

Hydroxy-21 Pregnatriène-4,9(11);16 Dione-3,20*

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 février 1979, accepté le 10 juillet 1979)

Abstract. $C_{21}H_{26}O_3$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 22.025$ (5), $b = 12.351$ (3), $c = 6.365$ (2) Å. The structure was solved by direct methods, and atomic parameters were refined by full-matrix least-squares calculations using 2206 observed reflexions and including the H atoms. Final R values are: $R = 0.044$, $R_w = 0.043$. The interatomic distances and bond angles are in good agreement with previously published values. Cohesion of the crystal is due to hydrogen bonds and van der Waals contacts.

Introduction. La résolution de la structure de ce stéroïde est présentée dans le cadre d'une étude plus générale concernant la géométrie d'hormones stéroïdes ayant des propriétés minéralocorticoïdes ou glucocorticoïdes. Le mode de préparation de cette molécule est décrit dans l'article de Allen & Bernstein (1955).

Un cristal en forme de plaquette, de dimensions $0,8 \times 0,6 \times 0,3$ mm, a été utilisé pour mesurer les intensités de 2206 réflexions. Celles-ci ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 en utilisant la radiation $Mo K\alpha$. 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 sans difficulté à l'aide du programme *MULTAN* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). L'affinement par moindres carrés des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes s'est effectué normalement. Tous les atomes d'hydrogène, excepté H(O21), ont été positionnés sur série-différence, O(21) échangeant une liaison hydrogène avec O(3), H(O21) a été défini théoriquement. La position théorique ainsi déduite, est celle rendant maximum l'angle O(21)–H(O21)···O(3) par rotation du groupement O(21)–H(O21) autour de la liaison C(21)–O(21), la longueur O–H et l'angle C–O–H étant maintenus constants à 0,99 Å et 113° . L'affine-

ment de cette position théorique a conduit normalement à une distance OH(RX) de 0,80 Å, à un angle

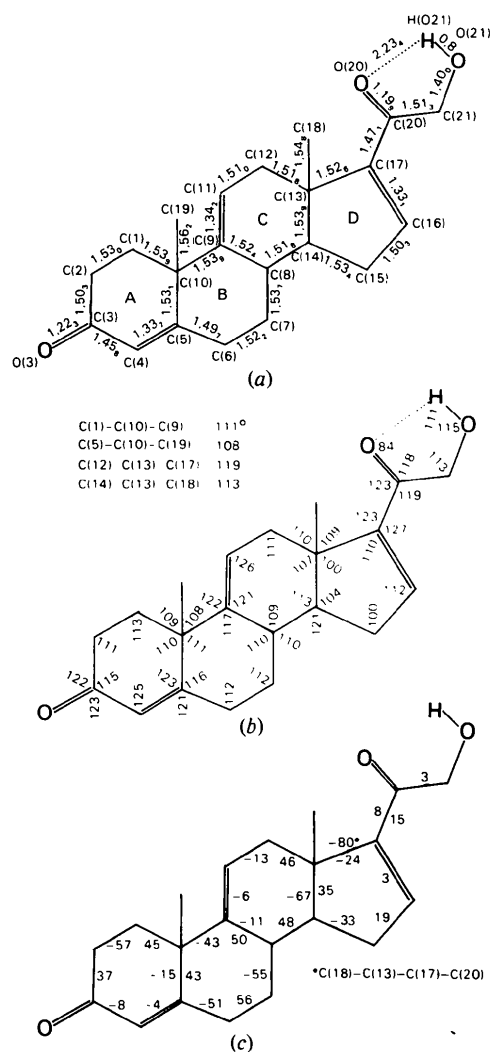


Fig. 1. (a) Longueurs de liaison (Å), $\bar{\sigma} = 0,003$ (Å). (b) Angles de valence ($^\circ$), $\bar{\sigma} = 0,4^\circ$. (c) Angles de torsion ($^\circ$), $\bar{\sigma} = 0,4^\circ$.

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

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

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.

	x	y	z	B_{eq}/B (Å ²)
C(1)	1394 (1)	11961 (2)	2247 (5)	3,1
C(2)	1054 (2)	13039 (3)	2125 (6)	3,7
C(3)	605 (1)	13036 (3)	345 (5)	3,6
C(4)	297 (1)	12008 (3)	-20 (5)	3,5
C(5)	437 (1)	11079 (2)	940 (5)	2,9
C(6)	62 (1)	10084 (3)	598 (7)	4,0
C(7)	452 (1)	9107 (3)	43 (6)	3,7
C(8)	936 (1)	8893 (2)	1729 (5)	2,7
C(9)	1316 (1)	9908 (2)	2095 (4)	2,3
C(10)	971 (1)	10975 (2)	2469 (4)	2,5
C(11)	1924 (1)	9862 (2)	2161 (5)	2,8
C(12)	2306 (1)	8847 (2)	2096 (5)	3,0
C(13)	1916 (1)	7849 (2)	2445 (4)	2,7
C(14)	1351 (1)	7977 (2)	1044 (5)	2,7
C(15)	1107 (2)	6821 (4)	788 (7)	4,1
C(16)	1692 (2)	6195 (3)	816 (6)	3,9
C(17)	2147 (1)	6758 (2)	1654 (5)	3,0
C(18)	1760 (2)	7744 (3)	4807 (5)	3,8
C(19)	709 (2)	10942 (3)	4747 (5)	3,9
C(20)	2774 (1)	6377 (2)	1963 (5)	3,5
C(21)	2986 (2)	5372 (3)	817 (7)	4,1
O(3)	492 (1)	13854 (2)	-665 (5)	5,3
O(20)	3133 (1)	6846 (2)	3046 (5)	6,1
O(21)	3588 (1)	5102 (2)	1287 (5)	5,0
H(1A)	165 (1)	1179 (2)	100 (5)	0,7 (5)
H(1B)	171 (1)	1197 (2)	336 (5)	1,6 (6)
H(2A)	132 (1)	1362 (2)	197 (5)	1,4 (6)
H(2B)	83 (1)	1319 (2)	342 (5)	1,1 (6)
H(4)	-3 (1)	1192 (2)	-101 (5)	1,6 (6)
H(6A)	-26 (2)	1027 (3)	-49 (6)	3,6 (9)
H(6B)	-18 (1)	991 (3)	187 (5)	2,1 (7)
H(7A)	64 (1)	921 (2)	-128 (4)	0,6 (5)
H(7B)	18 (1)	846 (2)	-4 (5)	0,7 (5)
H(8)	73 (1)	866 (2)	299 (5)	1,0 (6)
H(11)	215 (1)	1050 (2)	228 (4)	0,1 (5)
H(12A)	250 (1)	880 (3)	82 (5)	1,7 (7)
H(12B)	264 (1)	894 (2)	312 (5)	0,7 (5)
H(14)	151 (1)	820 (2)	-37 (4)	0,0 (5)
H(15A)	85 (2)	659 (3)	183 (6)	1,8 (7)
H(15B)	87 (2)	679 (3)	-43 (6)	3,1 (9)
H(16)	173 (1)	551 (3)	31 (5)	1,7 (7)
H(18C)	162 (2)	843 (3)	542 (6)	2,1 (8)
H(18D)	146 (2)	720 (3)	502 (6)	3,1 (8)
H(18E)	212 (2)	753 (3)	563 (6)	2,6 (8)
H(19A)	45 (2)	1162 (3)	502 (6)	3,4 (9)
H(19B)	44 (2)	1035 (3)	493 (6)	2,8 (8)
H(19E)	105 (2)	1082 (3)	583 (6)	3,6 (9)
H(21A)	272 (1)	481 (3)	113 (6)	2,2 (8)
H(21B)	295 (2)	554 (3)	-69 (6)	2,8 (9)
H(O21)*	375 (2)	549 (3)	214 (6)	3,2 (9)

* Position théorique affinée.

C(21)—O(21)...H(O21) de 115° et à une valeur de B de 3,2 Å², caractéristiques compatibles avec une position O—H correcte. L'angle O(21)—H(O21)...O(3) est alors de 158°. Les valeurs finales des indices R

et R_w sont respectivement égales à 0,044 et 0,043.* L'ensemble des paramètres atomiques est présenté dans le Tableau 1. Le lecteur trouvera des détails concernant la méthodologie employée dans l'article de Deletré, Mornon & Lepicard (1979).

Discussion. La Fig. 1 indique la numérotation des atomes et regroupe les valeurs numériques caractérisant la géométrie moléculaire. Les longueurs de liaisons, angles de valence et angles de torsion sont

* 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 34610: 12 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.

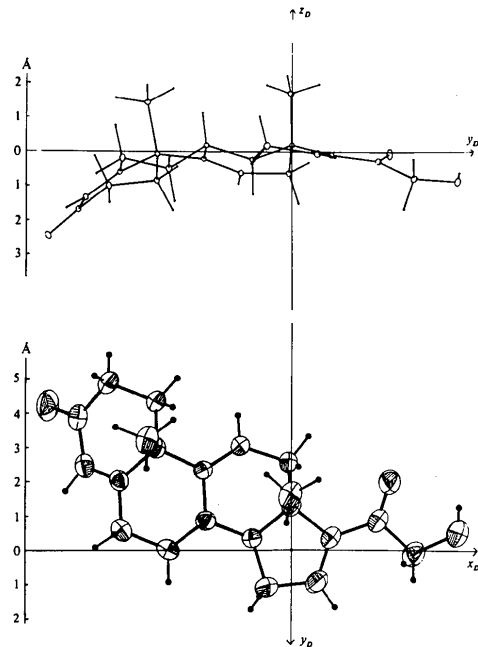


Fig. 2. Projections dans le repère D obtenues par le programme ORTEP (Johnson, 1965): (a) parallèlement à l'axe Ox, (b) parallèlement à l'axe Oz. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont à 50% de probabilité.

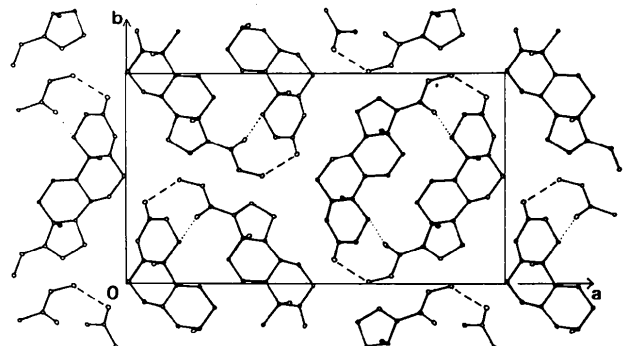


Fig. 3. Projection de la structure selon l'axe c.

Tableau 2. *Liaisons intermoléculaires courtes*

O(21)—H(O21)···O(3)=C(3)	H(O21)···O(3)	2,32 (2) Å	O(21)—H(O21)···O(3)	158 (5)°
(1) (2)	O(21)···O(3)	3,087 (6)	H(O21)···O(3)=C(3)	117 (5)
C(20)=O(20)···H(1A)—C(1)	O(20)···H(1A)	2,56 (2)	O(20)···H(1A)—C(1)	124 (5)
(1) (2)	O(20)···C(1)	3,226 (6)	C(20)=O(20)···H(1A)	150 (5)

Code de symétrie: (1) x, y, z ; (2) $\frac{1}{2} - x, 2 - y, \frac{1}{2} + z$.

conformes à ce qui pouvait être attendu. Cependant, on peut observer un raccourcissement important de la liaison C(17)—C(20): 1,47₁ Å. Cette distance inhabituelle pour une liaison σ s'explique par une forte conjugaison des liaisons C(16)=C(17) et C(20)=O(20). La conformation de la chaîne latérale est en conséquence inhabituelle; la liaison C(20)—O(20) éclipse la liaison C(17)—C(13) avec un angle de torsion O(20)—C(20)—C(17)—C(13) égal à 8°, alors que dans les corticostéroïdes cet angle est voisin de 95°. Cette orientation particulière a déjà été observée pour la chaîne COCH₃-17 β de la molécule de époxy-16 α ,17 α pregnénolone (Hazel, Weeks & Osawa, 1976). L'angle de torsion O(20)—C(20)—C(21)—O(21) reste égal à une valeur classique, soit 3°.

Le contact intramoléculaire O(20)···H(O21) est court: 2,23 Å avec O(20)···H(O21)—O(21) égal à 111°.

D'autre part, l'inspection de Fig. 1(a), (b) et surtout (c) montre que les cycles B, C et D de ce stéroïde possèdent chacun un pseudo-élément de symétrie. Le cycle B de forme chaise est symétrique autour de C(10)—C(7), le cycle C (analogue en conformation au cycle A) l'est autour de l'axe [C(9)—C(11)]···[C(13)—C(14)] alors que le cycle D l'est autour de l'axe [C(16)—C(17)]—C(14). De plus, il faut remarquer la valeur élevée de l'angle dièdre C(12)—C(13)—C(14)—C(8).

Sur la Fig. 2, sont présentées les vues de la molécule en projection dans le repère D (Bally, Lopicard & Surcouf, 1977).

La Fig. 3 montre l'organisation cristalline. Une liaison hydrogène O(21)—H(O21)···O(3) et un contact de van der Waals court C(1)—H(1A)···O(20) (Tableau 2) assurent la formation de chaînes infinies centrées sur les axes binaires hélicoïdaux parallèles à l'axe c.

L'auteur remercie la Société Roussel-Uclaf et en particulier MM R. Bucourt, L. Nedelec et J. P. Raynaud de lui avoir proposé cette étude et fourni un échantillon du stéroïde étudié.

Références

- ALLEN, W. S. & BERNSTEIN, S. (1955). *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1028–1032.
- BALLY, R., LEPICARD, G. & SURCOUF, E. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 613–615.
- DELETTRE, J., MORNON, J. P. & LEPICARD, G. (1979). En préparation.
- HAZEL, J. P., WEEKS, C. M. & OSAWA, Y. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 103–106.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- SURCOUF, E. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2638–2642.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2746–2749

3,4;13,14-Dibenzo-6,6,11,11-tetramethyl-1,8,9-cis-tricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradecane-5,12-dione

BY KWO-TSAIR WEI AND DONALD L. WARD

Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824, USA

(Received 21 September 1977; accepted 12 June 1979)

Abstract. C₂₆H₂₈O₂, orthorhombic, *Pna*2₁, $a = 26.648$ (8), $b = 9.517$ (3), $c = 7.992$ (3) Å, $Z = 4$, $M_r = 372.81$, $D_x = 1.221$ Mg m⁻³; the material was

recrystallized from acetone at room temperature. The lack of symmetry in the dimer molecule is a consequence of the *cis* and *trans* ring junctions at the cyclo-

0567-7408/79/112746-04\$01.00 © 1979 International Union of Crystallography