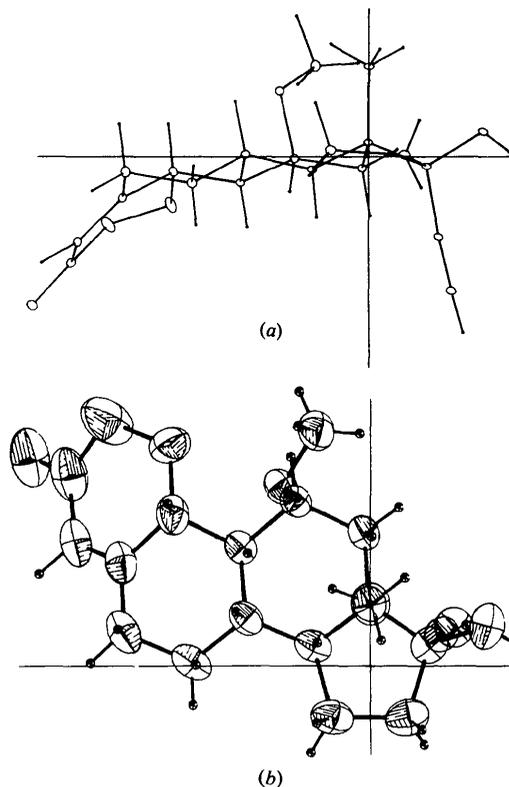


Fig. 2. (a) Projection de la molécule parallèlement à l'axe  $Ox$  du repère  $D$  ainsi défini: origine du repère au centre de gravité du cycle  $D$ ; axe  $x$  parallèle à la projection de  $[C(13)$ , milieu de  $C(15)–C(16)]$  sur le plan moyen du cycle  $D$  et orienté positivement vers  $C(15)–C(16)$ ; axe  $y$  perpendiculaire à  $x$  dans le plan, moyen du cycle  $D$  et orienté positivement vers  $C(14)–C(17)$ ; axe  $z$  perpendiculaire au plan  $xOy$  de manière à définir un trièdre direct. (b) Projection parallèlement à l'axe  $Oz$  du repère  $D$ . Les dessins ont été obtenus à l'aide du programme ORTEP, les ellipsoïdes d'agitation thermique étant à 50% de probabilité.

de stéroïdes progestomimétiques proposés par la Société Roussel Uclaf.

Les mesures d'intensités ont été effectuées sur diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la radiation Cu K $\alpha$  et en déduisant un fond continu théorique résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle  $\theta$ . Les positions des atomes C et O ont été déterminées sans difficulté par le programme *MULTAN*, celles des atomes H par série différence. Il n'a pas été possible de localiser les atomes H des carbones C(1) et C(2) par suite d'un phénomène évident de 'flip-flap' de ces deux derniers atomes, phénomène déjà signalé par Delettré, Mornon & Lepicard (1975),

Bucourt, Cohen & Lemoine (1975), Precigoux, Busetta, Courseille & Hospital (1975) et Cooper & Norton (1968).

Un essai de recherche de deux positions statistiques moyennes de C(1) et C(2) n'a pas abouti et les affinements se sont poursuivis avec 24 atomes H sur 28.\*

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32164: 11 pp.). 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. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ) avec déviations standard

La numérotation des atomes est conforme à la numérotation standard des stéroïdes, à ceci près: l'atome de carbone du groupe méthoxy-11 $\beta$  est noté M(O11), les deux atomes de carbone du groupe éthyne sont notés CET(1) et CET(2) avec l'atome d'hydrogène H(CET2). D'autre part les notations *a* ou *b* des atomes d'hydrogène correspondent aux positions  $\alpha$  ou  $\beta$ , exception faite pour M(O11) pour lequel la notation *a*, *b*, *c* est sans signification particulière. H(18C), H(18D) et H(18E) sont respectivement placés au-dessus des cycles C et D et à l'extérieur de la jonction CD.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C(1)	4553 (3)	4138 (4)	10770 (12)	39 (2)	68 (4)	626 (25)	0 (2)	-83 (6)	-26 (9)
C(2)	5097 (4)	4210 (6)	11976 (12)	67 (3)	113 (5)	450 (23)	36 (3)	-82 (7)	-56 (10)
C(3)	5275 (2)	3158 (6)	12880 (9)	26 (1)	143 (6)	249 (15)	20 (2)	14 (4)	-2 (8)
C(4)	5170 (2)	2246 (5)	11600 (9)	19 (1)	99 (4)	308 (15)	12 (2)	8 (3)	52 (7)
C(5)	4843 (2)	2275 (4)	9814 (9)	18 (1)	77 (3)	301 (13)	5 (1)	9 (3)	38 (7)
C(6)	4776 (2)	1357 (4)	8396 (11)	25 (1)	76 (3)	371 (18)	15 (2)	6 (4)	27 (7)
C(7)	4117 (3)	1094 (4)	8058 (9)	31 (1)	56 (3)	277 (14)	11 (2)	5 (4)	-3 (6)
C(8)	3760 (2)	2033 (3)	7258 (7)	22 (1)	56 (3)	181 (10)	8 (1)	9 (3)	-3 (5)
C(9)	3840 (2)	2950 (3)	8777 (7)	20 (1)	54 (2)	164 (9)	4 (1)	1 (3)	9 (5)
C(10)	4506 (2)	3255 (4)	9142 (9)	20 (1)	69 (3)	296 (14)	3 (1)	-9 (3)	42 (6)
C(11)	3469 (2)	3908 (3)	8126 (7)	19 (1)	52 (2)	198 (11)	5 (1)	2 (3)	-8 (5)
C(12)	2803 (2)	3634 (4)	7734 (7)	19 (1)	56 (2)	168 (10)	6 (1)	2 (3)	1 (5)
C(13)	2712 (2)	2709 (3)	6290 (6)	20 (1)	63 (3)	107 (8)	3 (1)	7 (2)	4 (4)
C(14)	3094 (2)	1790 (3)	7068 (7)	25 (1)	53 (2)	136 (9)	4 (1)	6 (3)	-6 (4)
C(15)	2872 (3)	870 (4)	5735 (9)	34 (1)	63 (3)	223 (12)	2 (2)	-7 (4)	-24 (5)
C(16)	2198 (3)	1096 (5)	5418 (9)	33 (1)	78 (3)	186 (12)	-6 (2)	-8 (3)	-20 (6)
O(1)	2079 (2)	2202 (4)	6279 (6)	24 (1)	73 (3)	109 (8)	-2 (2)	2 (3)	1 (5)
C(18)	2868 (3)	3004 (5)	3989 (7)	27 (1)	90 (4)	110 (9)	2 (2)	8 (3)	17 (5)
C(17)	1675 (1)	2801 (3)	5063 (5)	23 (1)	104 (3)	149 (7)	-2 (1)	-6 (2)	39 (4)
CET(1)	1833 (2)	2119 (4)	8449 (6)	21 (1)	62 (3)	129 (9)	-2 (1)	-7 (2)	13 (4)
CET(2)	1613 (2)	2051 (4)	10074 (7)	27 (1)	79 (3)	144 (10)	3 (2)	-4 (3)	15 (5)
O(11)	3767 (1)	4339 (2)	6319 (5)	21 (1)	53 (2)	244 (8)	4 (1)	8 (2)	28 (4)
M(O11)	3585 (3)	5375 (4)	5851 (12)	24 (1)	62 (3)	415 (18)	1 (1)	-5 (4)	47 (7)
O(3)	5550 (2)	3112 (4)	14530 (6)	33 (1)	171 (4)	217 (10)	24 (2)	-7 (3)	0 (6)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(4)	5407 (24)	1585 (46)	12150 (105)	5,0	H(15a)	2959 (25)	170 (45)	6312 (101)	4,6
H(6a)	4989 (25)	717 (46)	8888 (100)	4,8	H(15b)	3104 (25)	913 (46)	4351 (104)	4,6
H(6b)	4940 (26)	1564 (47)	7025 (112)	4,8	H(16a)	1945 (25)	615 (45)	6059 (101)	4,6
H(7a)	3983 (25)	907 (47)	9291 (103)	4,3	H(16b)	2130 (27)	1100 (49)	4178 (104)	4,6
H(7b)	4079 (25)	528 (45)	7149 (99)	4,3	H(MO11a)	3746 (28)	5826 (48)	6856 (105)	4,8
H(8)	3974 (22)	2300 (39)	5795 (86)	3,5	H(MO11b)	3859 (26)	5575 (48)	4509 (104)	4,8
H(9)	3672 (21)	2711 (39)	10038 (93)	3,1	H(MO11c)	3202 (26)	5490 (44)	5473 (104)	4,8
H(10)	4670 (24)	3594 (45)	7838 (103)	4,6	H(18C)	3273 (25)	3184 (44)	3707 (97)	4,1
H(11)	3500 (22)	4421 (40)	9546 (90)	3,4	H(18D)	2759 (26)	2565 (44)	3102 (102)	4,1
H(12a)	2627 (23)	3423 (41)	9100 (89)	3,2	H(18E)	2639 (26)	3570 (47)	3479 (102)	4,1
H(12b)	2568 (22)	4191 (39)	7189 (86)	3,2	H(CET2)	1425 (23)	1961 (45)	11274 (99)	4,1
H(14)	2955 (22)	1663 (42)	8526 (91)	3,5	H(O17)	1346 (25)	2540 (46)	5407 (115)	4,6

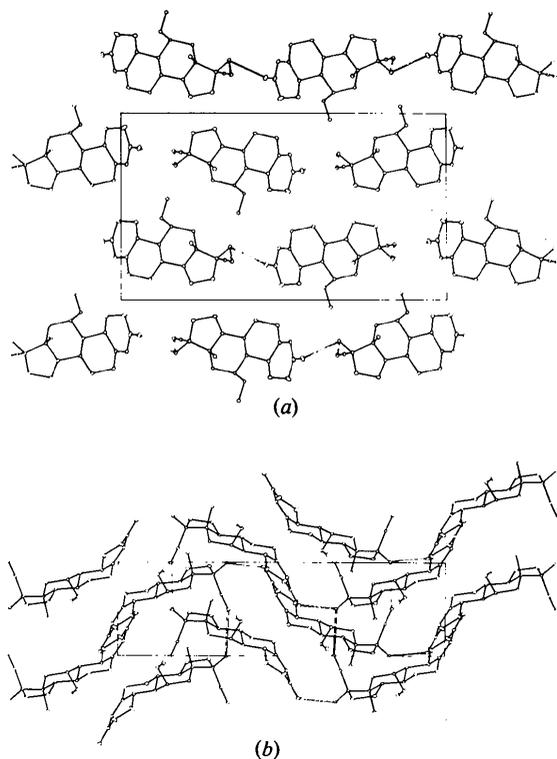


Fig. 3. (a) Projection de la structure selon l'axe  $c$ . (b) Projection de la structure selon l'axe  $b$ .

**Discussion.** La Fig. 1(a), (b) et (c) regroupe les valeurs numériques caractérisant la géométrie moléculaire. La

distance C(1)–C(2) très courte (1,438 Å) est la conséquence du phénomène de 'flip-flap' indiqué. Le groupe 17 $\beta$  OH est en orientation OH<sub>2</sub> (Mornon, Delettré, Lepicard, Bally, Surcouf & Bondot, 1977); l'angle de torsion C(16)–C(17)–O(17)–H(O17) vaut 77°. Le groupe 11 $\beta$  méthoxy est en position décalée [C(12)–C(11)–O(11)–M(O11) 73°].

La Fig. 2(a) et (b) illustre la conformation moléculaire générale. La Fig. 3(a) et (b) montre l'organisation cristalline. Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques.

La stabilité cristalline est assurée par un réseau de liaisons hydrogène: O(17)( $x,y,z$ )–H(O17)  $\cdots$  O(3)( $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 2 - z$ ) avec O(17)  $\cdots$  O(3) 2,78, H(O17)  $\cdots$  O(3) 1,96 Å, O(17)–H(O17)  $\cdots$  O(3) 166°; et C(2)–H(CET2)( $x,y,z$ )  $\cdots$  O(17)( $x,y,1 + z$ ) avec C(2)  $\cdots$  O(17) 3,34, H(CET2)  $\cdots$  O(17) 2,71 Å, C(2)–H(CET2)  $\cdots$  O(17) 171°.

#### Références

- BUCOURT, R., COHEN, N. C. & LEMOINE, G. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 903–907.  
 COOPER, A. & NORTON, D. A. (1968). *Acta Cryst.* B24, 811–824.  
 DELETTRE, J., MORNON, J.-P. & LEPICARD, G. (1975). *Acta Cryst.* B31, 450–453.  
 MORNON, J.-P., DELETTRE, J., LEPICARD, G., BALLY, R., SURCOUF, E. & BONDOT, P. (1977). *J. Steroid Biochem.* A paraître.  
 PRECIGOUX, G., BUSETTA, B., COURSEILLE, C. & HOSPITAL, M. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1527–1532.

*Acta Cryst.* (1977). B33, 615–618

## Complexe (1,1) Dihydroxy-11 $\beta$ ,17 $\beta$ Méthyl-18 Nor-19 Pregnadiène-4,9 Yne-20 One-3–Ethanol

PAR GENEVIÈVE LEPICARD, JEAN DELETTRE ET JEAN-PAUL MORNON

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 5 juillet 1975, accepté le 24 septembre 1976)

**Abstract.** C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, orthorhombic, space group P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>,  $a = 19.490$  (6),  $b = 12.608$  (4),  $c = 8.504$  (3) Å,  $Z = 4$ . The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement with identical weights converged at  $R = 0.052$  and  $R_w = 0.054$  for all the 2135 observed reflexions. The mole-

cules are linked by hydrogen bonds. The ethanol molecule possesses a higher thermal vibration than the steroid molecule.

**Introduction.** L'étude du stéroïde (RU2732), décrite dans cet article, fait suite à celle concernant le composé