

Acide Dioxo-3,17 Nor-19 (Androstène-4)-7 β -butyrique

PAR G. PRECIGOUX, B. BUSETTA ET M. HOSPITAL

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 13 septembre 1976, accepté le 24 septembre 1976)

Abstract. C₂₂H₃₀O₄, monoclinic, $P2_1$, $a = 9.099$ (5), $b = 16.407$ (8), $c = 6.564$ (4) Å, $\beta = 98.59$ (10)°, $Z = 2$, $V = 969$ Å³, $D_x = 1.23$ g cm⁻³. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares calculations to $R = 0.039$ for 1585 reflexions measured

on a Siemens diffractometer. The 7 β butyric chain is in the fully extended conformation.

Introduction. La conformation de ce composé (Fig. 1) a été déterminée pour vérifier l'attribution 7 β de la sub-

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

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C(1)	-2064 (5)	-1659 (8)	3048 (3)	142 (6)	290 (15)	41 (2)	63 (18)	56 (6)	41 (10)
C(2)	-3242 (5)	-512 (9)	2485 (3)	144 (7)	321 (16)	50 (2)	85 (18)	53 (6)	35 (10)
C(3)	-2566 (5)	930 (8)	1942 (3)	161 (7)	231 (13)	43 (2)	31 (18)	5 (6)	8 (9)
C(4)	-1239 (5)	202 (8)	1639 (3)	134 (6)	282 (15)	40 (2)	-46 (17)	15 (5)	45 (10)
C(5)	-594 (4)	-1536 (8)	1883 (2)	116 (5)	256 (13)	31 (2)	12 (16)	10 (5)	29 (8)
C(6)	546 (5)	-2529 (9)	1435 (3)	148 (7)	393 (19)	34 (2)	126 (20)	43 (6)	66 (10)
C(7)	1980 (4)	-3227 (8)	1973 (2)	112 (6)	252 (13)	34 (2)	8 (15)	31 (5)	29 (8)
C(8)	1637 (4)	-4514 (7)	2708 (2)	118 (5)	182 (12)	29 (1)	-20 (14)	17 (5)	-5 (7)
C(9)	448 (4)	-3446 (7)	3157 (2)	125 (6)	194 (11)	26 (1)	-7 (14)	13 (5)	-1 (7)
C(10)	-939 (4)	-2812 (7)	2582 (2)	117 (5)	222 (12)	31 (2)	-12 (15)	22 (5)	7 (8)
C(11)	76 (5)	-4721 (8)	3884 (2)	147 (6)	290 (15)	33 (2)	36 (17)	39 (5)	32 (9)
C(12)	1456 (5)	-5152 (8)	4515 (2)	184 (7)	299 (15)	28 (2)	44 (19)	25 (6)	37 (9)
C(13)	2646 (5)	-6182 (8)	4096 (2)	147 (6)	203 (12)	33 (2)	-1 (15)	3 (5)	7 (8)
C(14)	3008 (4)	-4870 (7)	3375 (2)	118 (5)	174 (11)	32 (2)	8 (14)	13 (5)	-7 (8)
C(15)	4466 (5)	-5794 (8)	3182 (3)	141 (7)	317 (16)	42 (2)	70 (17)	12 (6)	19 (10)
C(16)	5316 (5)	-6321 (9)	4035 (3)	146 (7)	303 (15)	47 (2)	69 (19)	-21 (6)	4 (11)
C(17)	4167 (5)	-6359 (3)	4606 (3)	185 (7)	189 (12)	38 (2)	6 (17)	-18 (6)	1 (9)
C(18)	2201 (5)	-8374 (8)	3836 (3)	186 (8)	189 (12)	59 (3)	-72 (18)	-22 (7)	18 (10)
C(27)	2964 (5)	-4230 (9)	1395 (3)	124 (6)	341 (16)	36 (2)	38 (17)	33 (5)	29 (10)
C(37)	2396 (5)	-6221 (10)	982 (3)	156 (7)	347 (16)	43 (2)	-8 (19)	50 (6)	-6 (11)
C(47)	3337 (5)	-6903 (9)	358 (3)	141 (6)	386 (18)	38 (2)	-20 (20)	25 (6)	-30 (10)
C(57)	2837 (5)	-8756 (8)	-113 (3)	127 (6)	319 (16)	40 (2)	19 (17)	27 (6)	44 (10)
O(67)	1879 (4)	-9900 (7)	31 (2)	290 (8)	457 (15)	65 (2)	-210 (20)	117 (6)	-7 (10)
O(77)	3516 (3)	-9068 (6)	-772 (2)	166 (5)	347 (11)	51 (1)	-46 (13)	64 (4)	-57 (7)
O(83)	-3152 (4)	2584 (6)	1740 (2)	225 (6)	300 (11)	66 (2)	168 (15)	39 (5)	81 (8)
O(97)	4430 (4)	-6492 (7)	5353 (2)	212 (6)	361 (11)	39 (1)	23 (16)	-36 (4)	19 (7)

	x	y	z	B		x	y	z	B
H(101)	-1455 (44)	-638 (73)	3400 (24)	5.5	H(115)	5015 (43)	-4728 (74)	2873 (24)	5.7
H(201)	-2515 (41)	-2595 (70)	3394 (24)	5.2	H(215)	4260 (42)	-7076 (73)	2815 (24)	5.5
H(102)	-3895 (42)	284 (74)	2817 (24)	5.5	H(116)	6134 (45)	-5246 (76)	4207 (25)	5.9
H(202)	-3857 (44)	-1525 (81)	2113 (25)	6.0	H(216)	5824 (45)	7725 (75)	4016 (26)	6.5
H(110)	-1518 (42)	-4094 (75)	2344 (23)	5.0	H(217)	3969 (42)	-4458 (74)	1678 (23)	5.2
H(106)	860 (42)	-1554 (79)	995 (24)	5.5	H(227)	3054 (42)	-3203 (76)	933 (24)	5.2
H(206)	109 (45)	3778 (82)	1124 (25)	6.1	H(137)	1402 (43)	-6026 (76)	697 (24)	5.4
H(107)	2533 (42)	-2007 (74)	2220 (23)	5.3	H(237)	2404 (42)	-7245 (72)	1389 (24)	5.6
H(108)	1213 (42)	-5847 (72)	2481 (24)	4.9	H(147)	4341 (44)	-7095 (78)	654 (24)	6.2
H(109)	907 (41)	-2137 (75)	3400 (23)	5.1	H(247)	3395 (43)	-5799 (73)	-30 (24)	5.8
H(111)	-339 (42)	-6108 (75)	3646 (24)	5.4	H(104)	-818 (42)	1096 (78)	1205 (24)	5.4
H(211)	-705 (42)	-4067 (75)	4141 (23)	5.3	H(181)	3042 (51)	-9130 (91)	3710 (28)	8.0
H(112)	1201 (43)	-5984 (74)	4976 (24)	5.5	H(182)	1253 (45)	-8501 (81)	3551 (24)	6.4
H(212)	1904 (42)	-3752 (77)	4745 (24)	5.5	H(183)	1849 (45)	-8971 (82)	4274 (25)	6.5
H(114)	3322 (41)	-3455 (74)	3619 (23)	5.0	H(177)	2968 (48)	-10509 (81)	-1026 (26)	7.0

stitution et pour mettre en évidence les différences conformationnelles entraînées par cette position de substitution sur le squelette du stéroïde. Les raisons de la mise en doute de l'attribution 7 β par les chimistes ont été invoqués dans l'article précédent.

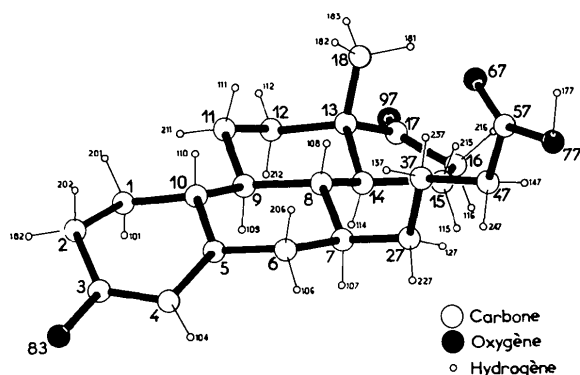


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numérotation des atomes.

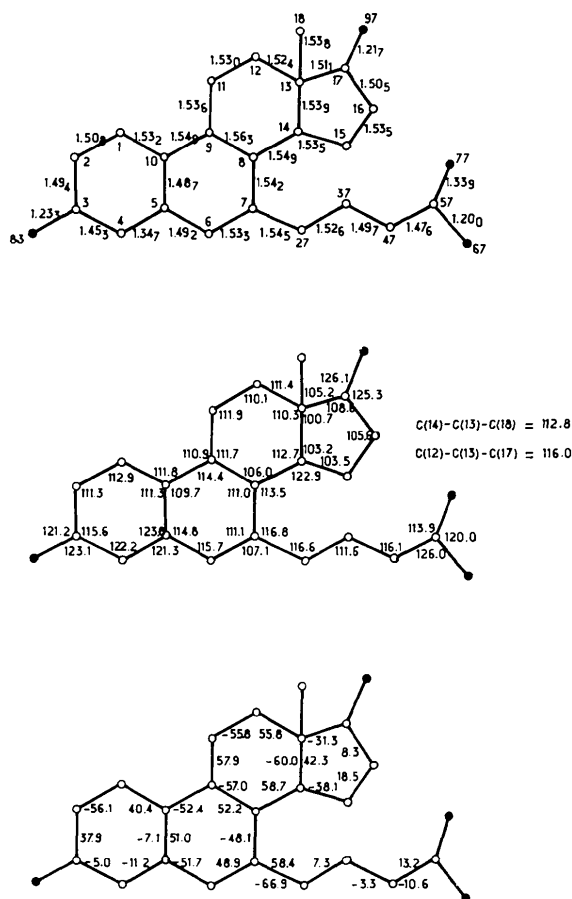


Fig. 2. Distances interatomiques, angles de valence et angles dièdres. Déviations standard: distances 0,006 Å, angles 0,4°.

Les cristaux du composé 7 β ont été obtenus par lente évaporation d'une solution dans un mélange de méthanol et d'hexane (1/1). Les mesures expérimentales ont été effectuées sur un diffractomètre automatique Siemens. La connaissance précise des angles de diffraction de neuf réflexions a permis de déterminer une valeur correcte de la maille cristalline. Sur les 1985 réflexions mesurées 1277 sont considérées comme observées. La structure a été déterminée à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les phases de 152 réflexions ($E > 1,55$) correspondant à la solution la plus probable ont permis de localiser la molécule sur la carte de la densité électronique calculée. Après affinement des positions atomiques, des coefficients d'agitation thermique isotrope puis anisotrope des atomes lourds, tous les atomes d'hydrogène ont pu être positionnés sur des sections différentes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont reportés sur le Tableau 1.*

Discussion. Les distances et les angles interatomiques (Fig. 2) sont pour la plupart en bon accord avec ceux de la molécule 7 α . On retrouve sur les cycles *A* et *B* l'effet de conjugaison dû à la présence des deux doubles liaisons O(83)-C(3) et C(4)-C(5). La légère fermeture de l'angle C(6)-C(7)-C(8) (107°) observée pour le composé 7 α a disparu et on retrouve la valeur de la nortestosterone (111°).

Pour les angles dièdres les différences sont encore plus notables et vont dans le sens d'un aplatissement de la région du cycle *B* substituée [angles dièdres: C(6)-C(7) et C(7)-C(8) valant 48,9° et -48,1° pour le composé 7 β et 55,1° et -60,2° pour le composé 7 α]. Cet aplatissement semble entraîner une légère modification de la jonction *A/B*.

La chaîne butyrique présente un allongement maximum mais dans l'ensemble elle est moins plane que celle observée pour le dérivé 7 α . Cette moins bonne planéité est montrée par la valeur des divers angles dièdres et par la projection de Newman de la terminaison acide (Fig. 3).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32161: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

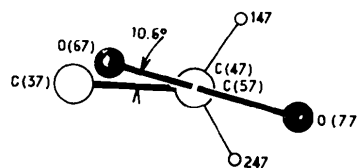


Fig. 3. Projection de Newman de la fonction acide de la chaîne butyrique suivant les atomes C(57)-C(47).

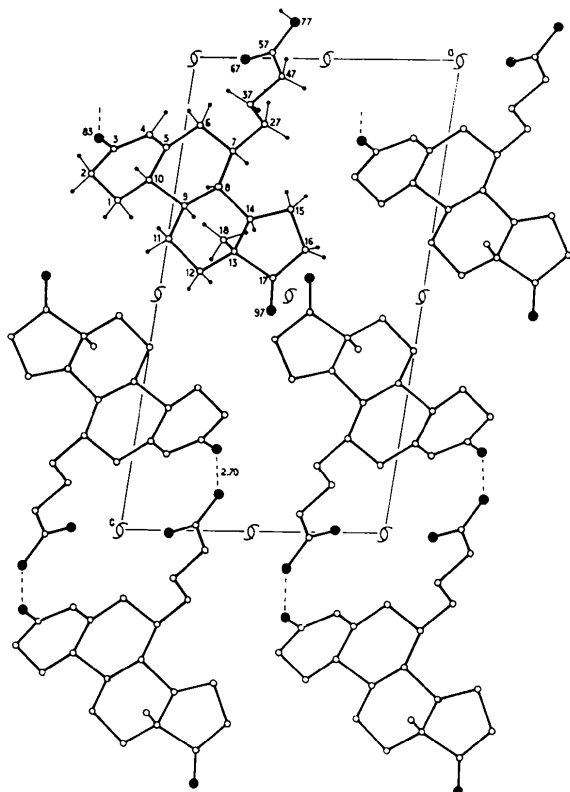


Fig. 4. Projection de la structure suivant *b*.

En utilisant la définition d'Altona, Geise & Romers (1968) pour décrire le cycle *D* d'une stéroïde nous pouvons affirmer que la forme présente est intermédiaire entre la demi-chaise et l'enveloppe α ($\Delta = -14,9^\circ$ et $\varphi_m = 42,7^\circ$). Les valeurs sont identiques à celles trouvées pour le composé 7α ; une substitution 7α ou 7β ne modifie donc pas la forme du cycle *D*.

La Fig. 4 représente la projection de la structure suivant l'axe *b*. La fonction acide de la chaîne butyrique est liée à l'oxygène du cycle *A* par une liaison hydrogène de longueur 2,70 Å. Les molécules ainsi accrochées s'enroulent autour d'un axe hélicoïdal parallèlement à l'axe *b*. Entre les divers blocs hélicoïdaux il n'existe que de faibles liaisons de van der Waals pour assurer la cohésion du cristal.

Les auteurs remercient M. Bucourt de la Société Roussel Uclaf pour avoir soumis le problème et fourni les échantillons.

Références

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst. A* **27**, 368–376.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 568–571

Bis-thioacétate de Nickel β Picoline (1:2)

PAR M. M. BOREL, A. GEFFROUAI ET M. LEDÉSERT

Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire de Cristallographie–Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide (LA 251), UER de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cédex, France

(Reçu le 23 juillet 1976, accepté le 24 septembre 1976)

Abstract. $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\beta\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (*b* phase), monoclinic, space group $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 11.933$ (11), $b = 11.191$ (11), $c = 15.136$ (15) Å, $\beta = 111.70$ (1) $^\circ$, $V = 1878$ Å 3 , $d_m = 1.37$ (2), $d_c = 1.38$ g cm $^{-3}$. The structure was solved by the heavy-atom method from 2501 intensities collected with an automatic diffractometer. The final *R* is 0.044. The coordination of the Ni $^{2+}$ ion is six. The atoms of O, S and N are *cis*.

Introduction. Ce travail entre dans le cadre d'une étude thermochimique et structurale des thioacétates métalliques.

Par analogie avec de nombreux acétates solvatés de formule $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{L}$ nous attendions pour les thioacétates $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\text{L}$ une structure octaédrique avec une disposition *trans* respectivement pour les deux soufres, les deux oxygènes et les deux azotes.

Dans le composé $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Borel, Geffrouais & Ledésert, 1976) le nickel présente effectivement un environnement octaédrique constitué par les deux oxygènes, les deux soufres et les deux azotes. Mais si les deux atomes de soufre sont en position *trans*, en revanche les deux atomes d'azote et les deux atomes d'oxygène sont en position *cis*.