

Diéthynyl-2 α ,16 α Nor-A 5 α -Androstanediol-2 β ,16 β

PAR J.-P. MORNON, G. LEPICARD, J. DELETRÉ ET R. BALLY

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET C. BRASSY

Laboratoire de Chimie Structurale, Faculté des Sciences, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France

(Reçu le 18 décembre 1979, accepté le 25 mai 1982)

Abstract. C₂₂H₃₀O₂, monoclinic, space group *P2*₁, *a* = 23.018 (3), *b* = 5.981 (2), *c* = 6.871 (2) Å, β = 94.70 (1)°, *D_x* = 1.15 Mg m⁻³, *Z* = 2. Crystals have been obtained by sublimation at 443 K. The structure was solved by *MULTAN* and refined by full-matrix least squares. Final *R* and *R_w* values are 0.037 and 0.033 for 1682 observed reflections, each with unit weight. The observed conformation is close to the expected one, this steroid being rigid.

Introduction. L'étude radiocristallographique de ce stéroïde a été entreprise d'une part pour observer le comportement du groupement (β -OH, α -C \equiv CH) en dehors de la position 17 et d'autre part afin de comparer la géométrie du squelette à celle des homologues substitués en 2 et 17.

Le lecteur trouvera dans l'article de Canceill, Gasc, Nedelec, Baert, Foulon & Jacques (1979) des informations concernant cette famille de stéroïdes à laquelle appartiennent plusieurs molécules capables d'inhiber, chez les mammifères, l'implantation de l'œuf fécondé.

Trois formes cristallines de ce stéroïde ont été obtenues: deux formes solvatées ou hydratées et une forme anhydre isolée par sublimation prolongée à 443 K. L'une des formes solvatées possède une maille voisine de celle de la forme anhydre et se désolvate spontanément, l'autre possède une maille hexagonale *a* = 6,811 (2), *c* = 76,40 (2) Å. Ces deux études seront entreprises ultérieurement. La forme anhydre obtenue par l'un d'entre nous (CB) se présente sous la forme de fines aiguilles incolores de très bonne qualité cristalline et fondant à 465 K.

Les mesures d'intensité ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 avec la radiation Cu *K* α . Le cristal utilisé avait comme dimensions 0,08 \times 0,12 \times 0,50 mm. La structure a été déterminée à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) et affinée classique-

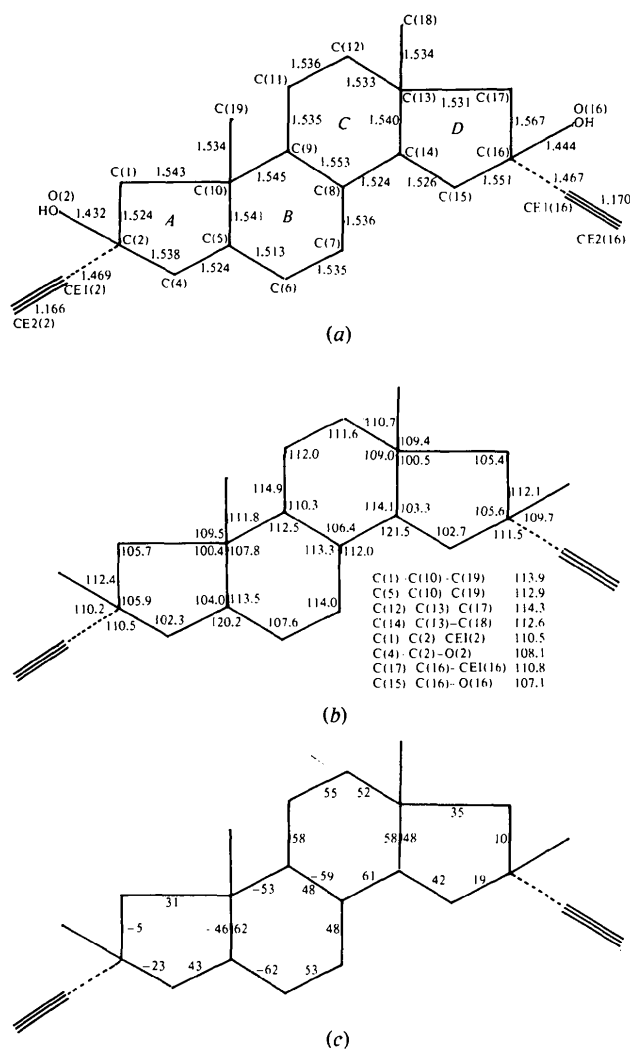
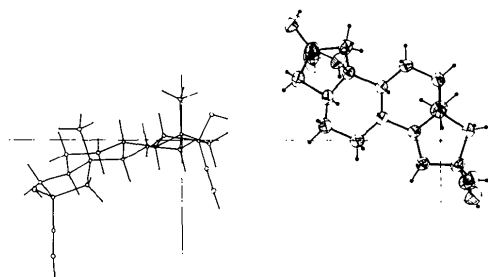


Fig. 1. (a) Longueurs de liaisons en Å, $\sigma = 0,003$ Å. (b) Angles de valence en °, $\sigma = 0,3$ °. (c) Angles de torsion en °, $\sigma = 0,9$ °.

Tableau 1. Paramètres atomiques et déviations standard

Coordonnées des C et O sont multipliées par 10⁴.

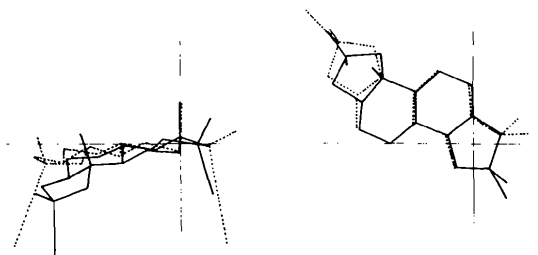
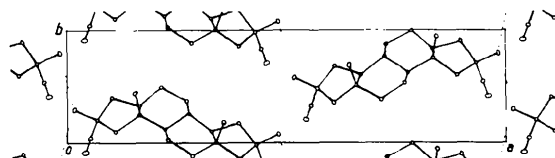
	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
C(1)	8890 (1)	9010	9690 (4)	3,5 (0,1)
C(2)	9315 (1)	7950 (7)	8264 (4)	3,7 (0,1)
C(4)	8976 (1)	6018 (7)	7225 (4)	3,6 (0,1)
C(5)	8344 (1)	6685 (7)	7423 (4)	2,8 (0,1)
C(6)	7855 (1)	5070 (7)	6830 (4)	3,4 (0,1)
C(7)	7277 (1)	6302 (7)	7009 (4)	3,3 (0,1)
C(8)	7224 (1)	7384 (7)	9014 (3)	2,5 (0,1)
C(9)	7768 (1)	8773 (7)	9750 (3)	2,6 (0,1)
C(10)	8344 (1)	7499 (7)	9551 (4)	2,7 (0,1)
C(11)	7695 (1)	9712 (7)	11794 (4)	3,1 (0,1)
C(12)	7149 (1)	11183 (8)	11826 (4)	3,5 (0,1)
C(13)	6599 (1)	9937 (7)	11015 (3)	2,9 (0,1)
C(14)	6704 (1)	8965 (7)	8997 (3)	2,4 (0,1)
C(15)	6097 (1)	8244 (7)	8183 (4)	3,0 (0,1)
C(16)	5708 (1)	10209 (7)	8777 (4)	3,2 (0,1)
C(17)	6075 (1)	11453 (8)	10469 (4)	3,5 (0,1)
C(18)	6427 (1)	8141 (8)	12455 (4)	4,1 (0,1)
C(19)	8430 (1)	5595 (8)	11044 (5)	4,0 (0,1)
CE1(2)	9473 (1)	9605 (8)	6819 (5)	5,0 (0,2)
CE2(2)	9592 (2)	10878 (9)	5630 (7)	7,7 (0,2)
CE1(16)	5562 (1)	11724 (8)	7131 (4)	3,9 (0,1)
CE2(16)	5444 (2)	12927 (9)	5814 (5)	6,1 (0,2)
O(2)	9830 (1)	7043 (7)	9281 (4)	5,9 (0,1)
O(16)	5182 (1)	9246 (7)	9421 (4)	4,8 (0,1)

Fig. 2. Visualisation du conformère cristallin du stéroïde dans le système du repère *D* (Mornon, Deletré, Lepicard, Bally, Surcouf & Bondot, 1977) obtenue avec le programme ORTEP (Johnson, 1965).

ment par moindres carrés. Les atomes d'hydrogène ont été positionnés sur série-différence et affinés. La Fig. 1(a,b,c) regroupe les valeurs numériques caractérisant la géométrie moléculaire qui se trouve illustrée par la Fig. 2. Le Tableau 1 donne la liste des paramètres atomiques définitifs.*

Discussion. La géométrie de ce stéroïde ne présente pas de particularités, la molécule est sensiblement courbée

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres atomiques et thermiques des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38074: 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. 3. Comparaison des conformères cristallins du présent stéroïde (traits pleins) et du stéroïde bis(chloroéthynyl)-2 α ,17 α nor-A 5 α -estraniol-2 β ,17 β (traits pointillés) dans le système du repère *D*.Fig. 4. Projection de la structure cristalline le long de l'axe *c*.

(Fig. 2) comme le laissait prévoir la présence simultanée des méthyles 18 et 19. Le composé bis(chloroéthynyl)-2 α ,17 α nor-A 5 α -estraniol-2 β ,17 β (Canceill *et al.*, 1979) est, quant à lui, beaucoup plus plan, l'absence du méthyle 19 autorisant la molécule à posséder un enchaînement cycle-cycle peu déformé. La Fig. 3 compare ces deux stéroïdes dans un même repère de référence.

L'organisation cristalline du stéroïde '2-16' présente deux caractéristiques remarquables. D'une part les deux liaisons hydrogène indépendantes O-H...O sont très longues (3,20 et 3,24 Å), d'autres part les organisations des interactions aux deux extrémités moléculaires sont quasiment identiques, suivant en cela la pseudosymétrie du stéroïde:

O(2)-H(O2)...O(2)'	3,24 Å, 161°
CE2(2)-H(CE22)...CE1(2)'	2,86 (C...H), 136
CE2(2)-H(CE22)...CE2(2)'	3,00 (C...H), 129
CE2(2)-H(CE22)...O(2)'	3,02 (C...H), 138
O(16)-H(O16)...O(16)'	3,20 Å, 160°
CE2(16)-H(CE216)...CE1(16)'	2,89 . 147
CE2(16)-H(CE216)...CE2(16)'	3,00 . 136
CE2(16)-H(CE216)...O(16)'	3,04 . 144.

L'écart type moyen sur les longueurs O...O, C...C ou C...O est de 0,01 Å, celui sur les angles est de 5°. La Fig. 4 illustre cette organisation cristalline.

L'énergie d'interaction intermoléculaire de van der Waals calculée avec les potentiels de Coiro, Giglio, Lucano & Puliti (1973) pour des contacts <5,5 Å est de -152,0 kJ mol⁻¹ grandeur tout à fait normale.

Les auteurs remercient M le Professeur J. Jacques de leur avoir confié un échantillon du présent stéroïde et F.

Baert de leur avoir communiqué, avant publication, les résultats relatifs au composé bis(chloroéthynyl)-2 α ,17 α nor-A 5 α -estradiol-2 β ,17 β .

Références

CANCEILL, J., GASC, J. C., NEDELEC, L., BAERT, F., FOULON, M. & JACQUES, J. (1979). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 157–164.

COIRO, V. M., GIGLIO, E., LUCANO, A. & PULITI, R. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1404–1409.

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.

MORNON, J.-P., DELETTRE, J., LEPICARD, G., BALLY, R., SURCOUF, E. & BONDOT, P. (1977). *J. Steroid Biochem.* 8, 51–62.

Acta Cryst. (1982). B38, 2975–2977

Structure of 3 β -Acetoxy-5,6 α -dichloromethylene-5 β -androstan-17-one*†

BY E. J. GABE AND F. L. LEE

Chemistry Division, NRC, Ottawa, Canada K1A 0R6

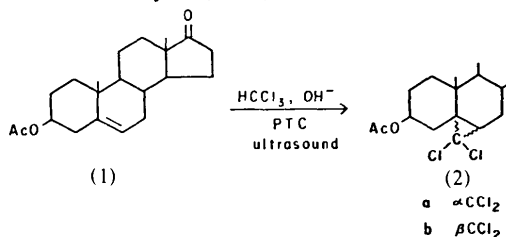
AND S. M. BOUDREAU

Chemistry Department, Wheaton College, Norton, MA 02766, USA

(Received 29 March 1982; accepted 8 June 1982)

Abstract. C₂₂H₃₀Cl₂O₃, $M_r = 413.4$, orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 12.0931$ (6), $b = 11.2148$ (5), $c = 15.2104$ (6) Å, $V = 2063$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.331$ Mg m⁻³. $R_F = 0.052$ for 2640 observed reflections. The conformations of rings *A* and *B* approximate distorted chairs, both conformations attributable to the strain of the cyclopropyl ring. Ring *C* adopts a normal chair position while ring *D* exhibits a 14 α -envelope.

Introduction. The synthesis and isolation of the two dichloromethylene adducts (2a and 2b) of 3 β -acetoxy-5-androsten-17-one (1) (Jennings, Boudreau, Braasch & Garganta, 1982) afforded the first-recorded pair of 5 α ,6 α - and 5 β ,6 β -dichloromethylene derivatives from the same Δ^5 steroid. Ultrasound instead of mechanical stirring (Jennings *et al.*, 1982) was used to generate dichlorocarbene from chloroform and base by phase transfer catalysis (PTC).



* NRC Contribution No. 20400.

† Alternative nomenclature: 5,6 α -Dichloromethylene-17-oxo-5 β -androstan-3 β -yl Acetate.

A crystallographic study of the major product (2b) indicated a β isomer (Boudreau & Jennings, 1982), and the structure of the α form (2a) is reported here as confirmation of its stereochemistry. Diffraction intensities were measured from a 0.4 × 0.4 × 0.3 mm ellipsoidal crystal enclosed in a quartz capillary to prevent sublimation. 5552 reflections were measured of which 65 were systematic absences, all of which gave net intensities below the 2.5 $\sigma(I)$ significance level. The remainder were averaged to give 2092 reflections with all indices positive and 1565 Friedel equivalents. Of these, 1540 and 1100 respectively were considered significant at the 2.5 $\sigma(I)$ level. The intensities were measured with graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation using the $\theta/2\theta$ scan technique with profile analysis (Grant & Gabe, 1978), to a maximum 2θ of 50°. The cell dimensions were determined by a least-squares process applied to the setting angles of 44 reflections with $2\theta > 40^\circ$ ($\lambda_{\text{Mo } K\alpha_1} = 0.70932$ Å). Normal Lorentz and polarization corrections were made but no absorption corrections ($\mu = 3.33$ cm⁻¹).

The structure was solved easily with *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) and, apart from minor difficulties with the H atoms, refined smoothly with block-diagonal least squares. The heavier atoms were refined anisotropically and the H atoms were included, but not refined, either at their calculated positions, or in the case of methyl H atoms, at positions found from a difference map. The H atoms on C(22) could not be found. The final residuals are $R_F = 0.052$