

Tableau 16 (suite)

C(2)—C(4)	2/100	3,842 (5) Å
C(2)—O(3)	2/100	3,529 (6)
C(2)—C(18)	3/ $\bar{1}$ 01	3,818 (6)
C(2)—O(20)	4/2 $\bar{1}$ 0	3,330 (6)
C(3)—O(21)	3/ $\bar{1}$ 01	3,863 (5)
C(3)—O(20)	4/2 $\bar{1}$ 0	3,387 (5)
C(4)—O(3)	2/100	3,553 (5)
C(4)—C(16)	3/ $\bar{1}$ 00	3,983 (6)
C(4)—C(18)	3/ $\bar{1}$ 00	3,999 (6)
C(4)—O(20)	4/2 $\bar{1}$ 0	3,628 (5)
C(4)—O(21)	4/2 $\bar{1}$ 0	3,955 (5)
C(5)—O(21)	4/2 $\bar{1}$ 0	3,860 (5)
C(6)—O(17)	3/000	3,531 (5)
C(6)—C(18)	3/100	3,697 (6)
C(6)—O(21)	4/2 $\bar{1}$ 0	3,767 (5)
C(7)—O(11)	1/00 $\bar{1}$	3,970 (5)
C(7)—C(18)	3/100	3,686 (6)
C(11)—O(11)	3/ $\bar{1}$ 01	3,762 (5)
C(12)—C(19)	3/101	3,946 (6)
C(12)—O(11)	3/101	3,799 (5)
C(15)—F	3/000	3,648 (4)
C(16)—C(21)	2/11 $\bar{1}$	3,818 (6)
C(16)—O(21)	2/11 $\bar{1}$	3,514 (5)
C(16)—O(3)	3/000	3,899 (6)
C(17)—O(21)	2/11 $\bar{1}$	3,434 (5)
C(19)—O(20)	4/2 $\bar{1}$ 0	3,984 (5)
C(19)—O(21)	4/2 $\bar{1}$ 0	3,903 (5)
C(20)—C(21)	2/11 $\bar{1}$	3,984 (6)
C(20)—O(21)	2/11 $\bar{1}$	3,688 (5)
C(21)—O(21)	2/11 $\bar{1}$	3,965 (6)
C(21)—O(17)	2/110	3,837 (5)
C(21)—O(3)	3/001	3,596 (6)
O(3)—O(21)	3/ $\bar{1}$ 01	2,772 (5)
O(3)—O(20)	4/2 $\bar{1}$ 0	3,891 (5)
O(11)—F	3/001	3,002 (4)
O(17)—O(21)	2/11 $\bar{1}$	2,776 (4)

Les auteurs remercient Messieurs les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, ainsi que Monsieur Vermeire pour la sélection et la préparation de l'échantillon.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *NRC Crystallographic programs for the IBM/360 system*. National Research Council, Ottawa, Canada.
- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13.
- BUCOURT, R. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 2081.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COOPER, A. & DUAX, W. L. (1969). *J. Pharm. Soc.* **58**, 1159.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods and the Phase problem*. Edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON and J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- DUAX, W. L. & NORTON, D. A. (1972). A publier.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL 3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- JOHNSON, C. K. (1969). In *Crystallographic Computing*. Edited by F. R. AHMED. Copenhagen: Munksgaard.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 3032

Structure Cristalline et Moléculaire de la Progestérone C₂₁H₃₀O₂

PAR H. CAMPSTEYN, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

*Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique,
Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique*

(Reçu le 13 juin 1972)

The crystal and molecular structure of progesterone has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis using direct methods. The unit cell is orthorhombic $P2_12_12_1$ with $a = 12.559$, $b = 13.798$, $c = 10.340$ Å; $Z = 4$. 1715 reflexions were measured with a Hilger-Watts four-circle diffractometer. Refinement of the parameters was carried out with 1595 reflexions considered as observed. The hydrogen atoms were included in the calculations. Final R value is 4.7%. Torsional angle C(16)—C(17)—C(20)—C(21) is 8.6°. Cohesion of the crystal is due only to van der Waals interactions.

Introduction

La progestérone est une hormone stéroïde naturelle, appelée généralement hormone du corps jaune, dont le rôle concerne principalement la gestation tant animale qu'humaine. Bien qu'elle ne soit pas un cortico-stéroïde, nous l'avons incluse dans notre étude de la

famille des corticostéroïdes car, d'une part, elle en constitue le squelette (sur lequel viennent se greffer des groupements cétones, hydroxyles, etc.), d'autre part, elle est une inhibitrice de l'aldostérone, le corticostéroïde le plus actif.

Une première approche de la structure de l'hormone naturelle a été réalisée par Gopalakrishna, Cooper &

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés (x 10) avec leurs phases

Table with multiple columns containing numerical data and labels for observed and calculated structure factors. The table is organized into several vertical sections, each with its own set of column headers. The data includes values for observed factors (L, FC, FC ALPHA) and calculated factors (L, FC, FC ALPHA), along with phase information. The table is dense and covers a wide range of indices.

Tableau 1 (suite)

Table with multiple columns (L, FO, FC, ALPHA, L, FC, FC, ALPHA, L, FO, FC, ALPHA, L, FC, FC, ALPHA, L, FO, FC, ALPHA, L, FC, FC, ALPHA, L, FO, FC, ALPHA) and rows of numerical data.

Norton (1969) qui ont étudié le dérivé 6β-bromé. Il apparaît, entre ce dérivé et le composé naturel, des différences significatives.

Partie expérimentale

De petits cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution, dans l'acétone, de progestérone (CIBA) purifiée par cristallisation. Le spécimen retenu pour

l'étude par rayons X mesurait 0,4 x 0,4 x 0,3 mm.

La maille élémentaire est caractérisée par les grandeurs physiques suivantes.

Groupe orthorhombique P2₁2₁2₁

Z = 4

Dimensions de la maille à (20 ± 1)°C :

a = 12,559 ± 0,002, b = 13,798 ± 0,002,

c = 10,340 ± 0,002 Å

(Cu Kα λ = 1,5418 Å)

Tableau 2. Coordonnées et paramètres d'agitation thermique des atomes autres que les hydrogènes, avec leurs déviations standards ($\times 10^4$)

Le facteur d'agitation thermique est égal à
 $\exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)]$.

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
C(1)	1145 (2)	4760 (2)	5009 (3)	47 (2)	48 (2)	130 (4)	-19 (4)	14 (5)	4 (3)
C(2)	44 (3)	4284 (2)	5062 (4)	58 (2)	65 (2)	138 (4)	-16 (5)	22 (5)	-12 (4)
C(3)	-86 (3)	3535 (2)	4024 (3)	66 (2)	53 (3)	109 (3)	31 (4)	-13 (4)	-24 (4)
C(4)	869 (3)	3047 (2)	3588 (3)	69 (2)	48 (1)	87 (3)	10 (3)	-13 (4)	-26 (3)
C(5)	1850 (2)	3219 (2)	4061 (3)	60 (2)	39 (1)	70 (2)	-1 (3)	2 (4)	-13 (3)
C(6)	2769 (2)	2588 (2)	3688 (3)	70 (2)	39 (1)	89 (3)	-27 (3)	6 (4)	-7 (3)
C(7)	3734 (3)	3180 (2)	3257 (3)	68 (2)	47 (2)	90 (3)	-31 (4)	16 (4)	1 (3)
C(8)	4057 (2)	3911 (2)	4283 (2)	57 (2)	37 (1)	64 (2)	-6 (3)	-1 (4)	6 (3)
C(9)	3110 (2)	4575 (2)	4622 (2)	51 (1)	35 (1)	69 (2)	-4 (3)	1 (3)	3 (3)
C(10)	2071 (2)	4027 (2)	5030 (2)	55 (2)	40 (1)	69 (2)	-9 (3)	6 (4)	-1 (3)
C(11)	3445 (2)	5359 (2)	5599 (3)	56 (2)	42 (1)	98 (3)	-32 (3)	22 (4)	-10 (3)
C(12)	4405 (2)	5961 (2)	5154 (3)	57 (2)	38 (1)	99 (3)	-13 (3)	6 (4)	-6 (3)
C(13)	5350 (2)	5309 (2)	4815 (3)	50 (2)	40 (1)	76 (2)	14 (2)	-5 (3)	-7 (3)
C(14)	4968 (2)	4559 (2)	3811 (2)	50 (2)	44 (1)	74 (2)	2 (3)	9 (4)	2 (3)
C(15)	5987 (3)	4094 (3)	3317 (3)	60 (2)	64 (2)	130 (4)	-26 (5)	32 (5)	10 (4)
C(16)	6780 (3)	4951 (3)	3267 (4)	63 (2)	78 (2)	138 (4)	-23 (5)	32 (5)	-7 (4)
C(17)	6269 (3)	5784 (2)	4026 (3)	57 (2)	59 (2)	91 (3)	13 (4)	10 (4)	-20 (3)
C(18)	5812 (3)	4829 (2)	6042 (3)	70 (2)	57 (2)	90 (3)	33 (4)	-41 (4)	-13 (4)
C(19)	2187 (3)	3559 (2)	6376 (3)	76 (2)	54 (2)	71 (2)	2 (3)	19 (4)	-18 (4)
C(20)	7062 (3)	6394 (3)	4815 (4)	76 (3)	77 (2)	118 (4)	33 (5)	-8 (5)	-53 (5)
C(21)	6674 (3)	7297 (3)	5428 (4)	106 (3)	68 (2)	144 (4)	4 (5)	4 (7)	-79 (5)
O(3)	-958 (2)	3326 (2)	3595 (3)	64 (2)	83 (2)	155 (3)	20 (4)	-33 (4)	-31 (3)
O(20)	7984 (2)	6167 (3)	4909 (4)	68 (2)	132 (3)	286 (6)	-67 (8)	-75 (6)	-30 (4)

Densité mesurée: $1,166 \text{ g.cm}^{-3}$

Densité calculée: $1,166 \text{ g.cm}^{-3}$

$\mu = 5,61 \text{ cm}^{-1}$

Masse moléculaire = 314,47

1715 réflexions indépendantes ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Hilger et Watts, θ max étant égal à 70° . 1595 réflexions ont été considérées comme observées, leur intensité étant supérieure à $2\sigma(I)$. La mesure des intensités s'est faite en balayage $\omega/2\theta$, le nombre de pas variant avec l'angle θ . Les mesures ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

La détermination de la structure a été réalisée au moyen des méthodes directes (programme *MULTAN* de Ger-

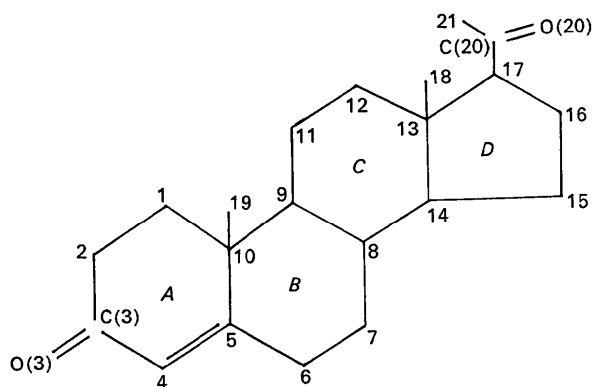


Fig. 1. La progestérone.

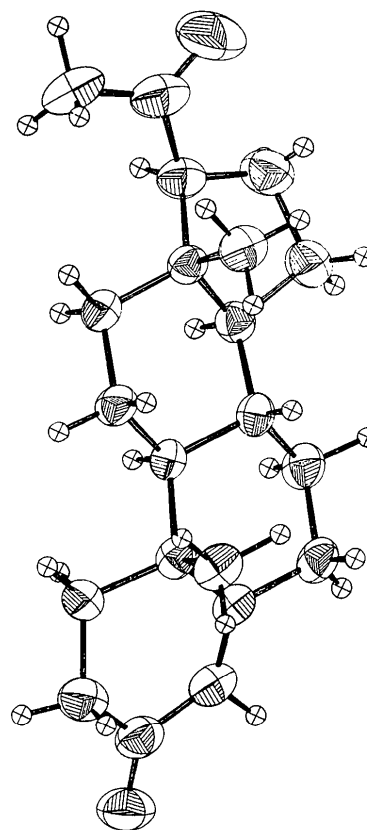


Fig. 2. Configuration de la molécule. Chaque atome (exceptés les H) est représenté par son ellipsoïde thermique à 50% de probabilité.

Tableau 3. Coordonnées des atomes d'hydrogène avec leurs déviations standards ($\times 10^4$)

	x	y	z
H(1A)	1325 (37)	5136 (33)	4051 (46)
H(1B)	1324 (37)	5281 (34)	5853 (44)
H(2A)	-126 (37)	3929 (34)	5859 (43)
H(2B)	-447 (38)	4833 (33)	5104 (42)
H(4)	743 (34)	2465 (28)	2987 (38)
H(6A)	2981 (40)	2221 (32)	4493 (47)
H(6B)	2587 (38)	2215 (34)	3015 (47)
H(7A)	3537 (38)	3518 (35)	2373 (46)
H(7B)	4384 (41)	2679 (34)	2997 (46)
H(8)	4292 (35)	3566 (32)	5003 (39)
H(9)	2929 (37)	4934 (33)	3782 (44)
H(11A)	3625 (36)	5072 (33)	6463 (44)
H(11B)	2862 (37)	5811 (33)	5795 (45)
H(12A)	4768 (36)	6363 (35)	4363 (43)
H(12B)	4627 (24)	6458 (23)	5816 (30)
H(14)	4689 (36)	4934 (34)	3089 (47)
H(15A)	5885 (37)	3733 (35)	2445 (41)
H(15B)	6344 (35)	3574 (34)	3909 (47)
H(16A)	7245 (38)	4707 (32)	3683 (43)
H(16B)	6929 (38)	5060 (34)	2118 (48)
H(17)	6173 (53)	6255 (53)	3382 (71)
H(18A)	5247 (38)	4460 (35)	6458 (48)
H(18B)	6420 (44)	4399 (41)	5871 (56)
H(18C)	6055 (42)	5395 (38)	6601 (49)
H(19A)	2865 (46)	3092 (39)	6411 (56)
H(19B)	1595 (52)	3212 (51)	6724 (77)
H(19C)	2315 (38)	4062 (35)	7142 (44)
H(21A)	7299 (37)	7755 (32)	5665 (48)
H(21)B	6060 (37)	7591 (36)	4898 (49)
H(21C)	6419 (49)	7110 (46)	6161 (72)

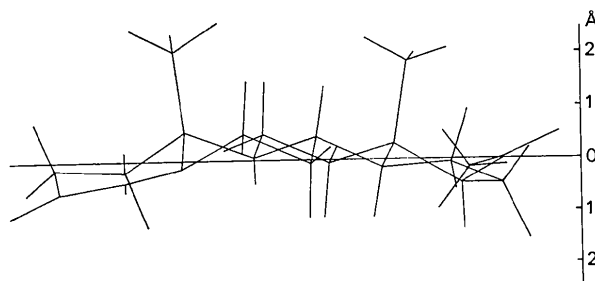


Fig. 4. Projection de la molécule parallèlement au plan moyen C(1)-C(17).

main, Main & Woolfson, 1971). 480 réflexions, avec un facteur de structure normalisé supérieur ou égal à 1,07, ont été utilisées. L'utilisation de la relation \sum_1 a permis de fixer la phase $\varphi=0^\circ$ de la réflexion 10,0,0 avec une probabilité de 0,99.

Outre cette phase, les valeurs des phases de départ fixées par le programme pour l'affinement par la formule de la tangente étaient les suivantes: 690 (360°), 11,2,1 (145°) (cette réflexion fixant l'énantiomorphisme de la structure) et 11,4,0 définissant l'origine, 551 ($\pm \pi/4$, $\pm 3\pi/4$), 672 ($\pm \pi/4$, $\pm 3\pi/4$) et 10,2,1 ($\pm \pi/4$, $\pm 3\pi/4$). 64 solutions ont été obtenues parmi lesquelles on peut en dénombrer 4 non équivalentes.

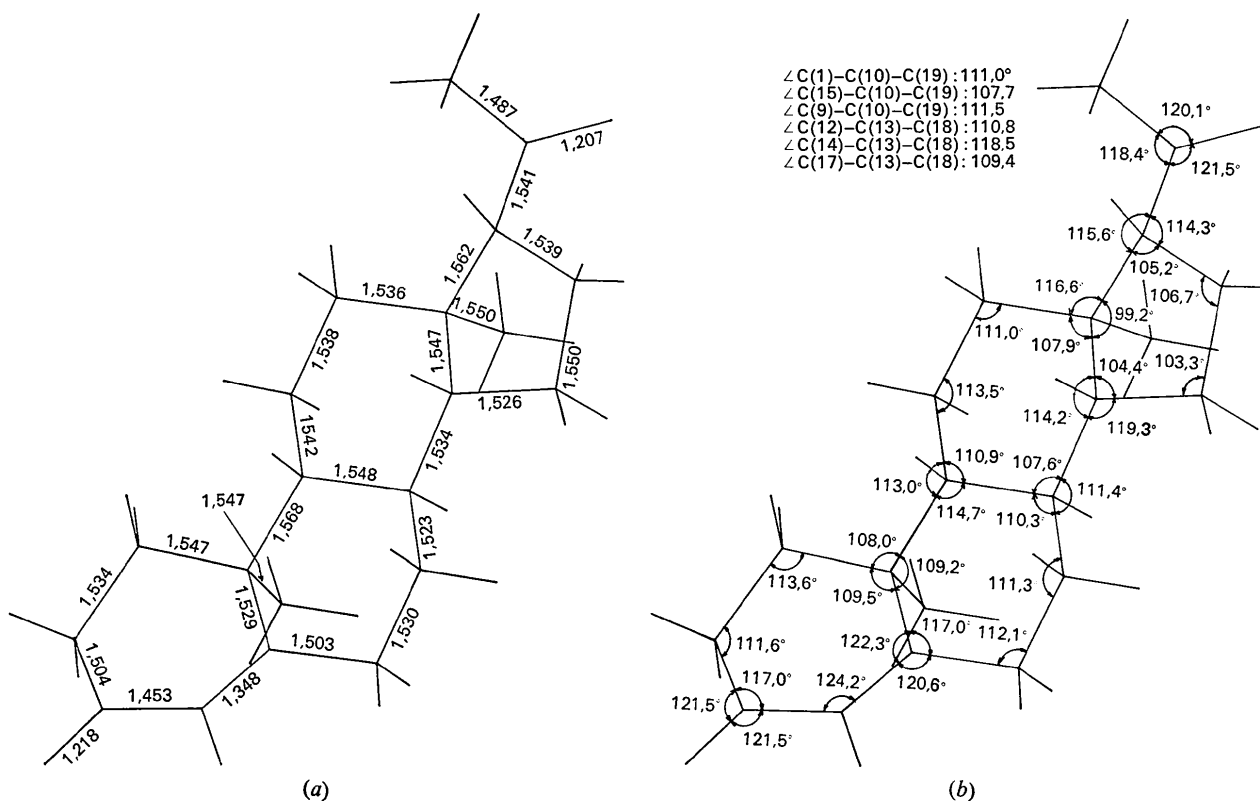


Fig. 3. (a) Longeurs des liaisons intramoléculaires. (b) Angles des liaisons intramoléculaires.

Tableau 4. Longueurs des liaisons intramoléculaires ($< 2 \text{ \AA}$) et déviations standardsLes valeurs d_{cor} sont corrigées de l'effet dû à la libration du corps rigide.

	d	d_{cor}		d
C(1)—C(2)	1,532 (5) \AA	1,534	C(1)—H(1A)	1,14 (5) \AA
C(2)—C(3)	1,498 (5)	1,504	C(1)—H(1B)	1,15 (5)
C(3)—C(4)	1,448 (4)	1,453	C(2)—H(2A)	0,98 (4)
C(4)—C(5)	1,346 (4)	1,348	C(2)—H(2B)	0,98 (5)
C(5)—C(6)	1,496 (4)	1,503	C(4)—H(4)	1,03 (4)
C(5)—C(10)	1,525 (4)	1,529	C(9)—H(6A)	1,01 (5)
C(10)—C(1)	1,541 (4)	1,547	C(6)—H(6B)	0,90 (5)
C(6)—C(7)	1,528 (4)	1,530	C(7)—H(7A)	1,06 (5)
C(7)—C(8)	1,519 (4)	1,523	C(7)—H(7B)	1,10 (5)
C(8)—C(9)	1,541 (4)	1,548	C(8)—H(8)	0,93 (4)
C(9)—C(10)	1,566 (4)	1,568	C(9)—H(9)	1,03 (5)
C(9)—C(11)	1,538 (4)	1,542	C(11)—C(11A)	1,00 (5)
C(11)—C(12)	1,535 (4)	1,538	C(11)—H(11B)	0,98 (5)
C(12)—C(13)	1,530 (4)	1,536	C(12)—H(12A)	1,03 (5)
C(13)—C(14)	1,542 (4)	1,547	C(12)—H(12B)	1,01 (3)
C(14)—C(8)	1,532 (4)	1,534	C(14)—H(14)	0,97 (5)
C(14)—C(15)	1,521 (4)	1,526	C(15)—H(15A)	1,04 (4)
C(15)—C(16)	1,547 (5)	1,550	C(15)—H(15B)	1,04 (5)
C(16)—C(17)	1,532 (5)	1,539	C(16)—H(16A)	0,80 (5)
C(17)—C(13)	1,559 (4)	1,562	C(16)—H(16B)	1,21 (5)
C(17)—C(20)	1,538 (5)	1,541	C(17)—H(17)	0,94 (7)
C(20)—C(21)	1,481 (5)	1,487	C(18)—H(18A)	0,97 (5)
C(3)—O(3)	1,217 (4)	1,218	C(18)—H(18B)	0,98 (6)
C(20)—O(20)	1,204 (5)	1,207	C(18)—H(18C)	1,02 (5)
C(13)—C(18)	1,544 (4)	1,550	C(19)—H(19A)	1,07 (6)
C(10)—C(19)	1,542 (4)	1,547	C(19)—H(19B)	0,96 (7)
			C(19)—H(19C)	1,07 (5)
			C(21)—H(21A)	1,04 (5)
			C(21)—H(21B)	1,03 (5)
			C(21)—H(21C)	0,86 (7)

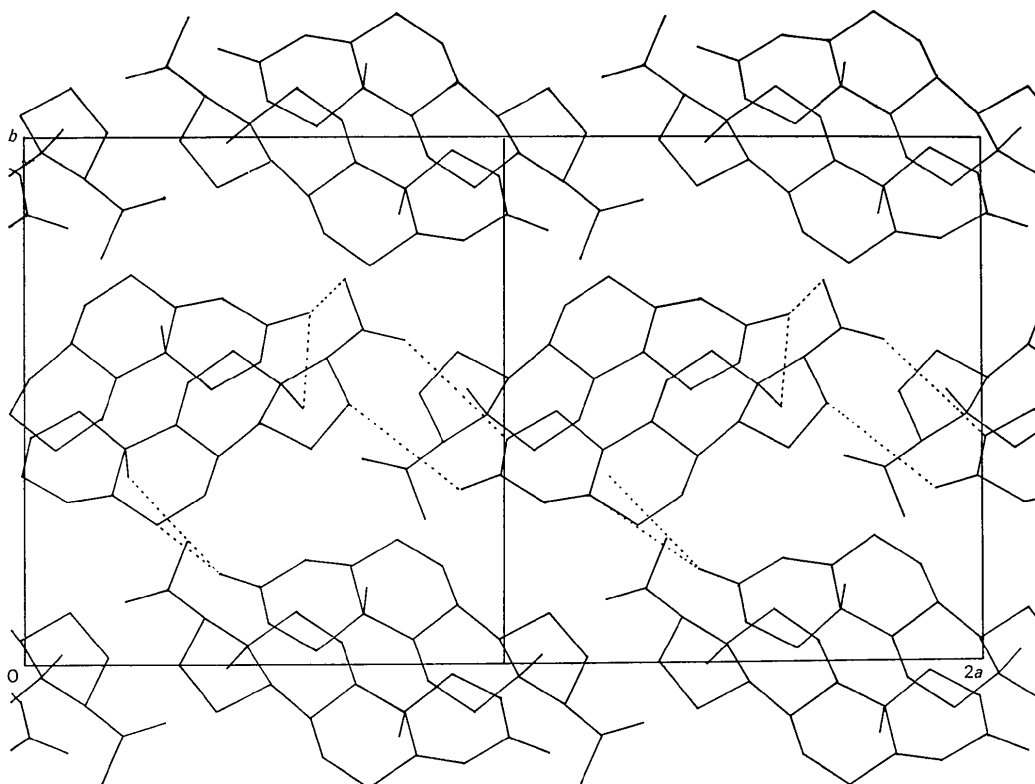


Fig. 5. Projection (001) de la structure.

La synthèse de Fourier tridimensionnelle, réalisée avec la première solution, a permis de fixer les positions de tous les atomes non hydrogène de la molécule. La valeur de l'indice d'accord $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ était au départ de 0,35. Les positions de ces atomes et les facteurs de température isotropes ont été affinés, en utilisant tous les facteurs de structure observés, jusqu'à l'obtention d'un indice de fiabilité égal à 0,13. Une synthèse de Fourier ($F_o - F_c$) a révélé alors les positions des atomes d'hydrogène; celles-ci ont été introduites simultanément aux facteurs d'agitation thermique anisotropes dans le processus d'affinement. La valeur finale de l'indice d'accord est égale à 0,047. Le Tableau 1 montre l'accord entre les valeurs de F_o et de F_c . L'approximation utilisée pour l'affinement des paramètres de position et des facteurs de température anisotropes est celle des blocs diagonaux (3×3 , 6×6). La fonction que l'on minimise dans l'affinement est $\sum W(F_o - F_c)^2$, pondérée suivant le schéma de Cruickshank (1961): $W = (a + |F_o| + c|F_c|)^{-1}$ avec $a = 2 F_{o,\min}$ et $c = 2/F_{o,\max}$.

Les calculs ont été effectués sur les ordinateurs couplés IBM 360/65 et 360/50 du Centre de Calcul de l'Université de Liège, au moyen des programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

Une autre solution de *MULTAN* a révélé les positions de tous les atomes non hydrogènes; cette molécule correspond à la première trouvée par un plan miroir situé en $Z = \frac{3}{4}$, mais, dans ce cas, le processus d'affinement des positions trouvées ne converge pas.

Analyse de la structure

Les coordonnées des atomes de carbone, d'oxygène (avec leurs facteurs d'agitation thermique) et d'hydrogène sont données dans les Tableaux 2 et 3. Les Figs. 1 et 2 rappellent la numérotation des atomes et montrent la configuration de la molécule: dans la dernière figure, les atomes (exceptés les hydrogènes) sont représentés par leur ellipsoïde de vibration thermique à 50 %

Tableau 5. Angles des liaisons intramoléculaires avec leurs déviations standards

C(10)—C(1)—C(2)	113,6 (3) ^o	C(2)—C(1)—H(1A)	114 (2) ^o	H(15A)—C(15)—H(15B)	104 (4) ^o
C(1)—C(2)—C(3)	111,6 (3)	C(10)—C(1)—H(1A)	99 (2)	C(15)—C(16)—H(16A)	97 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	117,0 (3)	C(2)—C(1)—H(1B)	115 (2)	C(17)—C(16)—H(16A)	110 (3)
C(2)—C(3)—O(3)	121,5 (3)	C(10)—C(1)—H(1B)	105 (2)	C(15)—C(16)—H(16B)	103 (2)
C(4)—C(3)—O(3)	121,5 (3)	H(1A)—C(1)—H(1B)	110 (3)	C(17)—C(16)—H(16B)	118 (2)
C(3)—C(4)—C(5)	124,2 (3)	C(1)—C(2)—H(2A)	116 (3)	H(16A)—C(16)—H(16B)	118 (4)
C(4)—C(5)—C(6)	120,6 (3)	C(3)—C(2)—H(2A)	103 (3)	C(16)—C(17)—H(17)	102 (4)
C(4)—C(5)—C(10)	122,3 (2)	C(1)—C(2)—H(2B)	104 (3)	C(13)—C(17)—H(17)	125 (4)
C(6)—C(5)—C(10)	117,0 (2)	C(3)—C(2)—H(2B)	120 (3)	C(20)—C(17)—H(17)	95 (4)
C(5)—C(6)—C(7)	112,1 (2)	H(2A)—C(2)—H(2B)	102 (4)	C(13)—C(18)—H(18A)	108 (3)
C(6)—C(7)—C(8)	111,3 (2)	C(3)—C(4)—H(4)	115 (2)	C(13)—C(18)—H(18B)	114 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	110,3 (2)	C(5)—C(4)—H(4)	120 (2)	C(13)—C(18)—H(18C)	104 (3)
C(7)—C(8)—C(14)	111,4 (2)	C(5)—C(6)—H(6A)	106 (3)	H(18A)—C(18)—H(18B)	109 (4)
C(9)—C(8)—C(14)	107,6 (2)	C(7)—C(6)—H(6A)	107 (3)	H(18A)—C(18)—H(18C)	112 (4)
C(8)—C(9)—C(10)	114,7 (2)	C(5)—C(6)—H(6B)	110 (3)	H(18B)—C(18)—H(18C)	109 (4)
C(8)—C(9)—C(11)	110,9 (2)	C(7)—C(6)—H(6B)	107 (3)	C(10)—C(19)—H(19A)	111 (3)
C(10)—C(9)—C(11)	113,0 (2)	H(6A)—C(6)—H(6B)	115 (4)	C(10)—C(19)—H(19B)	118 (4)
C(9)—C(10)—C(19)	111,5 (2)	C(6)—C(7)—H(7A)	108 (3)	C(10)—C(19)—H(19C)	114 (3)
C(9)—C(10)—C(5)	109,2 (2)	C(8)—C(7)—H(7A)	112 (3)	H(19A)—C(19)—H(19B)	108 (5)
C(9)—C(10)—C(1)	108,0 (2)	C(6)—C(7)—H(7B)	109 (3)	H(19A)—C(19)—H(19C)	104 (4)
C(1)—C(10)—C(19)	111,0 (2)	C(8)—C(7)—H(7B)	113 (3)	H(19B)—C(19)—H(19C)	99 (5)
C(1)—C(10)—C(5)	109,5 (2)	H(7A)—C(7)—H(7B)	104 (4)	C(20)—C(21)—H(21A)	111 (3)
C(5)—C(10)—C(19)	107,7 (2)	C(7)—C(8)—H(8)	108 (3)	C(20)—C(21)—H(21B)	110 (3)
C(9)—C(11)—C(12)	113,5 (2)	C(9)—C(8)—H(8)	112 (3)	C(20)—C(21)—H(21C)	104 (4)
C(11)—C(12)—C(13)	111,0 (2)	C(14)—C(8)—H(8)	108 (3)	H(21A)—C(21)—H(21B)	117 (4)
C(12)—C(13)—C(14)	107,9 (2)	C(8)—C(9)—H(9)	105 (3)	H(21A)—C(21)—H(21C)	105 (5)
C(12)—C(13)—C(17)	116,6 (2)	C(10)—C(9)—H(9)	106 (3)	H(21B)—C(21)—H(21C)	108 (5)
C(12)—C(13)—C(18)	110,8 (2)	C(11)—C(9)—H(9)	106 (3)		
C(13)—C(14)—C(8)	114,2 (2)	C(9)—C(11)—H(11A)	112 (3)		
C(13)—C(14)—C(15)	104,4 (2)	C(12)—C(11)—H(11A)	108 (3)		
C(14)—C(13)—C(18)	112,5 (2)	C(9)—C(11)—H(11B)	112 (3)		
C(13)—C(14)—C(17)	99,2 (2)	C(12)—C(11)—H(11B)	108 (3)		
C(8)—C(14)—C(15)	119,3 (2)	H(11A)—C(11)—H(11B)	104 (4)		
C(14)—C(15)—C(16)	103,3 (3)	C(11)—C(12)—H(12A)	108 (3)		
C(15)—C(16)—C(17)	106,7 (3)	C(13)—C(12)—H(12A)	111 (3)		
C(16)—C(17)—C(13)	105,2 (2)	C(11)—C(12)—H(12B)	112 (2)		
C(16)—C(17)—C(20)	114,3 (3)	C(13)—C(12)—H(12B)	110 (3)		
C(13)—C(17)—C(20)	115,6 (3)	H(12A)—C(12)—H(12B)	105 (3)		
C(17)—C(20)—C(21)	118,4 (3)	C(13)—C(14)—H(14)	106 (3)		
C(17)—C(20)—O(20)	121,5 (3)	C(8)—C(14)—H(14)	107 (3)		
C(21)—C(20)—O(20)	120,1 (4)	C(15)—C(14)—H(14)	106 (3)		
C(17)—C(13)—C(18)	109,4 (2)	C(14)—C(15)—H(15A)	113 (3)		
		C(16)—C(15)—H(15A)	115 (3)		
		C(14)—C(15)—H(15B)	117 (3)		
		C(16)—C(15)—H(15B)	106 (3)		

Tableau 6. *Déplacements moyens carrés dus à l'agitation thermique le long des axes principaux des tenseurs U des atomes dans la maille* $\theta_{ix}, \theta_{iy}, \theta_{iz}$ sont les cosinus directeurs ($\times 10^4$) de l'axe principal i dans le système d'axes cristallographiques a, b, c ,

	$\overline{u^2(i,i)}$	θ_{ix}	θ_{iy}	θ_{iz}		$\overline{u^2(i,i)}$	θ_{ix}	θ_{iy}	θ_{iz}
C(1)	729	-1114	2507	-9616	C(9)	412	9828	1834	-211
	456	-3053	-9295	-2070		377	790	-3147	9459
	365	-9457	2705	1801		327	1669	-9313	-3238
C(2)	792	2591	-3863	8852	C(10)	447	-8817	2825	-3779
	605	1156	-8975	-4255		405	-4479	-7528	4823
	434	9589	2126	-1879		349	-1483	5945	7903
C(3)	718	-4582	5848	6694	C(11)	637	4132	-4634	7839
	512	-7243	1909	-6625		409	9105	1934	-3656
	391	-5152	-7884	3361		332	177	8647	5019
C(4)	646	-7810	5473	3008	C(12)	553	2484	-2762	9284
	456	-2943	1023	-9502		453	9489	-1231	-2905
	384	-5508	-8307	812		353	1945	9532	2316
C(5)	506	9082	-4144	592	C(13)	467	-4165	6055	6782
	379	376	-596	-9975		386	-8482	97	-5295
	353	4169	9081	-386		340	-3271	-7958	5096
C(6)	581	8030	-3470	4846	C(14)	435	5276	6270	5731
	517	5924	3763	-7123		413	4397	-7789	4473
	318	649	8591	5077		368	7268	160	-6866
C(7)	606	-5410	4797	-6908	C(15)	778	-2472	4352	-8657
	527	-8181	-4905	3001		611	-5004	-8224	-2706
	346	-1949	7275	6578		410	-8298	3663	4211
C(8)	463	9643	2538	-755	C(16)	857	-2665	6358	-7244
	368	2440	-7414	6251		676	-2295	-7718	-5930
	332	1027	-6212	-7769		463	-9361	82	3516

Tableau 6 (suite)

	$\overline{u^2(i,i)}$	θ_{ix}	θ_{iy}	θ_{iz}
C(17)	619	-4080	8816	2374
	510	-4851	110	-8744
	382	-7735	-4719	4231
C(18)	743	6075	-5449	-5779
	497	6627	7488	-93
	361	4378	-3773	8160
C(19)	665	-8673	4636	-1812
	486	-4039	-8683	-2880
	365	-2909	-1766	9403
C(20)	958	-5412	7721	3330
	614	-4017	1106	-9091
	422	-7388	-6257	2503
C(21)	1109	-7964	6047	-95
	780	-216	-442	-9988
	392	-6044	-7953	482
O(3)	958	-3555	6272	6929
	752	-969	7126	-6948
	441	-9296	-3142	-1926
O(20)	1709	-1352	-4501	8827
	1215	-3139	8644	3927
	447	-9398	-2240	-2582

de probabilité (programme *ORTEP*, Johnson, 1965).

Les longueurs et les angles de liaison sont repris dans les Tableaux 4 et 5 et dans la Fig. 3, tandis que les Tableaux 6, 7, 8 et 9 présentent les résultats de l'étude de la molécule considérée en tant que corps rigide [exceptés les atomes C(20), C(21), O(3) et O(20)] (Schoemaker & Trueblood, 1968).

Le tenseur \mathbf{L} ne présente pas une anisotropie importante, la composante la plus importante du mouvement de libration correspond à une amplitude moyenne carrée de $22,8(^\circ)^2$ autour d'un axe sensiblement parallèle à l'axe de la molécule.

Tableau 7. *Composantes des tenseurs du corps rigide ($\times 10^4$) rapportés à un système d'axes cartésien, dont l'origine coïncide avec l'origine de la maille et les axes avec a, b, c*

Ont été inclus dans le calcul du corps rigide tous les atomes non hydrogène sauf C(20), C(21), O(3) et O(20). Les déviations standards ($\times 10^4$) sont données entre parenthèses.

$$\mathbf{T}(\text{\AA}^2) = \begin{pmatrix} 1671 (65) & -861 (63) & 68 (63) \\ & 1493 (106) & -681 (96) \\ & & 1077 (104) \end{pmatrix} \times 10^4$$

$$\mathbf{L}(\text{rad}^2) = \begin{pmatrix} 51 (4) & 28 (2) & 5 (1) \\ & 27 (1) & -1 (1) \\ & & 13 (1) \end{pmatrix} \times 10^4$$

$$\mathbf{S}(\text{\AA} \cdot \text{rad}) = \begin{pmatrix} -103 (17) & 219 (19) & -172 (18) \\ -130 (8) & 137 (12) & -55 (8) \\ 98 (7) & -33 (7) & -34 (27) \end{pmatrix} \times 10^4$$

Les corrections des distances et des angles ont été calculées, sous l'hypothèse du corps rigide, à partir du tenseur \mathbf{L} , d'après les relations décrites par Johnson (1969) et introduites dans une version complétée du programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1962). Ces corrections sont inférieures aux déviations standards.

L'écart entre les longueurs des liaisons C-C et C=O mesurées dans la molécule et les valeurs moyennes admises est moindre que 3σ excepté pour C(9)-C(10) = 1,566 (4) Å, C(13)-C(17) = 1,559 (4) Å et C(20)-C(21) = 1,481 (5) Å. Ces liaisons trop longues révèlent les tensions qui résultent des répulsions stériques. Elles sont présentes dans la plupart des stéroïdes:

Tableau 8. Composantes (10⁻⁴ Å²) calculées et observées des tenseurs **U** des atomes rapportées au système d'axes décrit au Tableau 7Les atomes suivis d'une astérisque n'ont pas été inclus dans le corps rigide $\sigma(U_{ij}) = 27 \cdot 10^{-4}$.

	U ₁₁		U ₂₂		U ₃₃		U ₁₂		U ₁₃		U ₂₃	
	obs.	obs-calc.	obs.	obs-calc.	obs.	obs-calc.	obs.	obs-calc.	obs.	obs-calc.	obs.	obs-calc.
C(1)	378	-56	467	22	705	24	16	18	45	-22	-70	-10
C(2)	460	16	625	47	745	-56	-54	-10	74	-10	-57	-6
C(3)	523	47	507	-49	591	-32	-104	-3	-42	-6	113	33
C(4)	550	15	463	-7	472	53	-114	-3	-41	-1	36	-4
C(5)	479	-22	379	4	380	14	-58	-12	7	15	-2	-7
C(6)	558	-23	378	8	481	-19	-29	-6	18	2	-98	-20
C(7)	543	1	449	16	486	1	5	7	53	-14	-113	6
C(8)	456	8	361	9	347	-50	25	-6	-4	-17	-20	-3
C(9)	409	-17	335	4	372	5	14	4	2	-10	-15	-8
C(10)	436	-16	389	12	376	-3	-5	16	20	-8	-31	-14
C(11)	448	-23	400	13	530	62	-45	-23	73	28	-116	-29
C(12)	455	-14	369	-2	534	8	-25	0	18	16	-48	-8
C(13)	396	-36	387	-37	412	-27	-32	-22	-15	2	52	31
C(14)	396	-39	421	-19	399	-28	7	-7	29	-5	9	25
C(15)	483	9	615	-1	700	9	43	12	106	-13	-94	25
C(16)	502	46	749	6	745	64	-29	5	105	0	-84	-35
C(17)	451	9	566	4	493	-35	-86	-27	32	37	48	-8
C(18)	562	60	551	4	489	-25	-59	-1	-135	-32	119	33
C(19)	610	35	521	-35	385	34	-78	58	61	38	5	-2
C(20)*	610	125	744	108	640	2	-233	-110	-26	41	119	34
C(21)*	847	240	655	65	779	7	-345	-149	14	103	13	0
O(3)*	509	0	802	100	840	54	-137	31	-107	-9	71	-84
O(20)*	546	74	1277	477	1549	762	-132	0	-245	-160	-241	-364

Tableau 9. Axes et cosinus directeurs principaux du tenseur **L**

$$\bar{\alpha}^2 = 22,8, \quad 5,0, \quad 2,0(^{\circ})^2$$

$$\sqrt{\bar{\alpha}^2} = 4,8, \quad 2,2, \quad 1,4(^{\circ})$$

Cos directeurs des axes principaux de **L**

x	y	z
0,8327	0,5509	0,0561
0,2069	-0,4036	0,8912
0,5136	-0,7305	-0,4501

6 β -bromoprogesterone C(9)-C(10)=1,571 (6) Å
(Gopalakrishna, Cooper & Norton, 1969);
spironolactone C(9)-C(10)=1,615 (2) Å
(Dideberg & Dupont, 1972);
9 α fluorocortisol C(9)-C(10)=1,565 (4) Å
C(13)-C(17)=1,571 (5) Å
(Dupont, Dideberg & Campsteyn, 1972);
etc.

Les angles de torsion du noyau Δ^4 androstène sont repris dans le Tableau 13. Les paramètres d'Altona, Geise & Romers (1968) calculés pour l'anneau *D* ($\Delta =$

Tableau 10. Equations des plans moyens

Les équations sont de la forme $lx + my + nz = p$ où x , y , z et p sont exprimés en Å par rapport à un système d'axes orthogonaux parallèles à, a , b , c .

Plan		($\times 10^4$)			
		<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>
A1	C(2), C(3), C(4)	1332	7036	-6980	0,5135
A2	C(1), C(2), C(4), C(5)	-575	5257	-8487	-1,1819
A3B1	C(1), C(5), C(6), C(10)	3802	5832	-7179	0,5705
B2	C(6), C(7), C(9), C(10)	-4950	3568	-7922	-3,4462
B3C1	C(7), C(8), C(9), C(11)	2640	6242	-7353	1,4791
C2	C(8), C(11), C(12), C(14)	-5513	3292	-7667	-4,4087
C3D1	C(12), C(13), C(14), C(15)	1500	6592	-7368	2,2493
D2	C(13), C(15), C(16), C(17)	-5852	3350	-7384	-5,0980
D3	C(14), C(15), C(16), C(17)	-2893	3370	-8960	-3,2665
A	C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(10)	931	5785	-8104	-0,5814
B	C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10)	-2555	4898	-8336	-2,1013
C	C(8), C(9), C(11), C(12), C(13), C(14)	-2790	4754	-8344	-2,3025
D	C(13), C(14), C(15), C(16), C(17)	-4277	4506	-7836	-3,1999
C(1)-C(17)		-2025	4858	-8503	-1,7207

Tableau 11. Distances des atomes C(1)–C(17) ($\times 10^3 \text{ \AA}$) aux plans moyens ($\sigma=0,004 \text{ \AA}$)

	A	B	C	D	A2	A3 B1	B2	B3 C1	C2	C3 D1	D2	D3	C(1)– C(17)
C(1)	317				156	88							216
C(2)	-235				-156								131
C(3)	21				221								574
C(4)	108				180								387
C(5)	-35	184			-180	-111	555						-162
C(6)	-216					97	-22						-491
C(7)		245					22	22					39
C(8)		-248	-249				-659	-22	-19				-455
C(9)		212	226				-22	-22	669				-68
C(10)	-176	-176			-460	-74	21						-529
C(11)			-221					22	19				-487
C(12)			223						-19	76			65
C(13)			-244	-275					-701	-81	-57	-670	-315
C(14)			264	278					19	-70	644	51	162
C(15)				-159						75	58	-78	26
C(16)				-11							-91	79	442
C(17)	166			166							90	-51	464

1° , $\varphi_m=46^\circ$) sont caractéristiques de la configuration demi-chaîne du pentane.

Les Tableaux 10, 11 et 12 donnent les caractéristiques des principaux plans moyens de la molécule. La Fig. 4 représente la projection de la molécule parallèlement au plan moyen C(1)–C(17).

Tableau 12. Angles entre plans

Plan 1	Plan 2	Angle
A1	A2	17,33°
A3B1	A2	26,62
A3B1	B2	53,94
B3C1	B2	49,58
B3C1	C2	51,42
C3D1	C2	45,64
C3D1	D2	47,38
C3D1	D3	32,97
A	B	20,77
B	C	1,58
C	D	9,13

Tableau 13. Angles de torsion

θ_{A-B} est l'angle de torsion de la liaison A–B pour lequel les deux autres atomes définissant l'angle sont ceux se trouvant à chaque extrémité de la liaison, dans le même cycle.

Cycle A		Cycle B	
Liaison	θ_{A-B}	Liaison	θ_{A-B}
C(1)–C(2)	-53,4°	C(5)–C(6)	-51,4°
C(2)–C(3)	28,7	C(6)–C(7)	54,8
C(3)–C(4)	0,5	C(7)–C(8)	-56,1
C(4)–C(5)	-6,0	C(8)–C(9)	54,0
C(5)–C(10)	-18,1	C(9)–C(10)	-47,4
C(10)–C(1)	+47,1	C(5)–C(10)	46,3

Cycle C		Cycle D	
Liaison	θ_{A-B}	Liaison	θ_{A-B}
C(8)–C(9)	-54,9°	C(13)–C(14)	46,2°
C(9)–C(11)	54,8	C(14)–C(15)	-37,5
C(11)–C(12)	-54,7	C(15)–C(16)	13,3
C(12)–C(13)	54,4	C(16)–C(17)	15,4
C(13)–C(14)	-59,9	C(13)–C(17)	-37,1
C(8)–C(14)	60,0		

L'absence de groupement permettant la formation de liaisons hydrogènes entraîne l'existence d'un seul type de forces de cohésion: les forces de van der Waals. Les distances intermoléculaires (entre atomes de carbone ou d'oxygène) inférieures à 4 Å sont reportées dans le Tableau 14. On y remarque que les principaux contacts sont assurés par O(3). L'observation de la Fig. 5 révèle l'existence de 4 rangées de molécules liées entre elles principalement par deux contacts de van der Waals faisant toujours intervenir une fonction cétone.

Tableau 14. Distances intermoléculaires ($< 4 \text{ \AA}$) et leurs déviations standards

Notations des positions: C(2)–O(20) $1/\bar{1},0,0$ signifie que C(2) se trouve dans la position équivalente 1 et O(20) dans la position équivalente 1 traduite d'une maille dans le sens $-x$. Les positions équivalentes sont: 1 = x,y,z ; 2 = $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; 3 = $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$; 4 = $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

C(2)–O(20)	$1/\bar{1},0,0$	3,669 (5) Å
C(3)–C(18)	$2/0,1,\bar{1}$	3,928 (4)
C(3)–C(6)	$3/\bar{1},0,1$	3,907 (4)
C(3)–C(7)	$3/\bar{1},0,1$	3,963 (4)
C(3)–C(8)	$3/\bar{1},0,1$	3,952 (4)
C(4)–C(11)	$2/0,1,\bar{1}$	3,890 (4)
C(4)–C(12)	$2/0,1,\bar{1}$	3,821 (4)
C(4)–C(18)	$3/\bar{1},0,1$	3,987 (4)
C(6)–C(3)	$3/0,0,1$	3,907 (4)
C(6)–O(3)	$3/0,0,1$	3,470 (4)
C(6)–C(17)	$4/1,\bar{1},0$	3,940 (4)
C(6)–C(20)	$4/1,\bar{1},0$	3,984 (5)
C(7)–C(3)	$3/0,0,1$	3,963 (4)
C(7)–O(3)	$3/0,0,1$	3,881 (4)
C(8)–C(3)	$3/0,0,1$	3,952 (4)
C(8)–O(3)	$3/0,0,1$	3,787 (4)
C(15)–O(3)	$1/1,0,0$	3,990 (4)
C(15)–O(20)	$2/1,1,\bar{1}$	3,770 (5)
C(15)–C(19)	$3/0,0,1$	3,971 (5)
C(16)–O(3)	$1/1,0,0$	3,635 (4)
C(16)–C(18)	$2/1,1,\bar{1}$	3,812 (5)
C(16)–O(20)	$2/1,1,\bar{1}$	3,810 (6)
C(18)–O(3)	$2/0,1,0$	3,672 (4)
C(19)–O(3)	$3/0,0,1$	3,491 (4)
C(19)–C(21)	$4/1,0,1$	3,999 (5)
C(21)–O(3)	$2/0,1,0$	3,503 (5)

Comparaison des structures

La comparaison entre les angles de torsion de la progestérone et ceux du dérivé 6β -bromé (Gopalakrishna *et al.*, 1969) montre que les principales perturbations provoquées par l'addition du brome sont situées dans l'anneau *A* et l'anneau *B*. O(3), placé en bout de molécule, subit le déplacement le plus important. L'addition d'un groupement hydroxyle en 17 (Declercq, Germain & Van Meerssche, 1972) modifie la configuration de la chaîne latérale. Comme le montre la Fig. 6, les perturbations sont les plus importantes au niveau de C(17). Les variations des angles entre les liaisons aboutissant à cet atome sont supérieures aux erreurs de mesure.

Les auteurs remercient Messieurs les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail ainsi que M. Vermeire qui a préparé le cristal mesuré.

References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System*. National Research Council, Ottawa, Canada.
- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFFE*. ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 9.
- DIDEBERG, O. & DUPONT, L. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 99.
- DUPONT, L., DIDEBERG, O. & CAMPSTEYN, H. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 177.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368.
- GOPALAKRISHNA, E. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 639.

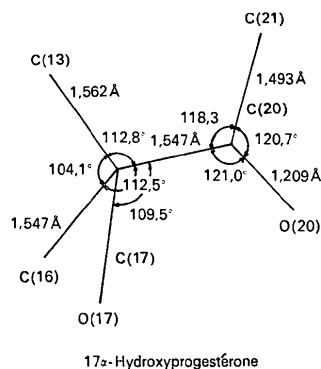
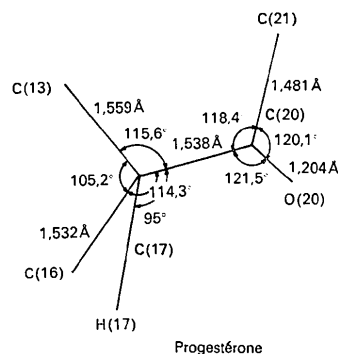


Fig. 6. Configurations des chaînes latérales de la 17 OH-progestérone et de la progestérone.

- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- JOHNSON, C. K. (1969). *Crystallographic Computing*. Edited by F. R. AHMED. Copenhagen: Munksgaard.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.