

Wir danken Herrn Kollegen J. Fuchs für die freundliche Hilfe bei den Messungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 BUCOURT, R. (1974). *Topics in Stereochemistry*, herausgegeben von E. L. ELIEL & N. L. ALLINGER, Bd. 8, S. 159–224. New York: Wiley-Interscience.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 ENGELHARDT, U., BÜNGER, T. & VIERTTEL, H. (1984). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **14**, 603–615.
 ENGELHARDT, U. & GIERSDORF, K. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 1830–1833.
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2098–2105.
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1133–1138.
 ENGELHARDT, U. & JÜRGENS, G. D. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3059–3063.
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 122–126.
 ENGELHARDT, U. & VIERTTEL, H. (1982a). *Acta Cryst.* **B38**, 1972–1975.
 ENGELHARDT, U. & VIERTTEL, H. (1982b). *Acta Cryst.* **B38**, 3049–3052.
 HALL, S. R. & STEWART, J. M. (1989). Herausgeber. *XTAL2.6 Users Manual*. Univ. Western Australia, Australia und Maryland, VSta.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–669.
 LINGMANN, H. & LINKE, K.-H. (1970). *Angew. Chem.* **23**, 954–955.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England und Louvain, Belgien.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 VIERTTEL, H. & ENGELHARDT, U. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 125–127.
 WEINSTEIN, B. & CHANG, H.-H. (1974). *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 99.
 WEINSTEIN, B., HAHN, L. T. & ENG, A. K. (1979). *J. Heterocycl. Chem.* **16**, 751–752.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 495–498

***N*-Methyl- und *N*-Ethoxycarbonyl-substituierter Phosphor-Hydrazin-Heterocyclus mit Twist-Konformation**

VON UDO ENGELHARDT UND ANDRÉ SIMON

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstrasse 34–36, D-1000 Berlin 33, Deutschland

(Eingegangen am 3. Juli 1991; angenommen am 16. August 1991)

Abstract. Diethyl 2,4-dimethyl-3,6-dioxo-3-phenoxy-1,2,4,5-tetraaza-3 λ^5 -phosphacyclohexane-1,5-dicarbonylate, C₁₅H₂₁N₄O₇P, $M_r = 400.28$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.646$ (1), $b = 10.132$ (1), $c = 11.765$ (2) Å, $\alpha = 69.82$ (1), $\beta = 86.38$ (1), $\gamma = 84.97$ (1)°, $V = 963.0$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.380$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.18$ mm⁻¹, $F(000) = 420$, $T = 293$ K, $R = 0.059$, $wR = 0.046$ for 2928 unique contributing reflections. The compound was synthesized in our laboratory for a comparison of its conformational properties with those of the analogous thiophosphoryl compound. As in the latter analogue, the saturated six-membered ring adopts a slightly distorted twist conformation, torsion angles: PNNC 64.9 (3) and 63.2 (3), NCNN -27.1 (3) and -36.5 (3), NPNN -34.0 (2) and -23.3 (2)°. The substituents at P are in equatorial positions. Main bond distances: P=O 1.452 (2), P—O 1.576 (2), P—N 1.643 (3), N—N 1.385 (3) and 1.396 (3), N—C(ring) 1.411 (4) and 1.415 (5) Å.

Einleitung. Sechsgliedrige Heterocyclen mit Phosphor (V) und zwei Hydrazinfragmenten als Ringbausteinen liegen vielfach in einer stabilen Twist-Konformation vor. In unserem Arbeitskreis wurden z.B. bei Strukturuntersuchungen an *N*-tetramethylierten Derivaten (1a) und (1b) bzw. der *N*-tetrasubstituierten Ringverbindung (2a) diese für gesättigte Sechsringe ungewöhnliche Ringkonformation gefunden (Engelhardt & Viertel, 1982a,b; Engelhardt, Bünger & Viertel, 1984; Engelhardt & Simon, 1992). Den Wechselwirkungen zwischen den Ringsubstituenten kommt bei der Stabilisierung der Twist-Konformation gegenüber der 'normalen' Sessel-Konformation offenbar eine ausschlaggebende Rolle zu. Die Einführung von Ethoxycarbonyl-Substituenten in Hydrazinverbindungen verringert deren Reduktionswirkung und ermöglicht daher die Umsetzung mit schwach oxidierenden Reaktanden (Lingmann & Linke, 1970; Weinstein, Hahn & Eng, 1979). Bei der Titelverbindung (2b) wurde von uns

jetzt der am Phosphor gebundene Schwefel in (2a) durch ein Sauerstoff-Atom ersetzt. Erwartungsgemäß sollte auch (2b) in einer Twist-Konformation vorliegen.

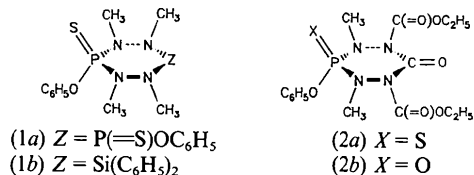


Table 1. Atomkoordinaten und Mittelwerte der thermischen Parameter $U_{\text{äq}}$ (nach Hamilton, 1959) mit Standardabweichungen (Koordinaten $\times 10^4$, thermische Parameter $\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
P	2479 (1)	4356,1 (8)	8496,6 (6)	45,2 (4)
O(1)	1896 (3)	5772 (2)	8419 (9)	66 (2)
O(2)	3526 (2)	4276 (2)	7372 (2)	48 (1)
O(3)	2140 (3)	114 (2)	10930 (2)	79 (2)
O(4)	851 (3)	1758 (2)	7338 (2)	60 (1)
O(5)	1974 (3)	-138 (2)	8734 (2)	60 (1)
O(6)	3480 (3)	3441 (3)	11848 (2)	86 (2)
O(7)	1964 (3)	1619 (3)	12454 (2)	100 (2)
N(1)	1062 (3)	3305 (2)	8722 (2)	44 (1)
N(2)	1521 (3)	1880 (2)	9127 (2)	44 (1)
N(3)	3610 (3)	3373 (3)	9586 (2)	50 (2)
N(4)	2866 (3)	2375 (2)	10547 (2)	50 (2)
C(1)	3299 (4)	5273 (3)	6212 (2)	44 (2)
C(2)	2206 (5)	5081 (5)	5511 (3)	75 (3)
C(3)	2036 (5)	6048 (5)	4361 (3)	95 (3)
C(4)	2909 (6)	7165 (4)	3931 (4)	80 (3)
C(5)	4017 (6)	7313 (4)	4635 (4)	93 (3)
C(6)	4220 (5)	6344 (4)	5801 (3)	72 (2)
C(7)	2168 (4)	1308 (3)	10282 (2)	50 (2)
C(8)	-576 (4)	3667 (5)	8946 (4)	68 (3)
C(9)	5311 (5)	3148 (6)	9515 (4)	75 (3)
C(10)	1399 (3)	1178 (3)	8296 (3)	44 (2)
C(11)	1997 (6)	-914 (4)	7894 (4)	78 (3)
C(12)	3351 (8)	-610 (7)	7058 (6)	107 (4)
C(13)	2821 (4)	2553 (4)	11672 (3)	61 (2)
C(14)	1963 (7)	1543 (8)	13724 (4)	181 (8)
C(15)	818 (8)	2104 (1)	14080 (6)	269 (8)

Experimentelles. Die Titelverbindung (2b) erhält man durch Umsetzung von Bis(1-methyl-2-ethoxycarbonylhydrido)phosphorsäure-*O*-phenylester mit Kohlensäurebis(trichloromethylester) in einem molaren Verhältnis von 6:1 in Gegenwart eines Überschusses von Triethylamin in absolutem THF. Aus einem Gemisch von einem Teil THF und zwei Teilen *n*-Hexan kristallisiert (2b) in farblosen Stäbchen, die bei 388 K schmelzen. Kristallabmessungen 0,2 \times 0,2 \times 0,5 mm, Kristallvolumen: 0,02 mm³; ungefähre Gitterkonstanten und Raumgruppe aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen; Automatisches Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4 (ω -2 θ -Abtastung), Graphitmonochromator, genaue Gitterparameter aus 40 Reflexmessungen ($8 \leq \theta \leq 14^\circ$, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung), Messbereich $-10 < h < 0$, $-12 < k < 11$, $-13 < l < 13$, $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} 0,5943 \text{ \AA}^{-1}$, zwei Standardreflexe alle 90 Minuten (305, 215), Intensitätsabnahme während der Messung 0,2%, lineare Korrektur, 3608 Reflexe vermessen, davon 3361 kristallographisch unabhängig, 433 (12,9%) mit $I < 2\sigma(I)$ 'unbeobachtet', 286 davon mit $|F_o| > |F_c|$ wurden bei der Verfeinerung unter Minimalisierung von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ einbezogen. Die Lösung der Struktur mit direkten Methoden (Programm MULTAN77; Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) ergab sofort die Lage aller Nicht-H-Atome der asymmetrischen Einheit. Die H-Atomlagen konnten größtenteils mit Differenz-Fourier-Methoden ermittelt werden. Die geometrisch ermittelten Lagen der Ethyl-H-Atome wurden wegen Fehlordnungseffekten nicht mit verfeinert. Ihnen wurden die anisotropen Temperaturfaktoren der an sie gebundenen C-Atome zugewiesen und diese ebenfalls nicht mit verfeinert. H(3) an C(3) der Phenylgruppe lies sich ebenfalls nicht befriedigend verfeinern und wurde geometrisch positioniert mit einem isotropen Temperaturfaktor von C(3). Die Verfeinerung der übrigen 305 Parameter mit anisotropen Temperaturfaktoren (isotrope für die H-Atome) und eines isotropen Extinktionsfaktors $g = 1,67$ (Larson, 1967) unter Gewichtung mit $w = 1/[\sigma(F_o)]^2$ ergab $R = 0,059$, $wR = 0,046$ ($R_I = \sum |I - \langle I \rangle| / \sum I = 0,067$ für äquivalente Reflexe), maximales Δ/σ im letzten Verfeinerungszyclus 0,009, Rest-

elektronendichte $-0,53 < \Delta\rho < 0,56 \text{ e \AA}^{-3}$. Atomformfaktoren für die neutralen Atome (Cromer & Mann, 1968), für H-Atome (Stewart, Davidson & Simpson, 1965), f' und f'' für alle Atome außer H aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962, Bd III, S. 149), Programmsystem XTAL2.6 (Hall & Stewart, 1989).

Diskussion. Tabelle 1 enthält die Lageparameter aller Atome, die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 aufgelistet.* Die asymmetrische Einheit wird durch ein Molekül (2b) gebildet. Fig. 1 zeigt die Molekülgestalt mit Numerierungsschema. Der dem Molekül zugrunde liegende Sechsering besitzt wie schon beim Thioanalogen (2a) eine Twist-Konformation. Die Torsionswinkel um die Bindungen im Ring (siehe *Abstract*) lassen sich durch den Winkel $\varphi_{\text{max}} = 63,2^\circ$ und den Pseudorotationsparameter $\Delta = -5,4^\circ$ einer idealisierten Twist-Konformation des Cyclohexans (Bucourt, 1974) in befriedigender Übereinstimmung beschreiben [$\tau = \varphi_{\text{max}} \cos(\Delta + 120\beta)$, $\beta = 1, 2, 3, \dots$; $\tau = -26,2, -36,6, 62,7^\circ \dots$].

* Die Liste der Atomkoordinaten der H-Atome und ihrer isotropen Temperaturfaktoren, der Bindungsabstände und -winkel im Phenylring und in den CH₂- und CH₃-Gruppen, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, und der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54620: 22 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF Aktenzeichen: BX0557]

Tabelle 2. Relevante Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)

P—O(1)	1,452 (2)	P—O(2)	1,576 (2)
P—N(1)	1,643 (3)	P—N(3)	1,643 (2)
N(1)—N(2)	1,385 (3)	N(3)—N(4)	1,396 (3)
N(2)—C(7)	1,411 (4)	N(4)—C(7)	1,415 (5)
N(1)—C(8)	1,462 (5)	N(3)—C(9)	1,469 (5)
N(2)—C(10)	1,406 (4)	N(4)—C(13)	1,394 (4)
C(10)—O(4)	1,185 (3)	C(13)—O(6)	1,187 (5)
C(10)—O(5)	1,317 (3)	C(13)—O(7)	1,314 (4)
O(5)—C(11)	1,458 (5)	O(7)—C(14)	1,469 (6)
C(11)—C(12)	1,464 (8)	C(14)—C(15)	1,22 (1)
C(7)—O(3)	1,188 (3)	O(2)—C(1)	1,403 (3)
Phenylring: C—C-Mittelwert 1,36 (2); Bereich 1,336 (5) bis 1,377 (5)			
O(1)—P—O(2)	114,5 (1)	O(2)—P—N(1)	109,3 (1)
O(1)—P—N(1)	111,6 (1)	O(2)—P—N(3)	99,0 (1)
O(1)—P—N(3)	121,7 (1)	N(1)—P—N(3)	99,1 (1)
P—O(2)—C(1)	121,1 (2)	O(2)—C(1)—C(2)	119,1 (3)
C(6)—C(1)—C(2)	121,7 (3)	O(2)—C(1)—C(6)	119,0 (3)
P—N(1)—N(2)	114,9 (2)	P—N(3)—N(4)	115,3 (2)
P—N(1)—C(8)	125,7 (3)	P—N(3)—C(9)	127,0 (2)
N(2)—N(1)—C(8)	115,8 (3)	N(4)—N(3)—C(9)	115,4 (2)
Winkelsumme um N(1):	356,4 (5)	Winkelsumme um N(3):	357,7 (3)
N(1)—N(2)—C(7)	117,2 (3)	N(3)—N(4)—C(7)	117,1 (2)
N(1)—N(2)—C(10)	115,9 (2)	N(3)—N(4)—C(13)	117,0 (3)
C(7)—N(2)—C(10)	126,2 (2)	C(7)—N(4)—C(13)	125,8 (2)
Winkelsumme um N(2):	359,3 (4)	Winkelsumme um N(4):	359,9 (5)
O(3)—C(7)—N(2)	125,4 (3)	O(4)—C(10)—O(5)	127,3 (3)
O(3)—C(7)—N(4)	125,2 (3)	O(4)—C(10)—N(2)	121,6 (3)
N(2)—C(7)—N(4)	109,4 (2)	O(5)—C(10)—N(2)	111,0 (2)
Winkelsumme um C(7):	360,0 (5)	Winkelsumme um C(10):	359,9 (5)
O(6)—C(13)—O(7)	127,4 (3)	C(10)—O(5)—C(11)	114,6 (2)
O(6)—C(13)—N(4)	122,5 (3)	C(13)—O(7)—C(14)	116,8 (4)
O(7)—C(13)—N(4)	110,0 (3)		
Winkelsumme um C(13):	359,9 (5)		

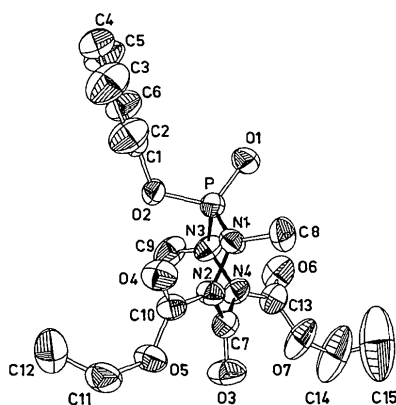


Fig. 1. Molekülgestalt und Numerierungsschema für die asymmetrische Einheit (H-Atome weggelassen). Die Numerierung der H-Atome folgt dem Schema: H(2) bis H(6) an C(2) bis C(6), H(81) bis H(83) an C(8), H(91) bis H(93) an C(9), H(111), H(112) an C(11), H(121) bis H(123) an C(12), H(141), H(142) an C(14), H(151) bis H(153) an C(15).

Die Gründe, die für Stabilisierung der Twist-Form bei (2a) ausschlaggebend waren (Engelhardt & Simon, 1992), gelten auch für das Ringsystem (2b). So bewirken sterische Wechselwirkungen zwischen den N-Methylgruppen und den Ethoxycarbonylsubstituenten eine Aufweitung der Torsionswinkel um die N—N-Bindungen, so daß die Sessel-

Tabelle 3. Besonders kurze intramolekulare Kontaktabstände (Å) [Summe der van der Waals-Abstände nach Bondi (1964) in Klammern]

Bindungsbezeichnungen siehe Fig. 2.			
N...N	(3,10)	C...C	(3,40)
a	2,588 (3)	c	3,205 (6)
b	2,648 (4)	d	3,149 (5)
C...O	(3,22)		
e	2,722 (4)	k	3,036 (5)
f	2,675 (4)	l	2,870 (5)
N...O	(3,07)	O...O	(3,04)
i	2,645 (4)	g	2,696 (3)
j	2,681 (1)	h	2,716 (4)
P...C	(3,50)		
m	3,102 (3)		

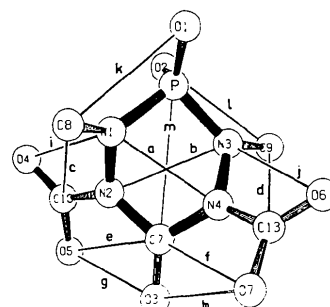


Fig. 2. Besonders kurze intramolekulare Kontaktabstände; Werte siehe Tabelle 3.

Konformation mit ihren vergleichsweise kleineren Torsionswinkeln ($\pm 56^\circ$ um alle C—C-Bindungen im Cyclohexan) destabilisiert wird. Fig. 2 im Zusammenhang mit den Werten der besonders kurzen intramolekularen Kontaktabstände (Tabelle 3) zeigt dies deutlich. Auch der vergleichsweise recht kurze Abstand *m* zwischen P und C über den Ring hinweg begünstigt die Twist-Konformation, da eine Sessel-Konformation mit gleichen Bindungsabständen und -winkeln im Ring zu einem noch kürzeren Abstand führen würde (Engelhardt & Viertel, 1982b). Ein noch weiteres Ausweichen der Substituenten und damit eine noch stärkere Verdrillung des Rings um die Achse P—C(7) wird insbesondere durch Abstoßungskräfte zwischen N(1) und N(4) bzw. N(2) und N(3) verhindert. Auch der für einen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff mit $109,4 (2)^\circ$ sehr kleine Bindungswinkel N(2)—C(7)—N(4) zeigt, daß eine weitere Verdrillung nicht widerstandslos erfolgen kann. Auch die durch die Twistung des Rings bedingte leichte Verdrehung des konjugierten Systems von O(5) über die Atome C(10), N(2), C(7), N(4), C(13) bis O(7) dürfte sich in diesem Sinne ungünstig auswirken.

Die im Molekül gefundenen Bindungsabstände entsprechen in Größe und Schwankungsbreite denen in entsprechenden Ringen mit Twist-Konformation (Engelhardt & Giersdorf, 1986; Engelhardt & Stromburg, 1985; Viertel & Engelhardt, 1984; Engelhardt,

Bünger & Viertel, 1984; Engelhardt & Viertel, 1982a,b; Engelhardt & Jürgens, 1980; Engelhardt & Hartl, 1975, 1976). Allerdings sind die N—N-Abstände [im Mittel 1,391 (6) Å] bedingt durch die Konjugation mit den Carbonylbindungen deutlich kürzer als in den analogen Ringen, wo Werte zwischen 1,40 und 1,42 Å gefunden wurden. Besonders kurze intermolekulare Kontaktabstände finden sich in der Struktur nicht.

Wir danken Herrn Kollegen H. Hartl für die freundliche Hilfe bei den Intensitätsmessungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 BUCOURT, R. (1974). *Topics in Stereochemistry*, herausgegeben von E. L. ELIEL & N. L. ALLINGER, Bd. 8, S. 159–224. New York: Wiley-Interscience.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 ENGELHARDT, U., BÜNGER, T. & VIERTTEL, H. (1984). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **14**, 603–615.
 ENGELHARDT, U. & GIERSDORF, K. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 1830–1833.
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2098–2105.
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1133–1138.
 ENGELHARDT, U. & JÜRGENS, G. D. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3059–3063.
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 122–126.
 ENGELHARDT, U. & SIMON, A. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 492–495.
 ENGELHARDT, U. & VIERTTEL, H. (1982a). *Acta Cryst.* **B38**, 1972–1975.
 ENGELHARDT, U. & VIERTTEL, H. (1982b). *Acta Cryst.* **B38**, 3049–3052.
 HALL, S. R. & STEWART, J. M. (1989). Herausgeber. *XTAL2.6 Users Manual*. Univ. Western Australia, Australia, und Maryland, VSta.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCO, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–669.
 LINGMANN, H. & LINKE, K.-H. (1970). *Angew. Chem.* **23**, 954–955.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 VIERTTEL, H. & ENGELHARDT, U. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 125–127.
 WEINSTEIN, B., HAHN, L. T. & ENG, A. K. (1979). *J. Heterocycl. Chem.* **16**, 751–753.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 498–501

Structure and Crystallization Pattern of (20*S*)-3β,20-Dihydroxy-20-(2-pyridyl)-21-norallopregn-16-ene with Water Molecules

BY SLOBODANKA STANKOVIĆ* AND DUŠAN LAZAR

Institute of Physics, Faculty of Sciences, 21000 Novi Sad, Ilije Djuričića 4, Yugoslavia

DUŠAN MILJKOVIĆ, KATARINA GAŠI AND MARIJA SAKAČ

Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, Novi Sad, Yugoslavia

AND CHRISTIAN COURSEILLE

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, Faculté des Sciences, Université de Bordeaux I, France

(Received 5 November 1990; accepted 22 July 1991)

Abstract. C₂₅H₃₅NO₂·H₂O, *M_r* = 399.57, monoclinic, *P*2₁, *a* = 10.882 (1), *b* = 7.394 (1), *c* = 14.054 (1) Å, β = 94.52 (1)°, *V* = 1127.3 (2) Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.18 g cm⁻³, λ(Cu *K*α) = 1.54247 Å, μ = 5.63 cm⁻¹, *F*(000) = 436, room temperature, *R* = 0.047 for 1745 observed reflections. The steroid molecules correspond to a (20*S*) isomer. They are hydrogen bonded

head-to-tail forming hydrophobic coils parallel to the *b* axis. Each steroid molecule also forms hydrogen bonds to two water molecules related by the twofold screw axis, resulting in small hydrophilic channels along *b*.

Introduction. In our previous work (Miljković, Gaši, Kindjer, Stanković, Ribár & Argay, 1985) we described partial syntheses of 21,27-bisnordemissi-

* Author to whom correspondence should be addressed.