

## Dihydroxy-11 $\beta$ ,17 $\beta$ Nor-19 Pregnadiène-4,9 Yne-20 One-3\*

PAR G. LEPICARD, J. P. MORNON ET J. DELETTRE

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, 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.** C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, orthorhombic, *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, *a* = 17.76 (1), *b* = 11.78 (1), *c* = 7.570 (5) Å, *Z* = 4, *d*<sub>c</sub> = 1.31 Mg m<sup>-3</sup>. The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement, with identical weights, converged at *R* = 0.063, *R*<sub>w</sub> = 0.056 for 2218 observed reflexions. This steroid is planar and possesses an 11 $\beta$ -OH group in an uncommon orientation.

**Introduction.** Ce stéroïde (RU2068) ne diffère de RU3097 (Lepicard, Deletré & Mornon, 1980) que par une substitution 11 $\beta$ -OH et son étude fait suite à celle de ce dernier. Joly, Warnant, Jolly & Mathieu (1964) décrivent la synthèse chimique de ce composé. RU2068 cristallise sous forme de polyèdres jaune rosé de qualité cristalline moyenne et fondant à 451 K. Le cristal utilisé a pour dimensions: 0,5 × 0,25 × 0,45 mm. Les mesures d'intensité ont été effectuées sur diffractomètre Philips PW 1100 avec la radiation Mo K $\alpha$ . Seules les intensités ont été mesurées, le fond continu résultant

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

Tableau 1. *Coordonnées des atomes* ( $\times 10^4$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
C(1)	4046 (2)	5704 (3)	9585 (5)	3,2 (0,1)
C(2)	4848 (2)	5340 (4)	9695 (5)	4,0 (0,2)
C(3)	5051 (2)	4437 (3)	8380 (5)	3,1 (0,1)
C(4)	4658 (2)	4469 (3)	6708 (5)	3,0 (0,1)
C(5)	4097 (2)	5206 (3)	6348 (4)	2,3 (0,1)
C(6)	3823 (2)	5320 (3)	4475 (5)	2,8 (0,1)
C(7)	3021 (2)	5741 (3)	4416 (4)	2,7 (0,1)
C(8)	2947 (2)	6856 (2)	5436 (4)	2,0 (0,1)
C(9)	3221 (2)	6696 (2)	7329 (4)	1,9 (0,1)
C(10)	3770 (2)	5924 (3)	7721 (4)	2,1 (0,1)
C(11)	2923 (2)	7464 (2)	8794 (4)	2,2 (0,1)
C(12)	2140 (2)	7979 (2)	8454 (4)	2,0 (0,1)
C(13)	2020 (2)	8336 (2)	6533 (4)	2,0 (0,1)
C(14)	2139 (2)	7287 (2)	5390 (4)	2,1 (0,1)
C(15)	1826 (2)	7619 (3)	3561 (4)	2,7 (0,1)
C(16)	1193 (2)	8479 (3)	3952 (5)	2,9 (0,1)
C(17)	1197 (2)	8677 (3)	6008 (4)	2,4 (0,1)
C(18)	2539 (2)	9325 (3)	6016 (5)	2,6 (0,1)
C(ET1)	629 (2)	7918 (3)	6822 (5)	2,8 (0,1)
C(ET2)	164 (2)	7293 (3)	7349 (6)	3,8 (0,2)
O(3)	5577 (2)	3774 (3)	8636 (4)	4,4 (0,1)
O(11)	3472 (1)	8339 (2)	9197 (3)	2,8 (0,1)
O(17)	992 (1)	9812 (2)	6483 (4)	3,2 (0,1)

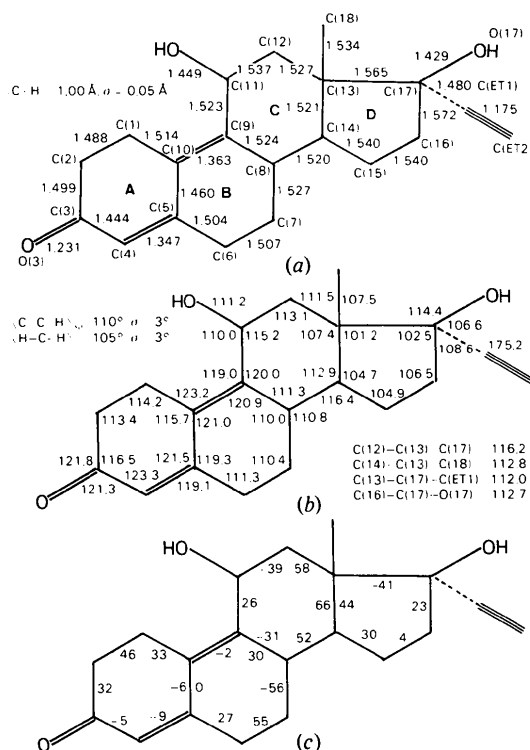


Fig. 1. (a) Longueurs de liaisons (Å),  $\sigma = 0,005$  Å. (b) Angles de valence (°),  $\sigma = 0,5^\circ$ . (c) Angles de torsion (°),  $\sigma = 1,5^\circ$ .

d'une unique série de mesures effectuées en fonction de l'angle  $\theta$ . La structure cristalline a été déterminée classiquement à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) et affinée par moindres carrés.

Les atomes d'hydrogène ont été repérés sur série-différence et affinés.† La Fig. 1(a,b,c) regroupe les

† *Note ajoutée à l'épreuve:* Les facteurs thermiques isotropes *B* des atomes d'hydrogène deviennent, après affinement, presque toujours inférieurs aux *B*<sub>eq</sub> des atomes porteurs [*cf.* par exemple Deletré, Mornon & Lepicard (1980)]. Après vérification de nombreuses causes d'erreurs possibles il apparaît que cette observation résulte de la plus grande compacité du nuage électronique de l'atome d'hydrogène lié par rapport à celui de l'atome d'hydrogène isolé (Coppens & Schmidt, 1965; Coulson, 1961; McDonald, 1956). Dans la mesure où nous avons toujours utilisé les *f*<sub>H</sub> donnés dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) il convient de tenir compte de ce phénomène dans l'interprétation des *B* affinés des atomes d'hydrogène.

valeurs numériques caractérisant la géométrie moléculaire. Le Tableau 1 donne la liste des paramètres atomiques définitifs.\* Le groupe 17 $\beta$ -OH est en orientation OH3 (Moron, Delettré, Lepicard, Bally, Surcouf & Bondot, 1977) alors que le groupe 11 $\beta$ -OH est en orientation inhabituelle, cf. par exemple Duax & Norton (1975).

**Discussion.** Contrairement à RU3097 qui adopte une conformation moyennement courbée typique des

\* 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 35472: 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.

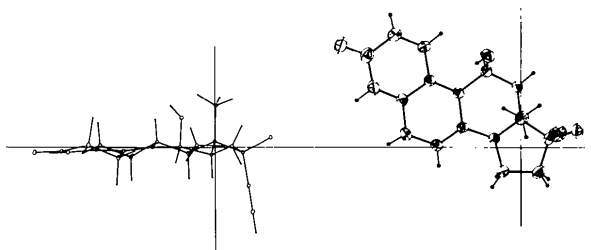


Fig. 2. Visualisation du conformère cristallin de RU2068 dans le repère *D* (Moron, Delettré, Lepicard, Bally, Surcouf & Bondot, 1977). Les tracés sont obtenus par le programme ORTEP (Johnson, 1965).

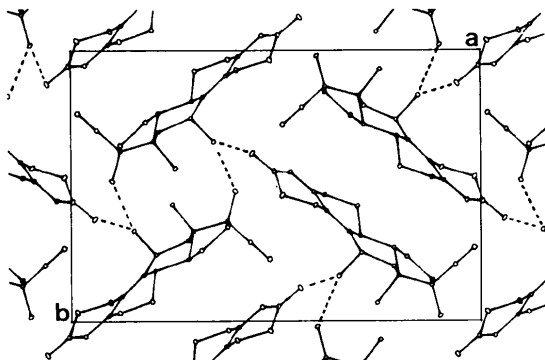


Fig. 3. Projection de la structure cristalline le long de l'axe *c*.

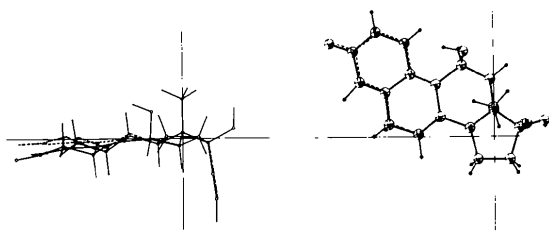


Fig. 4. Conformère isolé théorique (traits pleins) déduit du conformère cristallin (pointillés).

stéroïdes  $\Delta$ -4,9, RU2068 est observé, dans la présente forme cristalline, avec une très faible courbure (Fig. 2). De plus le cycle *A* adopte une conformation 1 $\alpha$ ,2 $\beta$  demi-chaîse très inhabituelle pour les stéroïdes  $\Delta$ -4,9.

L'organisation cristalline est illustrée par la Fig. 3. Deux liaisons hydrogène sont présentes: O(17)—H(O17)···O(11) [2,94 (1) Å, 173 (5)°] et O(11)—H(O11)···O(3) [2,75 (1) Å, 166 (5)°]. Il faut également noter la présence d'une interaction C(ET2)—H(ET)···O(17) [3,67 (1) Å, 162 (5)°]. L'énergie d'interaction intermoléculaire de van der Waals (contacts  $\leq 5,5$  Å) calculée à l'aide des potentiels de Coiro, Giglio, Lucano & Puliti, (1973) est de  $-157,5$  kJ mol $^{-1}$ . Le conformère calculé, à l'état isolé, par minimisation du conformère cristallin à l'aide de la mécanique moléculaire (Delettré & Moron, 1982) diffère sensiblement de ce dernier (Fig. 4). Les contraintes dues à l'organisation cristalline ne semblent donc pas négligeables.

Les auteurs remercient la Société Roussel-Uclaf, M R. Bucourt et Mme G. Azadian-Boulangier en particulier, d'avoir fait synthétiser le stéroïde RU2068 et de leur en avoir procuré un échantillon.

#### Références

- COIRO, V. M., GIGLIO, E., LUCANO, A. & PULITI, R. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1404–1409.
- COPPENS, P. & SCHMIDT, G. M. J. (1965). *Acta Cryst.* 18, 62–67.
- COULSON, C. A. (1961). *Valence*, 2e éd., p. 86. Oxford Univ. Press.
- DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1982). *Acta Cryst.* A paraître.
- DELETTRE, J., MORNON, J. P. & LEPICARD, G. (1980). *Acta Cryst.* B36, 1430–1435.
- DUAX, W. L. & NORTON, D. A. (1975). *Atlas of Steroid Structure*, p. 45. New York: Plenum.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III, pp. 201–203. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JOLY, R., WARNANT, J., JOLLY, J. & MATHIEU, J. (1964). *C. R. Acad. Sci.* 258, 5669.
- LEPICARD, G., DELETTRE, J. & MORNON, J. P. (1980). *Acta Cryst.* B36, 1503–1505.
- MCDONALD, T. R. R. (1956). *Acta Cryst.* 9, 162–168.
- 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. & DELETTRE, J. (1982). *Acta Cryst.* B38, 1641–1643.