

- DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1982). *Acta Cryst. A* paraître.
- DELETTRE, J., MORNON, J. P. & LEPICARD, G. (1975). *Acta Cryst. B31*, 450–453.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEPICARD, G., DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1977). *Acta Cryst. B33*, 615–618.
- LEPICARD, G., MORNON, J. P. & DELETTRE, J. (1982). *Acta Cryst. B38*, 1644–1645.
- MORNON, J. P., DELETTRE, J., LEPICARD, G., BALLY, R., SURCOUF, E. & BONDOT, P. (1977). *J. Steroid Biochem. 8*, 51–62.
- MORNON, J. P., LEPICARD, G. & BALLY, R. (1977). *Acta Cryst. B33*, 1166–1170.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1641–1643

Ethyl-18 Hydroxy-17 β Nor-19 Pregnadiène-4,9 Yne-20 One-3*

PAR JEAN-PAUL MORNON, GENEVIÈVE LEPICARD ET JEAN DELETTRE

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, T16,
4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 18 décembre 1979, accepté le 15 juillet 1980)

Abstract. C₂₂H₂₈O₂, monoclinic, $P2_1$, $a = 13.260$ (6), $b = 11.694$ (4), $c = 12.571$ (4) Å, $\beta = 104.82$ (6)°, $Z = 4$, $d_c = 1.14$ Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement, with identical weights, converged at $R = 0.080$ and $R_w = 0.077$ for 3073 observed reflexions. The two independent molecules are slightly different and have normal conformations for 4,9-diene steroids.

Introduction. L'étude du présent stéroïde (RU1475) fait suite à celle de ses homologues différemment substitués en 18: RU3097 (Lepicard, Deletré & Mornon, 1980) et RU3714 (Deletré, Lepicard & Mornon, 1980). Ce stéroïde nous a été confié par la Société Roussel–Uclaf.

RU1475 cristallise sous forme de polyèdres jaunes de bonne qualité fondant à 437 K. Le cristal utilisé pour les mesures avait pour dimensions 0,3 × 0,3 × 0,4 mm. Les mesures d'intensité ont été effectuées sur diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la radiation Mo $K\alpha$. Seules les intensités ont été mesurées, le fond continu résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle θ . Les deux molécules indépendantes sont notées à l'aide des lettres (A) et (B). La structure a été déterminée sans 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. 45 des 56 atomes d'hydrogène ont été localisés sur série-différence, les autres ont été placés en position théorique. Aucun

atome d'hydrogène n'a été affiné.† L'atome d'hydrogène H(O17) de la molécule (B) n'a pas été observé mais l'orientation de la liaison hydrogène qu'il induit permet de le placer en orientation OH1 (Mornon, Deletré, Lepicard, Bally, Surcouf & Bondot, 1977). Celui de la molécule (A) est en orientation OH3. La Fig. 1(a,b,c) regroupe les caractéristiques géométriques des deux molécules indépendantes. Le Tableau 1 donne la liste des paramètres atomiques définitifs.‡

Discussion. Les deux molécules indépendantes (A) et (B) sont légèrement différentes l'une de l'autre et possèdent des conformations caractéristiques des stéroïdes 4-4,9 (Fig. 2). Elles sont similaires aux molécules RU3097 et RU3714. La chaîne propyl-13 est en conformation étendue classique.

Contrairement à la série 4-4 [noréthindrone (méthyl-13) (Mornon, Lepicard & Deletré, 1976), norgestrel (éthyl-13) (De Angelis, Doyne & Grob, 1975), RU1364 (propyl-13) (Deletré, Mornon & Lepicard, 1980)] où les trois structures cristallines se trouvent être isomorphes, ou quasi-isomorphes pour la série 4-4,9 [RU3097 (méthyl-13), RU3714 (éthyl-13), RU1475 (propyl-13)], RU1475 n'adopte pas la même

† Voir la note dans Lepicard, Mornon & Deletré (1982).

‡ Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ainsi que les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique des atomes hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35471: 22 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.

* Conformations Cristallines d'Hormones Stéroïdes de Synthèse. XX. Partie XIX: Mornon, Deletré & Lepicard (1982).

Tableau 1. Paramètres atomiques (coordonnées $\times 10^4$)

	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
C(1A)	4834 (6)	683 (14)	11441 (5)	4,8 (0,3)
C(2A)	5109 (6)	1294 (15)	12537 (5)	5,3 (0,3)
C(3A)	4180 (5)	1861 (14)	12800 (5)	4,3 (0,3)
C(4A)	3459 (4)	2421 (13)	11888 (5)	3,4 (0,2)
C(5A)	3466 (4)	2233 (13)	10838 (5)	2,9 (0,2)
C(6A)	2658 (5)	2781 (13)	9930 (5)	3,6 (0,2)
C(7A)	3120 (5)	3122 (13)	9006 (5)	3,6 (0,2)
C(8A)	3574 (4)	2075 (13)	8558 (4)	2,5 (0,2)
C(9A)	4205 (5)	1316 (13)	9453 (4)	3,1 (0,2)
C(10A)	4202 (4)	1431 (13)	10527 (4)	2,9 (0,2)
C(11A)	4786 (6)	348 (14)	9028 (5)	4,8 (0,3)
C(12A)	5416 (5)	775 (13)	8228 (5)	4,1 (0,3)
C(13A)	4714 (4)	1440 (13)	7284 (4)	2,9 (0,2)
C(14A)	4247 (4)	2437 (13)	7797 (4)	2,4 (0,2)
C(15A)	3738 (5)	3208 (13)	6819 (5)	3,4 (0,2)
C(16A)	4483 (6)	3130 (13)	6065 (5)	4,1 (0,3)
C(17A)	5279 (5)	2146 (13)	6526 (5)	3,6 (0,2)
C(18A)	3857 (5)	684 (13)	6546 (5)	3,6 (0,2)
M(C18A)	4178 (7)	-552 (13)	6295 (7)	5,4 (0,4)
E(C18A)	3275 (9)	-1139 (14)	5524 (8)	7,2 (0,5)
C(ET1A)	6283 (6)	2641 (15)	7183 (6)	5,5 (0,4)
C(ET2A)	7062 (7)	3044 (17)	7640 (8)	8,0 (0,6)
O(3A)	4064 (5)	1889 (14)	13730 (4)	7,3 (0,3)
O(17A)	5530 (4)	1450 (13)	5690 (3)	4,6 (0,2)
C(1B)	2279 (5)	5532 (14)	4646 (5)	4,6 (0,3)
C(2B)	2215 (6)	4730 (14)	3718 (6)	5,4 (0,3)
C(3B)	1431 (6)	5049 (13)	2660 (5)	4,3 (0,3)
C(4B)	538 (6)	5687 (14)	2791 (5)	4,5 (0,3)
C(5B)	412 (5)	6064 (14)	3771 (5)	4,5 (0,3)
C(6B)	-537 (6)	6744 (15)	3848 (6)	6,7 (0,4)
C(7B)	-873 (5)	6380 (16)	4870 (5)	6,1 (0,4)
C(8B)	20 (4)	6648 (13)	5904 (5)	3,7 (0,2)
C(9B)	1066 (4)	6179 (13)	5774 (5)	3,3 (0,2)
C(10B)	1226 (4)	5894 (13)	4797 (5)	3,6 (0,2)
C(11B)	1931 (4)	6154 (13)	6836 (5)	3,7 (0,2)
C(12B)	1601 (4)	5656 (13)	7849 (4)	3,3 (0,2)
C(13B)	644 (4)	6323 (13)	7997 (4)	2,7 (0,2)
C(14B)	-226 (4)	6154 (13)	6929 (4)	2,9 (0,2)
C(15B)	-1221 (4)	6597 (14)	7221 (5)	4,4 (0,3)
C(16B)	-1040 (5)	6325 (14)	8455 (5)	4,2 (0,3)
C(17B)	93 (5)	5823 (13)	8859 (5)	3,3 (0,2)
C(18B)	873 (6)	7617 (13)	8264 (5)	3,8 (0,3)
M(C18B)	1929 (7)	7893 (14)	9099 (7)	5,3 (0,4)
E(C18B)	2033 (8)	9202 (14)	9293 (9)	7,0 (0,5)
C(ET1B)	51 (5)	4533 (13)	8818 (5)	3,5 (0,2)
C(ET2B)	-24 (6)	3573 (14)	8865 (7)	4,9 (0,3)
O(3B)	1520 (5)	4736 (13)	1760 (4)	6,1 (0,3)
O(17B)	549 (4)	6166 (13)	9969 (3)	4,4 (0,2)

organisation cristalline que ses deux homologues RU3097 et RU3714. Ce comportement pourrait s'expliquer de la manière suivante: la noréthindrone, le norgestrel et RU1364 possèdent leur groupe 17 β -OH donneur de liaison hydrogène en orientation OH1 (Moron, Deletré, Lépicaud, Bally, Surcouf & Bondot, 1977) et accepteur de la liaison venant de l'éthynyl en OH2 (direction non gênée par l'allongement de la chaîne en 13). Par contre, RU3097 et RU3714, dans une organisation cristalline du même type que celle des trois stéroïdes ci-dessus, sont donneurs en OH2 et accepteurs de la liaison venant de l'éthynyl en OH3.

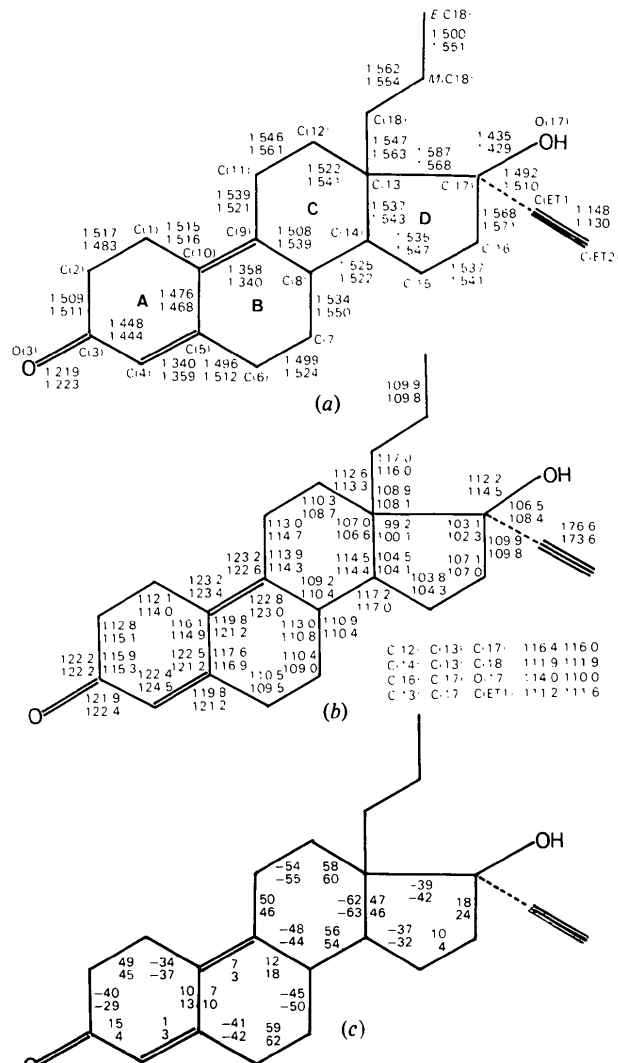


Fig. 1. (a) Longueurs de liaisons (\AA), $\bar{\sigma} = 0,008 \text{\AA}$. (b) Angles de valence ($^\circ$), $\bar{\sigma} = 0,7^\circ$. (c) Angles de torsion ($^\circ$), $\bar{\sigma} = 2,1^\circ$.

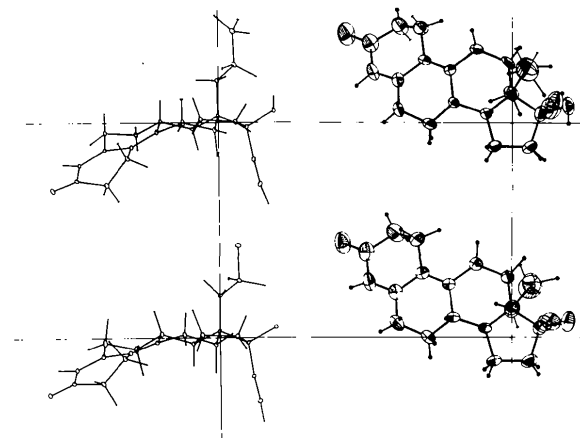


Fig. 2. Projections des molécules respectivement parallèlement à l'axe Ox et à l'axe Oz du repère D (Moron, Deletré, Lépicaud, Bally, Surcouf & Bondot, 1977), obtenues à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont à 50% de probabilité de présence.

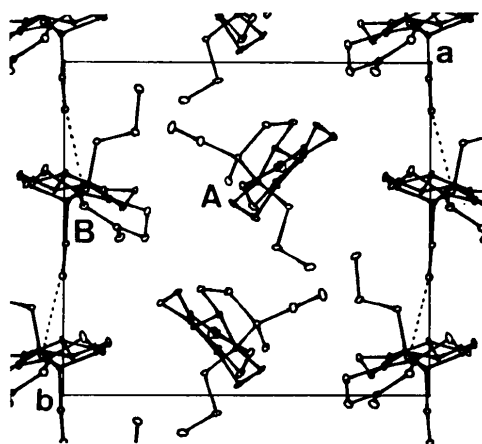


Fig. 3. Projection de la structure selon l'axe cristallin *c*.

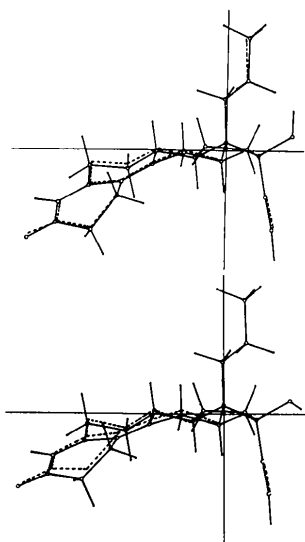
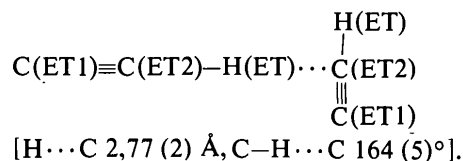


Fig. 4. Conformères isolés théoriques (traits pleins) et conformères cristallins (traits pointillés) représentés dans le repère *D*.

OH3 étant sensiblement parallèle à la direction de la chaîne en 13, l'allongement de cette dernière affaiblit la liaison hydrogène venant de l'éthynyl et la rend probablement impossible pour RU1475. Une autre organisation cristalline s'instaure (Fig. 3): les molécules (*A*) et (*B*) s'allongent toutes deux dans la direction *c* et forment des files homologues où des liaisons hydrogène O(17)—H(O17)···O(3) assurent la cohésion: files de molécules (*A*) [2,77 (2) Å, 164 (5)°], files de molécules (*B*) [2,84 (2) Å, 159 (5)°]. Pour les files de molécules (*B*) la valeur angulaire ci-dessus est déduite de la position théorique de l'atome d'hydrogène H(O17) [position rendant maximum l'angle O(17)—H(O17)···O(3)] par rotation d'un groupe OH théorique (0,99 Å, 113°) autour de la liaison C(17)—O(17)].

Les files de molécules (*B*) sont reliées entre elles par une liaison C(ET1)≡C(ET2)—H(ET)···O(17) [3,33 (2) Å, 145 (5)°]. La cohésion entre files de molécules (*A*) et files de molécules (*B*) est renforcée par un contact directionnel



Par ailleurs, l'énergie d'interaction intermoléculaire du type van der Waals calculée pour des contacts $\leq 5,5$ Å à l'aide des potentiels de Coiro, Giglio, Lucano & Puliti (1973) est de $-137,9$ kJ mol $^{-1}$ pour la molécule (*A*) et de $-123,2$ kJ mol $^{-1}$ pour la molécule (*B*).

La Fig. 4 montre, d'autre part, que les deux molécules expérimentales (*A*) et (*B*) diffèrent peu des conformères isolés théoriques qui en sont déduits par minimisation de leurs conformations à l'aide de la mécanique moléculaire (Deletré & Mornon, 1982).

Les auteurs remercient la Société Roussel-Uclaf et en particulier M R. Bucourt de leur avoir procuré un échantillon de RU1475.

Références

- COIRO, V. M., GIGLIO, E., LUCANO, A. & PULITI, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1404–1409.
- DE ANGELIS, N. J., DOYNE, T. H. & GROB, R. L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2040–2043.
- DELETRÉ, J., LEPICARD, G. & MORNON, J. P. (1980). *Acta Cryst.* **B30**, 1505–1507.
- DELETRÉ, J. & MORNON, J. P. (1982). *Acta Cryst.* *A* paraître.
- DELETRÉ, J., MORNON, J. P. & LEPICARD, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1430–1435.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEPICARD, G., DELETRÉ, J. & MORNON, J. P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1503–1505.
- LEPICARD, G., MORNON, J. P. & DELETRÉ, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1644–1645.
- MORNON, J. P., DELETRÉ, J. & LEPICARD, G. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1638–1641.
- MORNON, J. P., DELETRÉ, J., LEPICARD, G., BALLY, R., SURCOUF, E. & BONDOT, P. (1977). *J. Steroid Biochem.* **8**, 51–62.
- MORNON, J. P., LEPICARD, G. & DELETRÉ, J. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **282**, 387–390.