

## Un Stéroïde Spirannique: la Méthyl-10 $\beta$ 1(10 $\rightarrow$ 5)*abeo* Oestranedione-3,17

PAR M. VAN MEERSCHE, G. GERMAIN ET J. P. DECLERCQ

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier,  
1 place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 23 juin 1977, accepté le 13 septembre 1977)

**Abstract.** C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, monoclinic, *P*2<sub>1</sub>, *a* = 9.060 (3), *b* = 6.165 (2), *c* = 14.834 (4) Å,  $\beta$  = 98.54 (2)°, *Z* = 2. The structure was solved by direct methods (*MULTAN*). *R* = 0.049 for 851 observed reflexions. All bond lengths in the molecule are normal.

**Introduction.** A -30°C, l'androstène-4 dione-3,17, traitée par un mélange HF-SbF<sub>5</sub> en présence d'un donneur d'hydrogène comme le méthylcyclopentane, fournit, avec un rendement de l'ordre de 60%, une dicétone saturée spirannique présentant un groupe méthyle secondaire (Jacquesy, Narbonne & Ung, 1978). A l'issue des investigations spectroscopiques usuelles (MS, DC, RMN), trois ambiguïtés subsistaient: (1) sur la position relative du méthyle secondaire et du cycle spirannique; (2) sur la configuration, axiale ou équatoriale, de ce méthyle; (3) sur la position du carbonyle dans le cycle spirannique. Au total, huit structures étaient envisageables. La présente détermination a été entreprise dans le but de préciser la structure du produit obtenu. Le spectre de diffraction a été relevé sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex *P*2<sub>1</sub>. Les intensités de 1338 réflexions

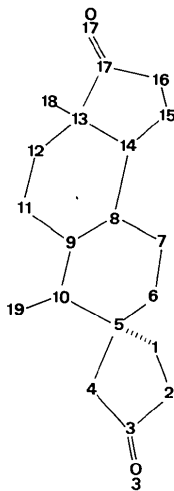


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Tableau 1. Coordonnées atomiques finales ( $\times 10^4$ , pour H  $\times 10^3$ ) avec écarts-type

	x	y	z
C(1)	2911 (7)	554 (13)	5576 (4)
C(2)	2301 (7)	-523 (15)	4666 (4)
C(3)	1540 (7)	-2551 (14)	4943 (5)
C(4)	1693 (7)	-2632 (11)	5962 (4)
C(5)	3051 (6)	-1211 (11)	6306 (4)
C(6)	4472 (6)	-2594 (12)	6317 (5)
C(7)	5909 (7)	-1277 (13)	6660 (4)
C(8)	5852 (6)	-305 (11)	7603 (4)
C(9)	4423 (6)	1022 (10)	7604 (4)
C(10)	2976 (6)	-286 (11)	7273 (4)
C(11)	4369 (7)	2145 (13)	8519 (4)
C(12)	5760 (7)	3534 (12)	8834 (5)
C(13)	7146 (6)	2174 (11)	8856 (4)
C(14)	7174 (6)	1177 (11)	7906 (4)
C(15)	8813 (7)	356 (14)	7937 (4)
C(16)	9711 (7)	2158 (14)	8481 (5)
C(17)	8630 (8)	3408 (0)	8974 (5)
C(18)	7304 (8)	426 (15)	9618 (4)
C(19)	2672 (7)	-1976 (13)	7971 (5)
O(3)	850 (7)	-3803 (13)	4429 (4)
O(17)	8873 (6)	5040 (11)	9415 (4)
H(1a)	381 (6)	107 (10)	555 (4)
H(1b)	200 (6)	188 (11)	570 (4)
H(2a)	314 (6)	-82 (10)	433 (4)
H(4a)	56 (6)	-221 (10)	619 (4)
H(4b)	174 (6)	-423 (10)	621 (3)
H(6a)	448 (6)	-322 (11)	567 (4)
H(6b)	460 (6)	-380 (11)	676 (4)
H(7a)	603 (6)	-14 (11)	621 (4)
H(7b)	678 (6)	-237 (10)	671 (4)
H(8)	594 (6)	-161 (11)	811 (4)
H(9)	442 (6)	229 (10)	717 (4)
H(10)	196 (6)	49 (10)	717 (3)
H(11a)	349 (6)	283 (11)	855 (4)
H(11b)	428 (6)	78 (10)	895 (3)
H(12a)	569 (6)	484 (10)	840 (4)
H(12b)	582 (6)	431 (10)	939 (4)
H(14)	708 (6)	259 (10)	752 (4)
H(15a)	903 (6)	-119 (11)	827 (4)
H(15b)	904 (6)	6 (11)	729 (4)
H(16a)	1024 (6)	307 (10)	806 (3)
H(16b)	1045 (6)	104 (10)	901 (3)
H(18a)	819 (6)	-49 (10)	963 (3)
H(18b)	632 (6)	-56 (10)	960 (4)
H(18c)	737 (6)	132 (10)	1018 (4)
H(19a)	349 (6)	-303 (11)	809 (4)
H(19b)	190 (6)	-279 (10)	771 (4)
H(19c)	260 (6)	-128 (11)	867 (4)

Tableau 2. Longueurs de liaison ( $\text{\AA}$ ) avec écarts-type

C(1)–C(2)	1,532 (10)	C(9)–C(10)	1,556 (8)
C(1)–C(5)	1,527 (9)	C(9)–C(11)	1,532 (9)
C(2)–C(3)	1,514 (12)	C(10)–C(19)	1,522 (10)
C(3)–C(4)	1,498 (10)	C(11)–C(12)	1,538 (10)
C(3)–O(3)	1,194 (10)	C(12)–C(13)	1,506 (9)
C(4)–C(5)	1,535 (9)	C(13)–C(14)	1,541 (9)
C(5)–C(6)	1,542 (9)	C(13)–C(17)	1,532 (9)
C(5)–C(10)	1,555 (8)	C(13)–C(18)	1,552 (10)
C(6)–C(7)	1,554 (9)	C(14)–C(15)	1,563 (9)
C(7)–C(8)	1,529 (9)	C(15)–C(16)	1,533 (11)
C(8)–C(9)	1,532 (9)	C(16)–C(17)	1,517 (10)
C(8)–C(14)	1,520 (9)	C(17)–O(17)	1,202 (8)

Tableau 3. Angles de valence ( $^\circ$ ) avec écarts-type

C(2)–C(1)–C(5)	107,3 (5)	C(5)–C(10)–C(9)	109,3 (5)
C(1)–C(2)–C(3)	103,8 (6)	C(5)–C(10)–C(19)	114,4 (5)
C(2)–C(3)–C(4)	108,9 (6)	C(9)–C(10)–C(19)	111,7 (5)
C(2)–C(3)–O(3)	125,2 (7)	C(9)–C(11)–C(12)	112,8 (6)
C(4)–C(3)–O(3)	125,7 (7)	C(11)–C(12)–C(13)	109,8 (6)
C(3)–C(4)–C(5)	105,4 (5)	C(12)–C(13)–C(14)	109,2 (5)
C(1)–C(5)–C(4)	101,1 (5)	C(12)–C(13)–C(17)	116,1 (5)
C(1)–C(5)–C(6)	112,5 (5)	C(12)–C(13)–C(18)	112,9 (6)
C(1)–C(5)–C(10)	112,5 (5)	C(14)–C(13)–C(17)	99,7 (5)
C(4)–C(5)–C(6)	108,3 (5)	C(14)–C(13)–C(18)	112,1 (5)
C(4)–C(5)–C(10)	111,9 (5)	C(17)–C(13)–C(18)	106,1 (5)
C(6)–C(5)–C(10)	110,1 (5)	C(8)–C(14)–C(13)	113,0 (5)
C(5)–C(6)–C(7)	111,8 (5)	C(8)–C(14)–C(15)	121,2 (5)
C(6)–C(7)–C(8)	111,3 (5)	C(13)–C(14)–C(15)	104,3 (5)
C(7)–C(8)–C(9)	110,7 (5)	C(14)–C(15)–C(16)	102,0 (5)
C(7)–C(8)–C(14)	112,0 (5)	C(15)–C(16)–C(17)	107,0 (6)
C(9)–C(8)–C(14)	107,9 (5)	C(13)–C(17)–C(16)	108,1 (5)
C(8)–C(9)–C(10)	113,3 (5)	C(13)–C(17)–O(17)	124,3 (6)
C(8)–C(9)–C(11)	112,4 (5)	C(16)–C(17)–O(17)	127,5 (6)
C(10)–C(9)–C(11)	112,1 (5)		

indépendantes ont été mesurées en balayage  $\omega$ - $2\theta$  jusqu'à une valeur de  $2\theta_{\max} = 47^\circ$ ; radiation incidente Mo  $K\alpha$  ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ), monochromateur de graphite. 851 de ces réflexions ont été considérées comme observées, le critère de rejet étant:  $I < 2,5\sigma(I)$ .

La structure a été résolue par application des programmes du système *MULTAN* 76 (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1976) et affinée par moindres carrés selon les programmes *XRAY* 72 (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) jusqu'à une valeur de  $R = 0,049$  pour l'ensemble des réflexions observées. Les positions de 27 des 28 atomes d'hydrogène ont été trouvées sur une série de Fourier-différence.

Les paramètres atomiques finaux sont ceux du Tableau 1\* où les atomes sont numérotés comme il est indiqué à la Fig. 1. Les atomes d'hydrogène portent un numéro qui rappelle celui de l'atome auquel ils sont liés.

**Discussion.** Les Tableaux 2 et 3 donnent les longueurs des liaisons et les angles de valence. Toutes les longueurs de liaison sont normales. En particulier, les distances entre carbones  $sp^3$  se distribuent normalement autour de la moyenne de  $1,54 \text{ \AA}$ , avec un écart-type que l'on peut estimer à  $0,01 \text{ \AA}$ .

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33022: 10 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.

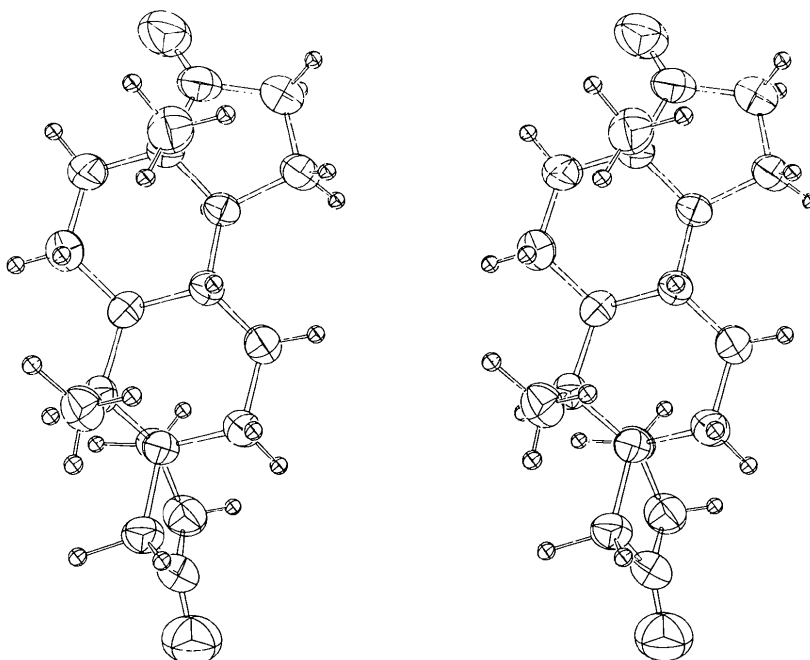


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

Tableau 4. Angles de torsion endocycliques ( $^{\circ}$ )

- (1) Cycle des atomes 1, 2, 3, 4, 5 (cycle spirannique)  
 1-2 = +22; 2-3 = 0; 3-4 = -23;  
 4-5 = +35; 1-5 = -35
- (2) Cycles des atomes 5, 6, 7, 8, 9, 10  
 5-6 = -57; 6-7 = +56; 7-8 = -54;  
 8-9 = +55; 9-10 = -56; 5-10 = +56
- (3) Cycle des atomes 8, 9, 11, 12, 13, 14  
 8-9 = -54; 9-11 = +54; 11-12 = -55;  
 12-13 = +57; 13-14 = -61; 8-14 = +58
- (4) Cycle des atomes 13, 14, 15, 16, 17  
 13-14 = +43; 14-15 = -38; 15-16 = +18;  
 16-17 = +9; 13-17 = -32

La conformation de la molécule est décrite par les angles de torsion endocycliques repris au Tableau 4. La vue stéréoscopique de la Fig. 2 en donne également une idée.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 342-344

## 2-Phenyl-2,2'-spirobi(1,3,2-benzodioxaphosphole)\*

BY HARTMUT WUNDERLICH

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität, Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, 4000 Düsseldorf, Federal Republic of Germany*

(Received 5 July 1977; accepted 5 October 1977)

**Abstract.** (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.663$  (1),  $b = 17.254$  (2),  $c = 13.347$  (2) Å,  $\beta = 91.27$  (1) $^{\circ}$ ,  $M_r = 324.26$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.40$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 2.0$  cm<sup>-1</sup>. The structure was solved by direct methods (*MULTAN*) and refined to  $R_w = 0.07$ . The stereochemistry of the P atom can be described as a 76% rectangular pyramid with *trans* basal angles O-P-O of 145.2 and 160.1 $^{\circ}$ . Preliminary results have been given elsewhere [Wunderlich, Third European Crystallographic Meeting, Zurich, Switzerland (1976), Abstract 0 54 D].

**Introduction.** The title compound was prepared and crystallized by Wieber, Foroughi & Klingl (1974). The crystals had to be sealed in capillaries for the X-ray investigations. From systematic absences the space group was determined as  $P2_1/c$ . The intensities of all 2708 symmetry-independent reflexions up to  $2\theta = 50^{\circ}$  were collected with a  $\theta/2\theta$  scan by a computer-controlled diffractometer (Syntex  $P2_1$ ) using Mo  $K\alpha$

Les auteurs remercient le Dr R. Jacquesy, de l'Université de Poitiers, de leur avoir soumis ce problème et fourni les cristaux. JPD marque sa gratitude envers le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

### Références

- JACQUESY, R., NARBONNE, C. & UNG, H. L. (1978). En préparation.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1976). *MULTAN 76. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Table 1. Positional parameters ( $\times 10^4$ ) with estimated standard deviations in parentheses

	x	y	z
P	2066 (4)	82 (2)	2141 (2)
O(1)	-231 (8)	56 (4)	1651 (5)
O(2)	2756 (10)	-644 (4)	1356 (5)
O(3)	4383 (9)	387 (4)	1987 (5)
O(4)	1385 (10)	971 (4)	2540 (5)
C(11)	1158 (16)	-974 (6)	854 (8)
C(12)	-608 (17)	-577 (6)	1012 (7)
C(13)	-2404 (15)	-785 (7)	582 (9)
C(14)	-2358 (18)	-1435 (8)	-35 (8)
C(15)	-605 (20)	-1833 (7)	-201 (8)
C(16)	1223 (17)	-1601 (7)	255 (8)
C(21)	2992 (17)	1479 (7)	2621 (8)
C(22)	4706 (17)	1138 (7)	2315 (7)
C(23)	6463 (15)	1547 (8)	2255 (8)
C(24)	6414 (18)	2323 (8)	2516 (9)
C(25)	4671 (20)	2651 (7)	2855 (9)
C(26)	2887 (18)	2236 (7)	2908 (9)
C(31)	1972 (20)	-440 (6)	3289 (8)
C(32)	173 (22)	-618 (9)	3716 (12)
C(33)	143 (35)	-1015 (11)	4632 (16)
C(34)	1848 (45)	-1203 (11)	5058 (15)
C(35)	3622 (33)	-1060 (13)	4716 (17)
C(36)	3640 (23)	-653 (9)	3764 (12)

\* Crystal Structures of Pentacoordinate Phosphorus Compounds. IV. Part III: Wunderlich (1974).