

## La Structure Cristalline et Moléculaire du Stéroïde Acétoxy-17 $\beta$ Cyano-5 $\alpha$ Androstanone-3, C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N

PAR AIMERY CARON\* ET CLAUDINE PASCARD

*Laboratoire de Cristallochimie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France*

ET CLAUDE AGAMI ET ANTOINE KASAKOS

*Université de Paris VI, Laboratoire de Chimie Organique, ERA–CNRS, 75230 Paris, France*

(Reçu le 8 juillet 1977, accepté le 18 juillet 1977)

Crystalline 17 $\beta$ -acetoxy-5 $\alpha$ -cyanoandrostan-3-one, C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N, is orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ , with  $a = 14.155$  (7),  $b = 12.480$  (6) and  $c = 10.940$  (6) Å. The structure was solved by direct methods (*MULTAN*) and refined by the least-squares method to a final  $R$  value of 5.4% with 1543 observed intensities measured on a diffractometer. The effect of the cyano group on the structure is discussed. The  $D$  ring has the expected half-chair conformation but the endocyclic torsional angles around C(15)–C(16) and C(16)–C(17) relate it more to that of a 17-one steroid rather than steroids with other  $\beta$ -substituents (including hydroxy) on C(17).

### Introduction

Récemment, Agami, Kazakos & Levisalles (1975) ont publié les résultats d'une étude du mécanisme de réduction du cholestanone-3 par le tri-*tert*-butoxy-aluminohydrure de lithium, LiAlH(*t*-ButO)<sub>3</sub>, dans le tétrahydrofurane, à 25 °C.

Il y était démontré que le rapport attaque *équatoriale*/attaque *axiale* est très sensible à la nature du substituant en position 5 $\alpha$ ; ce rapport augmente selon la séquence suivante:



Dans le but de mieux comprendre ces résultats, nous avons entrepris d'étudier et de comparer les structures moléculaires de l'androstane substitué à la position 5 $\alpha$  avec ces mêmes groupes. Nous rapportons ici la

\* Adresse permanente: College of the Virgin Islands, St-Thomas, US Virgin Islands, 00801.

structure de la tête de cette série de dérivés stéroïdiques, l'acétoxy-17 $\beta$  cyano-5 $\alpha$  androstanone-3, ACAO (Fig. 1).

### Partie expérimentale

Les données cristallographiques sont résumées dans le Tableau 1. Un cristal prismatique de dimensions 0,25 × 0,25 × 0,4 mm a été choisi pour enregistrer un total de 2007 intensités dont 1543 ont été classées comme observées et 464 comme inobservées d'après le critère  $I_{\text{inob.}} < 3\sigma(I)$ . L'enregistrement a été effectué sur un diffractomètre Philips PW 1100 équipé d'un monochromateur au graphite avec la radiation Cu  $K\alpha$  selon la méthode de balayage  $\theta$ - $2\theta$  ( $\theta_{\text{max}} = 68^\circ$ ). L'intégrité du cristal a été vérifiée par la constance des intensités de référence durant l'enregistrement. Les intensités ont alors été converties en facteurs de structure\* de la façon usuelle sans tenir compte des erreurs d'absorption.

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32944: 13 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.

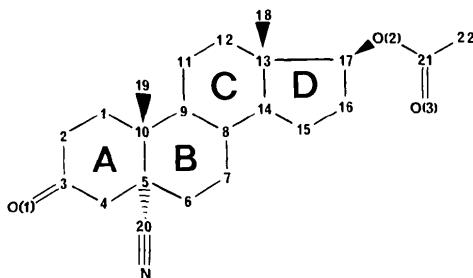


Fig. 1. Numérotation des atomes. (Les hydrogènes portent le même numéro que les carbones auxquels ils sont liés.)

Tableau 1. *Données cristallographiques*

C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N,  $M_r = 337,5$   
 $F(000) = 776$   
 $Z = 4$   
 $a = 14,155$  (7) Å  
 $b = 12,480$  (6)  
 $c = 10,940$  (6)

$V = 1932,6$  Å<sup>3</sup>  
 $D_x = 1,229$  g cm<sup>-3</sup>  
 $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418$  Å  
 $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 6,5$  cm<sup>-1</sup>  
 Groupe spatial:  $P2_12_12_1$

## Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main &

Tableau 2. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$  pour N, O, C;  $\times 10^3$  pour H) et facteurs d'agitation thermique isotrope pour les H

Les écarts-type sont entre parenthèses.

	x	y	z
C(1)	1567 (4)	6626 (5)	2734 (4)
C(2)	1621 (4)	5888 (5)	3844 (5)
C(3)	708 (4)	5338 (4)	4176 (5)
C(4)	57 (4)	5019 (4)	3165 (5)
C(5)	18 (3)	5843 (3)	2116 (4)
C(6)	-636 (4)	5452 (4)	1086 (5)
C(7)	-699 (4)	6269 (5)	69 (6)
C(8)	276 (3)	6591 (4)	-438 (4)
C(9)	907 (3)	7005 (4)	597 (4)
C(10)	1032 (3)	6157 (3)	1640 (4)
C(11)	1855 (4)	7450 (5)	120 (5)
C(12)	1762 (4)	8199 (4)	-967 (5)
C(13)	1170 (3)	7709 (4)	-1986 (4)
C(14)	207 (3)	7422 (4)	-1443 (4)
C(15)	-426 (4)	7213 (6)	-2556 (5)
C(16)	-111 (4)	8090 (6)	-3459 (6)
C(17)	868 (4)	8470 (5)	-3018 (5)
C(18)	1672 (5)	6735 (5)	-2534 (6)
C(19)	1560 (4)	5167 (5)	1168 (6)
C(20)	-426 (3)	6817 (4)	2652 (4)
C(21)	2275 (4)	9039 (4)	-4101 (5)
C(22)	2846 (5)	8808 (6)	-5219 (6)
O(1)	510 (4)	5147 (4)	5235 (4)
O(2)	1493 (2)	8444 (3)	-4087 (3)
O(3)	2482 (3)	9670 (3)	-3308 (4)
N	-781 (3)	7533 (3)	3100 (4)

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
H(1)	124 (3)	727 (4)	293 (4)	2,4 (0,9)
H'(1)	218 (3)	677 (4)	244 (4)	2,6 (0,9)
H(2)	220 (4)	525 (4)	365 (5)	5,5 (1,4)
H'(2)	182 (4)	629 (5)	459 (5)	6,0 (1,5)
H(4)	26 (3)	441 (4)	284 (4)	4,0 (1,2)
H'(4)	-63 (4)	490 (4)	351 (4)	4,4 (1,2)
H(6)	-34 (4)	478 (5)	81 (5)	5,1 (1,4)
H'(6)	-128 (4)	520 (4)	141 (5)	5,9 (1,4)
H(7)	-100 (3)	691 (3)	25 (4)	1,6 (0,8)
H'(7)	-106 (4)	598 (4)	-52 (4)	4,1 (1,3)
H(8)	53 (3)	595 (3)	-79 (4)	1,8 (0,8)
H(9)	51 (3)	764 (3)	99 (4)	1,8 (0,8)
H(11)	224 (3)	683 (4)	-12 (4)	3,6 (1,2)
H'(11)	216 (3)	783 (4)	83 (5)	4,0 (1,1)
H(12)	248 (4)	841 (4)	-129 (5)	5,6 (1,3)
H'(12)	140 (5)	884 (5)	-84 (6)	7,0 (1,7)
H(14)	-1 (3)	798 (3)	-107 (4)	2,1 (1,0)
H(15)	-115 (4)	732 (5)	-230 (5)	6,1 (1,4)
H'(15)	-24 (4)	643 (6)	-294 (6)	7,9 (1,9)
H(16)	-54 (5)	878 (7)	-342 (7)	10,6 (2,4)
H'(16)	-3 (6)	772 (6)	-438 (7)	9,5 (2,1)
H(17)	84 (3)	918 (4)	-272 (4)	3,3 (1,0)
H(18)	227 (4)	700 (4)	-282 (5)	4,7 (1,3)
H'(18)	179 (4)	620 (4)	-195 (5)	4,8 (1,3)
H''(18)	132 (3)	651 (4)	-326 (5)	3,8 (1,1)
H(19)	133 (4)	492 (4)	40 (5)	5,2 (1,4)
H'(19)	218 (5)	541 (6)	99 (7)	8,4 (2,0)
H''(19)	157 (4)	463 (4)	174 (5)	4,2 (1,2)
H(22)	255 (4)	902 (5)	-592 (6)	6,2 (1,6)
H'(22)	347 (5)	925 (5)	-525 (6)	8,0 (1,8)
H''(22)	305 (5)	807 (5)	-524 (6)	6,9 (1,7)

Woolfson, 1971) à partir de 240 réflexions pour lesquelles  $E > 1,50$ . Sur 16 solutions de phases, une avait une figure de mérite nettement supérieure aux autres et la densité électronique correspondante révéla tous les atomes, autres qu'hydrogène, avec une valeur de  $R$  de 28%.

L'affinement a été effectué par la méthode des moindres carrés en minimisant la quantité  $\sum w\Delta F^2$  et en résolvant la matrice entière. La pondération utilisée ( $w = 1/\sigma_{F_o}^2$ ) est basée sur les erreurs statistiques de comptage (Stout & Jensen, 1968). Les facteurs de diffusion atomique choisis sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

Durant la première phase de l'affinement, seuls les coordonnées et les facteurs de température isotropes des atomes autres qu'hydrogène ont été affinés pour atteindre une valeur de  $R$  de 12,7%. Puis, les paramètres thermiques anisotropes ont été introduits et  $R$  est descendu jusqu'à 10%. A ce stade, deux synthèses de Fourier-différence ont révélé les 31 atomes d'hydrogène. La valeur de leur densité électronique variait de 0,43 à 0,24 e Å<sup>-3</sup>; seul un pic parasite de 0,25 e Å<sup>-3</sup> avait une densité supérieure à celle de deux atomes d'hydrogène, H(15) et H(12). L'affinement a été alors repris en incluant les paramètres spatiaux et thermiques (isotropes) des hydrogènes dans les calculs. La convergence a été atteinte rapidement avec des valeurs finales des facteurs  $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o|$  et  $R_w = (\sum w\Delta F^2 / \sum wF_o^2)^{1/2}$  égales à 5,4 et 6,5%, respectivement. Les valeurs des paramètres atomiques sont données dans le Tableau 2.

## Structure et discussion

## Mouvements thermiques

Une version locale du programme *JMTFAC* (Burns, Ferrier & McMullan, 1967a,b, 1968; André, 1977) a été utilisée pour décomposer les ellipsoïdes thermiques des atomes en tenseurs de translation, **T**, de libration,  $\omega$ , et mouvement en vrille, **S**, par la méthode de Schomaker & Trueblood (1968).

Tout d'abord, la molécule entière a été considérée comme rigide, l'origine étant choisie au centre de masse. Les premiers résultats ont démontré que les atomes d'azote, d'oxygène et de carbone du groupe acétyle ont des mouvements indépendants et doivent donc être exclus de l'analyse du corps rigide. Avec ces modifications, les résultats (Tableaux 3 et 4) s'améliorent nettement et sont tout à fait vraisemblables. En effet, l'axe principal de libration fait un angle très faible (5,6°) avec l'axe de moindre inertie (dans la longueur de la molécule); de plus, la valeur moyenne des écarts,  $|U_{ij}^{obs} - U_{ij}^{cal}|$ , et des écarts-type,  $\sigma(U_{ij})$ , sont très proches, 0,0030 et 0,0028 Å<sup>2</sup>; enfin, la différence  $|U_{ij}^{obs}$

—  $U_{ij}^{cal}$  est supérieure à  $3\sigma(U_{ij})$  pour seulement sept  $U_{ij}$  sur 120.

Les amplitudes de libration ont été utilisées pour corriger les longueurs des liaisons atomiques (Cruickshank, 1956; Caron & Donohue, 1964). Les

Tableau 3. Paramètres thermiques de corps rigide dans le système des axes d'inertie [seuls les atomes C(1) à C(20) sont inclus dans l'analyse]

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 359 (12) & 13 (12) & 37 (12) \\ & 288 (16) & 20 (16) \\ & & 286 (20) \end{pmatrix} \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 60 (48) & 48 (64) & -189 (50) \\ 25 (39) & -96 (79) & -257 (27) \\ -27 (30) & -13 (22) & 35 (92) \end{pmatrix} \times 10^{-5} \text{ rad \AA}$$

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} 783 (65) & -39 (21) & 52 (24) \\ & 136 (20) & 0 (16) \\ & & 133 (16) \end{pmatrix} \times 10^{-5} \text{ rad}^2$$

Moments d'inertie  
(cgs  $\times 10^{37}$ )

1,444  
7,893  
8,498

Cosinus directeurs des axes  
d'inertie

-0,2048    -0,4028    0,8921  
0,9519    0,1305    0,2773  
-0,2280    0,9059    0,3568

Tableau 4. Amplitudes et cosinus directeurs des axes de translation et libration [seuls les atomes C(1) à C(20) sont inclus dans l'analyse]

	Amplitudes	Cosinus directeurs (axes <i>a,b,c</i> )		
$T_1$	0,16 Å	0,2504	0,7120	0,6562
$T_2$	0,19	-0,1230	0,6909	-0,7123
$T_3$	0,17	-0,9602	0,1038	0,2595
$\omega_1$	2,04°	0,2197	0,8197	0,5290
$\omega_2$	5,09	0,2524	0,4737	0,8438
$\omega_3$	2,11	-0,9447	0,3145	0,0925

corrections sont faibles, (entre 0,002 et 0,007 Å) et affectent principalement les liaisons atomiques perpendiculaires à la longueur de la molécule (Tableau 5).

### La molécule

La forme classique de la molécule du ACAO est illustrée par la Fig. 2; ses dimensions sont données dans les Tableaux 5–10. La géométrie des atomes d'hydrogène, qui est tout à fait normale est résumée dans le Tableau 6. Les angles de valence et de torsion des autres atomes sont présentés dans les Tableaux 7–10 où ils sont comparés avec les valeurs de quatre structures de stéroïdes possédant le même squelette, substitué de la même façon en C(3), C(10), C(13) et

Tableau 6. Distances (Å) et angles (°) représentatifs des atomes d'hydrogène (écarts-type entre parenthèses)

	C–H	∠CCH	∠HCH
Max.	1,16 (6)	117 (4)	117 (5)
Min.	0,86 (4)	99 (4)	102 (5)
Moy.	0,99 (7)	109 (3)	109 (5)

Tableau 7. Angles exocycliques (°) (écarts-type entre parenthèses)

C(2)–C(3)–O(1)	121,0 (5)	C(14)–C(13)–C(18)	112,3 (4)
C(4)–C(3)–O(1)	120,8 (5)	C(17)–C(13)–C(19)	109,4 (4)
C(4)–C(5)–C(20)	105,5 (4)	C(13)–C(17)–O(2)	113,9 (4)
C(6)–C(5)–C(20)	107,0 (4)	C(16)–C(17)–O(2)	106,6 (4)
C(10)–C(5)–C(20)	108,2 (4)	C(5)–C(20)–N	177,0 (5)
C(1)–C(10)–C(19)	109,3 (4)	C(22)–C(21)–O(2)	110,5 (5)
C(5)–C(10)–C(19)	110,8 (4)	C(22)–C(21)–O(3)	125,7 (5)
C(9)–C(10)–C(19)	110,7 (4)	O(2)–C(21)–O(3)	123,8 (5)
C(12)–C(13)–C(18)	110,5 (4)	C(17)–O(2)–C(21)	119,9 (4)

Tableau 5. Longueurs des liaisons atomiques (Å) (écarts-type entre parenthèses)

	Distance sans correction thermique	Distance avec correction thermique	Distance sans correction thermique	Distance avec correction thermique
C(1)–C(2)	1,526 (8)	1,528	C(10)–C(19)	1,533 (7)
C(1)–C(10)	1,533 (7)	1,539	C(11)–C(12)	1,518 (8)
C(2)–C(3)	1,508 (9)	1,513	C(12)–C(13)	1,522 (7)
C(3)–C(4)	1,493 (8)	1,499	C(13)–C(14)	1,530 (6)
C(3)–O(1)	1,216 (7)	1,218	C(13)–C(17)	1,536 (8)
C(4)–C(5)	1,542 (7)	1,545	C(13)–C(18)	1,531 (8)
C(5)–C(6)	1,538 (7)	1,545	C(14)–C(15)	1,533 (8)
C(5)–C(10)	1,575 (6)	1,580	C(15)–C(16)	1,540 (10)
C(5)–C(20)	1,489 (6)	1,496	C(16)–C(17)	1,542 (8)
C(6)–C(7)	1,512 (8)	1,515	C(17)–O(2)	1,467 (6)
C(7)–C(8)	1,541 (7)	1,546	C(20)–N	1,137 (6)
C(8)–C(9)	1,533 (10)	1,540	C(21)–C(22)	1,494 (9)
C(8)–C(14)	1,515 (7)	1,518	C(21)–O(2)	1,333 (6)
C(9)–C(10)	1,567 (6)	1,570	C(21)–O(3)	1,207 (7)
C(9)–C(11)	1,543 (7)	1,548		

Tableau 8. Comparaison d'angles de valence endocycliques parmi des stéroïdes sélectionnés (°)

	(I) ( $\sigma = 0,5^\circ$ )	(II) ( $\sigma = 1^\circ$ )	(II') ( $\sigma = 1^\circ$ )	(III) ( $\sigma = 0,5^\circ$ )	Moyenne	ACAO
C(10)–C(1)–C(2)	113,6	116	113	114,5	114,3 (1,3)	114,5 (4)
C(1)–C(2)–C(3)	111,2	111	111	113,4	111,6 (1,1)	115,1 (5)
C(2)–C(3)–C(4)	116,5	113	116	116,7	115,6 (1,7)	118,1 (5)
C(3)–C(4)–C(5)	110,5	111	110	114,8	111,5 (2,2)	113,3 (4)
C(4)–C(5)–C(10)	112,7	113	114	112,8	113,1 (0,5)	112,3 (4)
C(5)–C(10)–C(1)	107,4	106	107	106,4	106,7 (0,6)	106,7 (4)
C(10)–C(5)–C(6)	112,9	112	111	113,2	112,3 (1,0)	112,6 (4)
C(5)–C(6)–C(7)	110,7	111	110	111,7	110,8 (0,7)	111,2 (4)
C(6)–C(7)–C(8)	112,4	114	110	112,6	112,2 (1,7)	112,8 (4)
C(7)–C(8)–C(9)	111,1	110	114	111,7	111,7 (1,7)	110,1 (4)
C(8)–C(9)–C(10)	112,6	112	112	113,4	112,5 (0,7)	112,1 (3)
C(9)–C(10)–C(5)	107,0	106	107	106,7	106,7 (0,5)	107,9 (3)
C(14)–C(8)–C(9)	108,9	109	105	109,0	108,0 (2,0)	110,1 (4)
C(8)–C(9)–C(11)	111,7	111	112	111,0	111,4 (0,5)	112,2 (4)
C(9)–C(11)–C(12)	113,5	113	112	114,0	113,1 (0,8)	114,3 (4)
C(11)–C(12)–C(13)	110,7	112	111	110,8	111,1 (0,6)	112,0 (4)
C(12)–C(13)–C(14)	109,4	107	108	108,2	108,2 (1,0)	107,5 (4)
C(13)–C(14)–C(8)	113,6	114	114	113,7	113,8 (0,2)	112,6 (4)
C(17)–C(13)–C(14)	99,5	99	100	101,2	99,9 (0,9)	100,5 (4)
C(13)–C(14)–C(15)	104,5	103	104	104,5	104,0 (0,7)	104,6 (4)
C(14)–C(15)–C(16)	103,5	105	104	104,7	104,3 (0,7)	102,7 (5)
C(15)–C(16)–C(17)	106,3	105	106	106,6	106,0 (0,7)	106,1 (5)
C(16)–C(17)–C(13)	104,6	105	102	104,1	103,9 (1,3)	106,9 (4)

(I) Hydroxy-17 $\beta$  androstanone-3 monohydraté (Busetta, Courseille, Fornies-Marquina & Hospital, 1972). (II) et (II') Hydroxy-17 $\beta$  androstanone-3 (Courseille, Precigoux, Leroy & Busetta, 1973). (III) Toluène-*p*-sulphonate-17 $\beta$  d'androstanone-3 à  $-170^\circ\text{C}$  (de Graaff & Romers, 1974).

Tableau 9. Comparaison d'angles de torsion endocycliques parmi des stéroïdes sélectionnés (°) (écarts-type entre parenthèses)

	(I)	(II)	(II')	(III)	Moyenne	ACAO
C(1)–C(2)	-51,1	55	-52	-48,9	-51,8 (2,5)	-44,8
C(2)–C(3)	49,0	52	49	37,2	46,8 (6,6)	35,5
C(3)–C(4)	-51,2	-53	-50	-38,7	-48,2 (6,5)	-38,0
C(4)–C(5)	55,9	57	56	49,9	54,7 (3,2)	51,2
C(5)–C(10)	-57,5	-56	-59	-58,0	-57,6 (1,2)	-59,3
C(10)–C(1)	55,2	56	56	57,8	56,2 (1,1)	56,1
$\text{I}A_{\text{moy.}}^{\text{I}}$	53,3	55	54	48,4	52,6 (2,8)	47,5
C(5)–C(6)	-58,0	-58	-63	-56,4	-58,8 (2,9)	-54,8
C(6)–C(7)	53,3	53	56	51,9	53,6 (1,7)	54,6
C(7)–C(8)	-52,0	-52	-53	-50,9	-52,0 (0,9)	-56,0
C(8)–C(9)	54,9	55	54	54,7	54,6 (0,4)	57,6
C(9)–C(10)	56,8	-59	-56	-56,0	-57,0 (1,4)	-56,6
C(10)–C(5)	58,6	60	61	56,9	59,1 (1,8)	54,9
$\text{I}B_{\text{moy.}}^{\text{I}}$	55,6	56	57	54,5	55,9 (1,1)	55,8
C(8)–C(9)	-52,5	-52	-57	-52,2	-53,4 (2,4)	-49,4
C(9)–C(11)	51,7	52	57	52,1	53,2 (2,5)	46,8
C(11)–C(12)	-53,3	-56	-55	-54,5	-54,7 (1,1)	-51,2
C(12)–C(13)	55,4	56	56	55,8	55,8 (0,3)	56,8
C(13)–C(14)	-60,2	-60	-62	-60,7	-60,0 (1,0)	-62,4
C(14)–C(8)	57,8	58	61	58,6	58,8 (1,5)	54,0
$\text{I}C_{\text{moy.}}^{\text{I}}$	55,2	56	58	55,6	56,0 (1,3)	53,4
C(13)–C(14)	46,2	46	49	46,0	46,8 (1,5)	43,8
C(14)–C(15)	-34,1	-31	-33	-32,1	-32,6 (1,3)	-39,5
C(15)–C(16)	7,9	3	4	4,8	4,9 (2,1)	19,0
C(16)–C(17)	20,6	26	25	24,6	24,0 (2,4)	7,8
C(17)–C(13)	-40,6	-44	-45	-43,2	-43,2 (1,9)	-31,3
$\text{I}D_{\text{moy.}}^{\text{I}}$	29,9	30	31	30,1	30,3 (0,6)	28,3

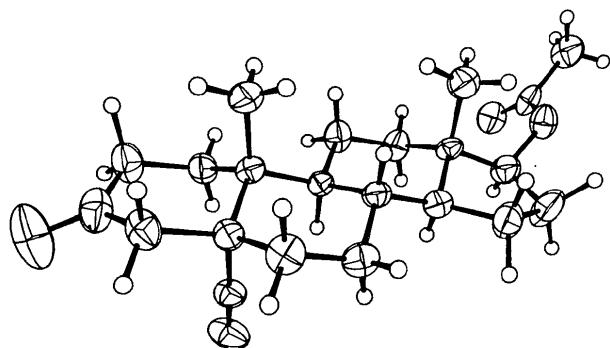


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule avec ellipsoïdes d'agitation thermique.

C(17) mais non substitué en C(5). Dans cette comparaison, on notera que les angles de valence endocycliques en C(10) et C(13) sont uniformément petits (Tableau 8), sans doute, en partie, à cause des groupes méthyles qui leur sont liés. Les angles en C(5) du ACAO par contre, sont grands,  $112,3$  et  $112,6 \pm 0,4^\circ$ , et ne diffèrent pas de ceux des autres stéroïdes présentés malgré la présence du groupe cyano. Seul l'angle C(1)–C(2)–C(3) du ACAO, sans raison évidente, s'écarte significativement de la valeur moyenne.

Quant aux angles de torsion endocycliques (Tableau 9), on peut observer que la valeur moyenne pour le cycle *A* dans ACAO est plus petite que celles des quatre autres structures, cette différence n'étant que peu significative surtout par rapport à III. Ceci est étonnant, car avec une substitution additionnelle en C(5) on attend un accroissement de l'angle de torsion moyen (Geise, Altona & Romers, 1967). La différence la plus marquante est dans les angles de torsion du cycle *D* qui est dans une conformation demi-chaîne mais dont les angles de torsion autour de C(15)–C(16) et C(16)–C(17),  $19,0$  et  $7,8^\circ$ , sont apparemment interchangés par rapport à ceux d'autres structures semblables. Ceci conduit à des valeurs inattendues des angles de torsion maximum,  $\varphi_m$ , et de pseudorotation,  $\Delta$  (Altona, Geise & Romers, 1968), qui s'apparentent aux androstanones-17 plutôt qu'aux ols-17 $\beta$  (Tableau 10). Il se peut que cette particularité soit produite par des forces d'empilement cristallin.

Les longueurs des liaisons (Tableau 5) sont généralement normales avec entre autres, une valeur moyenne

de  $1,536 \pm 0,015 \text{ \AA}$  ( $1,540 \text{ \AA}$  avec corrections thermiques) pour les liaisons  $Csp^3-Csp^3$ . Seule, la liaison C(5)–C(10), avec une valeur de  $1,575 \pm 0,006 \text{ \AA}$  ( $1,580 \text{ \AA}$  avec correction thermique), semble s'écarter significativement des valeurs moyennes et idéales. Il est pourtant difficile de croire que la présence du groupe cyano en C(5) puisse causer des répulsions suffisantes pour allonger cette liaison sans d'abord refermer les angles C(4)–C(5)–C(10) et C(6)–C(5)–C(10), ce qui serait sensiblement moins coûteux en énergie.

Pour conclure, les deux déformations significatives du cycle *A*, l'élargissement de l'angle C(1)–C(2)–C(3) et l'allongement de la liaison C(5)–C(10), pourraient être attribuées à la présence du groupe cyano mais en l'absence d'une explication simple et logique, il est préférable d'attendre les données structurales d'autres dérivés  $5\alpha$ -androstanones pour s'assurer que ces différences ne sont pas dues à des erreurs systématiques et fortuites.

#### Empilement cristallin

L'empilement cristallin, qui rappelle celui d'autres stéroïdes, est illustré sur la Fig. 3. Les contacts intermoléculaires sont du genre  $H \cdots H$ ,  $O \cdots H$ ,  $N \cdots H$  et

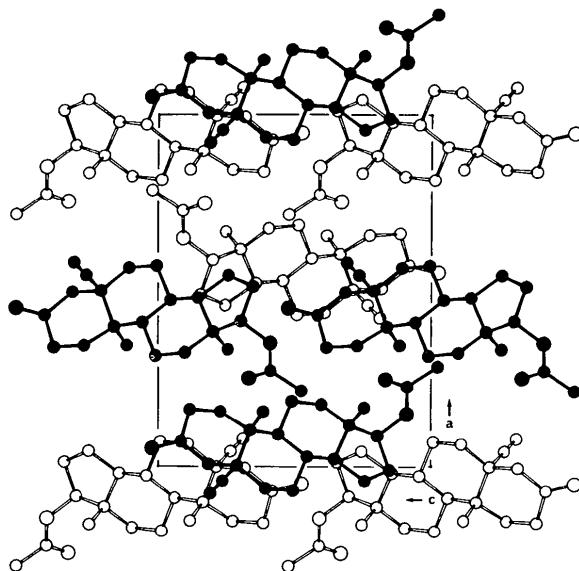


Fig. 3. Projection de la maille sur le plan *ac*.

Tableau 10. Paramètres géométriques du cycle *D* des stéroïdes sélectionnés: angle de torsion maximum,  $\varphi_m$ , et angle de phase de pseudorotation,  $\Delta$

	(I)	(II)	(II')	(III)	Moyenne	ACAO
$\varphi_m$	$46,6^\circ$	$47,5^\circ$	$50,2^\circ$	$47,1^\circ$	$47,8^\circ$	$44,3^\circ$
$\Delta$	$+15,4^\circ$	$+28,5^\circ$	$+24,7^\circ$	$+24,6^\circ$	$+23,3^\circ$	$-16,4^\circ$

C...H avec des valeurs minimales acceptables de 2,46 (8), 2,63 (5), 2,66 (5) et 3,00 (5) Å respectivement.

L'un de nous, AC, exprime sa gratitude au College of the Virgin Islands pour son support financier.

#### Références

- AGAMI, C., KAZAKOS, A. & LEVISALLES, I. (1975). *Tetrahedron Lett.* **25**, 2035–2038.
- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.
- ANDRÉ, D. (1977). Communication personnelle.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1967a). *Acta Cryst.* **22**, 623–629.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1967b). *Acta Cryst.* **23**, 1098–1099.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 734–737.
- BUSETTA, B., COURSEILLE, C., FORNIES-MARQUINA, J. M. & HOSPITAL, M. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 43–46.
- CARON, A. & DONOHUE, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 544–546.
- COURSEILLE, C., PRECIGOUX, G., LEROY, F. & BUSETTA, B. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 441–446.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 757–758.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- GEISE, H. J., ALTONA, C. & ROMERS, C. (1967). *Tetrahedron*, **23**, 439–463.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GRAAFF, R. A. G. DE & ROMERS, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2029–2033.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- STOUT, H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-Ray Structure Determination*, pp. 385–398, 457–458. London: Macmillan.