

Fig. 3. Stereoscopic view down [001] of the crystal structure. H atoms are not drawn. The N...O hydrogen bonds are drawn slightly thinner.

through C(7), N and C(1). The O atom to which it is hydrogen bonded is 0.28 Å above this plane so optimization of the hydrogen-bond geometry might be the major driving force for the observed out-of-plane deformation. A final difference map shows maxima of 0.14 to 0.28 e Å⁻³ at or close to the mid-points of bonds not involving H atoms. No significant density attributable to the amide O atom lone pairs is observed.

The packing is shown in Fig. 3. Hydrogen-bonded chains of molecules related by a twofold screw axis run along the **b** direction. Lateral association of these chains in the **c** direction leads to double layers of molecules with their polar amide groups buried in the middle of each double layer and with non-polar

methylene groups on the two surfaces. The hydrogen bond is nearly linear ($\angle \text{N-H}\cdots\text{O}$ 174°; $\text{N}\cdots\text{O}$ 2.81 Å) and the $\text{C}(1)\text{-O}\cdots\text{H}$ angle is 134°.

This work was carried out with the financial support of the Swiss National Science Foundation.

References

- DUNITZ, J. D. & SEILER, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 589–595.
 DUNITZ, J. D. & WINKLER, F. K. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 251–263.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 HALLAM, H. E. & JONES, C. M. (1967). *J. Mol. Struct.* **1**, 413–423.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 WINKLER, F. K. & DUNITZ, J. D. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 273–275.
 WINKLER, F. K., SEILER, P., CHESICK, J. & DUNITZ, J. D. (1976). *Helv. Chim. Acta*, **59**, 1417–1423.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1922–1925

(17*S*)-Spiro[(androstène-4)-17:5'-(oxathiolane-1',2')] One-3 Oxyde-2' (Isomère *A*)*

PAR EVELYNE SURCOUF

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 22 septembre 1978, accepté le 3 mai 1979)

Abstract. C₂₁H₃₀O₃S, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 23.367(3)$, $b = 13.156(1)$, $c = 6.180(1)$ Å, $Z = 4$. The structure was solved by direct methods. The parameters were refined by full-matrix least-squares calculations using 1877 observed reflexions. The H atoms were included in the calculation. The refinement converged at $R = 0.051$ and $R_w = 0.041$. The molecule shows a planar conformation. The bond lengths and angles are in good agreement with the expected values.

* Conformations Cristallines d'Hormones Stéroïdes de Synthèse. XII. Parties I: Lepicard, Delettré & Mornon (1973); II: Lepicard, Delettré & Mornon (1974); III: Mornon, Lepicard & Delettré (1974); IV: Delettré, Mornon & Lepicard (1975a); V: Delettré, Mornon & Lepicard (1975b); VI: Mornon, Lepicard & Delettré (1976); VII: Delettré, Mornon & Bally (1977); VIII: Bally, Lepicard & Surcouf (1977); IX: Lepicard, Delettré & Mornon (1977); X: Mornon, Lepicard & Bally (1977); XI: Surcouf (1978).

0567-7408/79/081922-04\$01.00

Introduction. Les spirostultines, stéroïdes en 17, manifestent chez l'animal d'intéressantes propriétés antiminérocorticoïdes (Nedelec *et al.*, 1978). Par rapport aux spiro lactones correspondantes, ces composés présentent la particularité d'exister sous deux formes isomères au niveau de l'atome de soufre et, il a été observé que, *in vitro*, seule une des deux formes présente une affinité pour le récepteur de l'aldostérone. Il était donc intéressant de connaître la structure moléculaire de ces composés. Cet article concerne l'étude de l'isomère *A*, inactif *in vitro* (RU22454).

Les mesures d'intensités ont été effectuées sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 en utilisant la radiation Cu $K\alpha$. Seules les intensités des réflexions ont été mesurées, le fond continu résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle θ .

© 1979 International Union of Crystallography

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$, $\times 10^3$ pour H) avec déviations standard

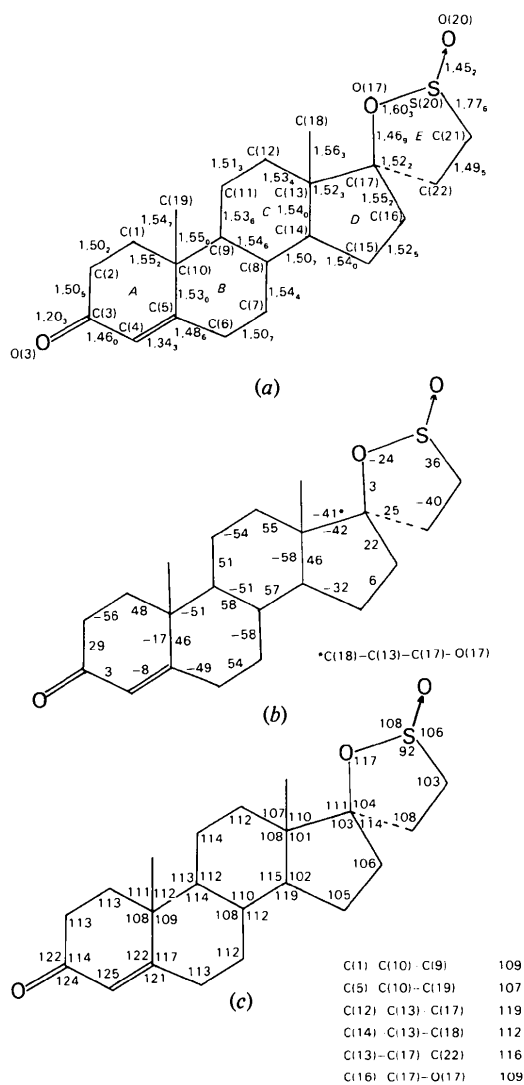
Les notations *A* et *B* des atomes d'hydrogène correspondent aux positions α et β . H(18C), H(18D), H(18E) sont respectivement placés au-dessus des cycles *C* et *D* et à l'extérieur de la jonction *CD*. H(19A), H(19B), H(19E) sont respectivement au-dessus des cycles *A* et *B* et à l'extérieur de la jonction *AB*. H(21D) et H(22D) sont vers le cycle *D*, H(21E) et H(22E) vers l'extérieur. Les atomes d'hydrogène marqués avec un astérisque ont été affinés à partir de positions initiales calculées théoriquement.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}/B (Å ²)
C(1)	-1470 (2)	5636 (3)	7512 (9)	6,7
C(2)	-2093 (2)	5634 (5)	8108 (11)	8,1
C(3)	-2275 (2)	6581 (3)	9285 (7)	5,5
C(4)	-1945 (2)	7487 (3)	8732 (7)	5,2
C(5)	-1525 (2)	7528 (3)	7249 (6)	4,9
C(6)	-1287 (2)	8521 (4)	6541 (10)	6,8
C(7)	-642 (2)	8532 (3)	6504 (10)	6,5
C(8)	-400 (2)	7650 (3)	5131 (7)	4,6
C(9)	-628 (2)	6641 (3)	6079 (6)	4,1
C(10)	-1290 (2)	6573 (3)	6150 (6)	5,0
C(11)	-347 (2)	5717 (3)	4994 (9)	5,8
C(12)	300 (2)	5764 (3)	4960 (8)	5,3
C(13)	520 (2)	6749 (3)	3925 (6)	4,5
C(14)	245 (2)	7644 (3)	5147 (7)	4,7
C(15)	566 (2)	8566 (3)	4200 (11)	7,3
C(16)	1165 (2)	8175 (4)	3677 (11)	7,5
C(17)	1154 (2)	7012 (3)	4098 (7)	5,4
C(18)	339 (3)	6735 (5)	1492 (7)	7,1
C(19)	-1551 (2)	6526 (6)	3852 (8)	8,5
C(21)	2053 (2)	6427 (4)	5677 (11)	8,4
C(22)	1446 (2)	6694 (4)	6193 (8)	6,6
O(3)	-2679 (1)	6586 (2)	10490 (5)	6,9
O(17)	1484 (1)	6498 (2)	2398 (5)	7,2
O(20)	1748 (2)	4784 (2)	3694 (7)	9,2
S(20)	1994 (1)	5770 (1)	3178 (3)	7,2
H(1A)	-117 (2)	563 (3)	897 (7)	4,2 (1,2)
H(1B)	-143 (2)	506 (3)	646 (8)	6,0 (1,2)
H(2A)*	-221 (2)	511 (4)	875 (9)	6,7 (1,4)
H(2B)	-231 (2)	561 (4)	692 (8)	6,3 (1,9)
H(4)	-203 (2)	801 (3)	937 (7)	3,7 (1,0)
H(6A)	-138 (2)	906 (4)	746 (9)	6,9 (1,4)
H(6B)*	-142 (2)	870 (3)	512 (7)	3,5 (1,0)
H(7A)	-49 (2)	843 (3)	830 (8)	5,4 (1,1)
H(7B)	-50 (2)	905 (3)	610 (7)	3,9 (1,1)
H(8)	-55 (1)	775 (2)	368 (6)	2,0 (0,8)
H(9)	-52 (1)	667 (3)	764 (6)	1,9 (0,7)
H(11A)	-47 (2)	511 (3)	557 (7)	3,7 (1,0)
H(11B)	-45 (2)	569 (3)	337 (8)	5,0 (1,1)
H(12A)	47 (1)	582 (2)	641 (6)	1,8 (0,7)
H(12B)	46 (1)	523 (2)	441 (6)	1,9 (0,8)
H(14)	35 (1)	761 (3)	680 (6)	2,0 (0,7)
H(15A)*	62 (2)	906 (3)	548 (8)	5,4 (1,3)
H(15B)	38 (2)	885 (3)	302 (8)	4,8 (1,1)
H(16A)	146 (1)	849 (3)	435 (6)	3,2 (0,8)
H(16B)*	127 (2)	835 (4)	186 (8)	5,9 (1,5)
H(18C)	-15 (2)	681 (3)	119 (7)	4,0 (0,9)
H(18D)	50 (2)	726 (3)	87 (7)	3,5 (1,1)
H(18E)	58 (2)	616 (3)	90 (8)	5,3 (1,2)
H(19A)	-197 (2)	656 (3)	393 (7)	4,4 (1,0)
H(19B)	-136 (2)	704 (3)	294 (7)	3,4 (1,4)
H(19E)	-143 (2)	582 (4)	330 (10)	8,9 (1,6)
H(21D)*	237 (3)	697 (5)	593 (12)	12,9 (1,3)
H(21E)*	230 (2)	594 (4)	731 (10)	8,6 (1,4)
H(22D)	147 (2)	716 (3)	727 (7)	4,6 (1,4)
H(22E)	126 (2)	606 (3)	694 (8)	4,6 (1,1)

La structure de ce composé a été déterminée sans aucune difficulté à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). L'affinement par moindres carrés, des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes, s'est effectué normalement. 24 atomes d'hydrogène ont été trouvés sur série-différence, les six autres positionnés théoriquement. Tous ont été affinés.

Les valeurs finales des coefficients *R* et *R_w* sont respectivement 0,051 et 0,041. Les paramètres atomiques sont rassemblés dans le Tableau 1.* L'agitation

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34350: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.



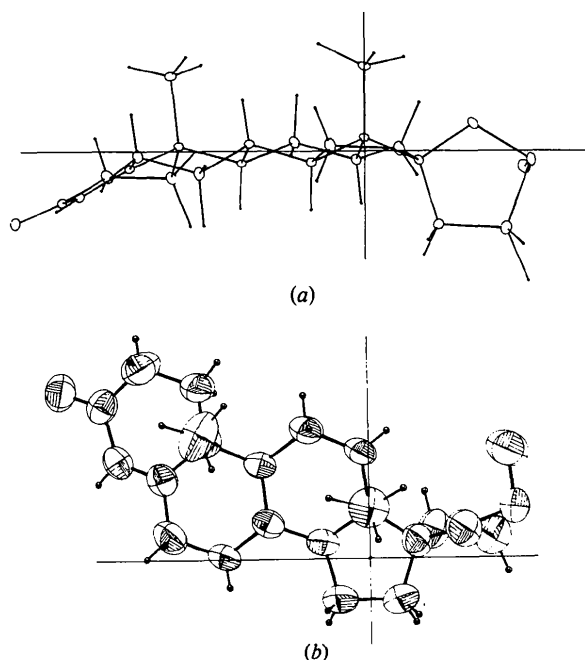


Fig. 2. Projections dans le repère *D* obtenues par le programme *ORTEP* (Johnson, 1965). (a) Parallèlement à l'axe *Ox*. (b) Parallèlement à l'axe *Oz*. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont à 50% de probabilité.

thermique des atomes du squelette est globalement plus importante que celle observée pour l'isomère *B* (Surcouf, 1979). En particulier, les atomes de carbone C(1) et C(2) présentent un début de 'flip-flap', phénomène déjà observé de nombreuses fois, voir par exemple l'article de Bally, Lepicard & Surcouf (1977).

Discussion. La Fig. 1 regroupe les valeurs numériques caractérisant la géométrie moléculaire. Les longueurs de liaisons, angles de valence et angles de torsion sont comparables à ce qui a été observé pour la dihydro-6,7 canrénone (Surcouf, 1977, 1978). Cependant, la présence de l'atome de soufre modifie la géométrie du cycle *E*. Les liaisons faisant intervenir S(20) sont plus longues que dans le cas de C(20), le soufre adopte une configuration tétraédrique, il en résulte une modification de répartition des angles de torsion et une très nette variation des angles de valence. En particulier, les angles C(17)–O(17)–S(20), O(17)–S(20)–C(21) et C(17)–C(22)–C(21) prennent respectivement les valeurs 117, 92 et 108° au lieu de 112, 110 et 108° dans le cas de la dihydro-6,7 canrénone.

Sur la Fig. 2 sont présentées les vues de la molécule en projection dans le repère *D* (Bally *et al.*, 1977).

La Fig. 3 montre l'organisation cristalline. Le squelette moléculaire est allongé dans la direction de l'axe *a*. La cohésion cristalline est assurée par des

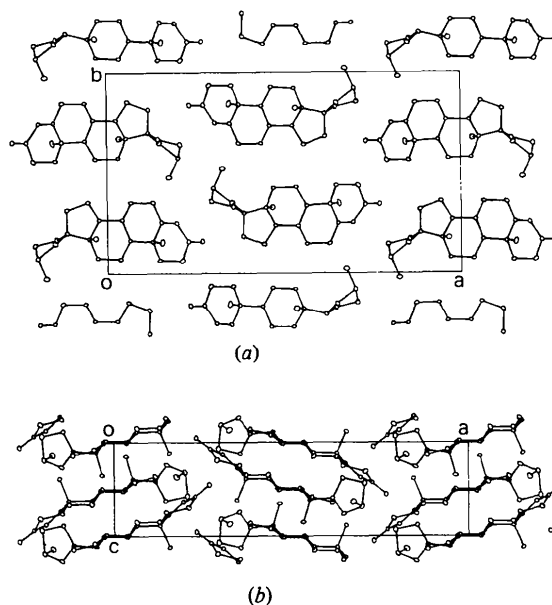
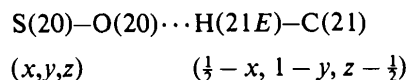


Fig. 3. Projections de la structure (a) selon l'axe *c*, (b) selon l'axe *b*.

contacts de van der Waals dont un est court, de type C–H...O←S.



avec O(20)···H(21E) 2,56 (5) Å, ∠S(20)–O(20)···H(21E) 85 (1)°, ∠O(20)···H(21E)–C(21) 145 (3)°.

L'auteur remercie la Société Roussel Uclaf et particulièrement M R. Bucourt et M L. Nedelec de lui avoir proposé cette étude et fourni un échantillon de RU22454.

Références

- BALLY, R., LEPICARD, G. & SURCOUF, E. (1977). *Acta Cryst.* B33, 613–615.
 DELETTRE, J., MORNON, J. P. & BALLY, R. (1977). *Acta Cryst.* B33, 610–612.
 DELETTRE, J., MORNON, J. P. & LEPICARD, G. (1975a). *Acta Cryst.* B31, 450–453.
 DELETTRE, J., MORNON, J. P. & LEPICARD, G. (1975b). *Acta Cryst.* B31, 2858–2861.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–375.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 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.

- LEPICARD, G., DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1977). *Acta Cryst.* B33, 615–618.
- MORNON, J. P., LEPICARD, G. & BALLY, R. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1166–1170.
- MORNON, J. P., LEPICARD, G. & DELETTRE, J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2754–2756.
- MORNON, J. P., LEPICARD, G. & DELETTRE, J. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 282, 387–390.
- NEDELEC, L., TORELLI, Y., ROUSSEAU, G., ALLAIS, A., PHILLIBERT, D., FOURNEX, R. & AZADIAN-BOULANGER, G. (1978). 5th Int. Congr. on Hormonal Steroids, New Delhi, octobre–novembre.
- SURCOUF, E. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3891–3894.
- SURCOUF, E. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1749.
- SURCOUF, E. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1925–1928.

Acta Cryst. (1979). B35, 1925–1928

(17R)-Spiro[(androstène-4)-17:5'-(oxathiolane-1',2')] One-3 Oxyde-2' (Isomère B)*

PAR EVELYNE SURCOUF

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 22 septembre 1978, accepté le 3 mai 1979)

Abstract. C₂₁H₃₀O₃S, monoclinic, $P2_1$, $a = 17.934$ (2), $b = 6.288$ (2), $c = 17.951$ (2) Å, $\beta = 108.64$ (1)°, $Z = 4$. The structure was solved by direct methods. The parameters were refined by full-matrix least-squares calculations using 3888 observed reflexions. The H atoms were included in the calculation. The refinement converged at $R = 0.055$ and $R_w = 0.047$. The two independent molecules show a planar conformation. The bond lengths and angles are in good agreement with the expected values.

Introduction. Cette étude s'inscrit dans le cadre général d'un travail consacré à des stéroïdes antagonistes de l'aldostérone. La présence de l'atome de soufre S(20) au lieu du carbone C(20) de la dihydro-6,7 canrénone (Surcouf, 1977, 1978) conduit à deux isomères. La structure de l'isomère RU22454 a été présentée par ailleurs (Surcouf, 1979). Cet article est consacré à l'étude de l'isomère RU22479.

Les mesures d'intensités ont été effectuées sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 en utilisant la radiation Cu $K\alpha$. Seules les intensités des réflexions ont été mesurées, le fond continu résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle θ .

La structure de ce composé a été déterminée à l'aide du programme *MULTAN*, modifié: sous-programme *NOREL* (Mornon, Lopicard & Deletré, 1979).

L'affinement par moindres carrés des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes, s'est effectué normalement. 54 atomes d'hydrogène ont été trouvés sur série-différence, les six autres positionnés

théoriquement. Tous ont été affinés. Les valeurs finales des coefficients R et R_w sont respectivement 0,055 et 0,047.† Les paramètres atomiques sont rassemblés dans le Tableau 1.

Discussion. La Fig. 1 regroupe les valeurs numériques caractérisant la géométrie moléculaire. Les longueurs de liaisons, angles de valence et angles de torsion sont conformes à ce qui pouvait être attendu et comparables à ce qui a été observé pour RU22454. Cependant, l'isomérisation étant située au niveau de l'atome S(20), on observe une inversion des signes des angles de torsion du cycle E .

En projection dans le repère D (Bally, Lopicard & Surcouf, 1977), les deux molécules indépendantes ne sont pas tout à fait superposables. La molécule A est la plus courbée. La molécule B est plus plane et adopte la conformation générale observée pour RU22454 (Fig. 2). Ceci confirme la souplesse du squelette moléculaire.

Sur la Fig. 3 sont présentées les vues des molécules A et B obtenues par le programme *ORTEP* (Johnson, 1965). On constate, que les ellipsoïdes d'agitation thermique des deux molécules, ont des orientations tout à fait semblables.

Sur la Fig. 2, on peut remarquer la différence de conformation entre les deux isomères, au niveau du cycle E . Les conformations des cycles E et les

* Conformations Cristallines d'Hormones Stéroïdes de Synthèse. XIII. Partie XII: Surcouf (1979).

† Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34351: 20 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.