

Fig. 3. (a) Projection de la structure selon l'axe c . (b) Projection de la structure selon l'axe b .

Discussion. La Fig. 1(a), (b) et (c) regroupe les valeurs numériques caractérisant la géométrie moléculaire. La

distance C(1)—C(2) très courte (1,438 Å) est la conséquence du phénomène de 'flip-flap' indiqué. Le groupe 17 β OH est en orientation OH₂ (Mornon, Delettré, Lépicaud, Bally, Surcouf & Bondot, 1977); l'angle de torsion C(16)—C(17)—O(17)—H(O17) vaut 77°. Le groupe 11 β méthoxy est en position décalée [C(12)—C(11)—O(11)—M(O11) 73°].

La Fig. 2(a) et (b) illustre la conformation moléculaire générale. La Fig. 3(a) et (b) montre l'organisation cristalline. Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques.

La stabilité cristalline est assurée par un réseau de liaisons hydrogène: O(17)(x,y,z)—H(O17) \cdots O(3)($x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 2 - z$) avec O(17) \cdots O(3) 2,78, H(O17) \cdots O(3) 1,96 Å, O(17)—H(O17) \cdots O(3) 166°; et C(2)—H(C(2))(x,y,z) \cdots O(17)($x,y,1 + z$) avec C(2) \cdots O(17) 3,34, H(C(2)) \cdots O(17) 2,71 Å, C(2)—H(C(2)) \cdots O(17) 171°.

Références

- BUCOURT, R., COHEN, N. C. & LEMOINE, G. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 903–907.
 COOPER, A. & NORTON, D. A. (1968). *Acta Cryst.* B24, 811–824.
 DELETTRE, J., MORNON, J.-P. & LEPICARD, G. (1975). *Acta Cryst.* B31, 450–453.
 MORNON, J.-P., DELETTRE, J., LEPICARD, G., BALLY, R., SURCOUF, E. & BONDOT, P. (1977). *J. Steroid Biochem.* A paraître.
 PRECIGOUX, G., BUSETTA, B., COURSEILLE, C. & HOSPITAL, M. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1527–1532.

Acta Cryst. (1977). B33, 615–618

Complexe (1,1) Dihydroxy-11 β ,17 β Méthyl-18 Nor-19 Pregnadiène-4,9 Yne-20 One-3—Ethanol

PAR GENEVIÈVE LEPICARD, JEAN DELETTRE ET JEAN-PAUL MORNON

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

(Reçu le 5 juillet 1975, accepté le 24 septembre 1976)

Abstract. C₂₁H₂₅O₃·C₂H₅OH, orthorhombic, space group P2₁2₁2₁, $a = 19.490$ (6), $b = 12.608$ (4), $c = 8.504$ (3) Å, $Z = 4$. The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement with identical weights converged at $R = 0.052$ and $R_w = 0.054$ for all the 2135 observed reflexions. The mole-

cules are linked by hydrogen bonds. The ethanol molecule possesses a higher thermal vibration than the steroid molecule.

Introduction. L'étude du stéroïde (RU2732), décrite dans cet article, fait suite à celle concernant le composé

RU2657 (Mornon, Lepicard & Delettré, 1974). Elle s'inscrit donc dans le cadre général de l'étude de stéroïdes progestomimétiques que nous a proposée la Société Roussel Uclaf. Le présent article traite de la première forme cristalline de RU2732, la deuxième forme ainsi qu'une comparaison étant présentées par ailleurs (Mornon, Lepicard & Bally, 1977).

Les mesures d'intensité ont été effectuées sur diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la radiation $\text{Cu K}\alpha$. Seules les intensités des réflexions ont été mesurées; le fond continu résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle θ . La structure de ce complexe a été déterminée sans difficulté à l'aide du programme *MULTAN*. L'affine-

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

La numérotation des atomes est conforme à la numérotation standard aux particularités suivantes près: l'atome de carbone terminal du groupe éthyl-13 est noté MC(18), les deux atomes de carbone du groupe éthyne sont notés CET(1) et CET(2), l'atome d'hydrogène de ce groupe étant noté H(CET2). Par ailleurs, la notation *a* ou *b* pour les atomes d'hydrogène se réfère à leur position α ou β , exception faite des atomes d'hydrogène portés par MC(18) pour lesquels la notation *a*, *b*, *c* est sans signification particulière. H(18C) et H(18D) sont les deux atomes d'hydrogène portés par C(18) et placés respectivement au-dessus des cycles *C* et *D*.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	$B_{\text{éq}}$
C(1)	989 (2)	4112 (3)	7695 (6)	25 (1)	39 (2)	250 (9)	-6 (1)	-11 (3)	18 (4)	4,5
C(2)	1051 (2)	3184 (3)	8886 (7)	29 (1)	51 (3)	262 (11)	-8 (2)	6 (3)	28 (5)	5,1
C(3)	1724 (3)	2627 (3)	8710 (6)	38 (2)	43 (3)	218 (9)	0 (2)	0 (3)	21 (4)	5,0
C(4)	2315 (2)	3259 (3)	8270 (5)	29 (1)	45 (2)	181 (8)	9 (1)	5 (3)	4 (4)	4,2
C(5)	2270 (2)	4296 (3)	7898 (5)	24 (1)	43 (2)	112 (6)	2 (1)	5 (2)	-10 (3)	3,2
C(6)	2897 (2)	4921 (3)	7524 (5)	21 (1)	50 (2)	163 (7)	5 (1)	13 (2)	-1 (4)	3,7
C(7)	2855 (2)	6009 (3)	8304 (5)	18 (1)	47 (2)	145 (6)	-2 (1)	3 (2)	-5 (4)	3,3
C(8)	2209 (2)	6610 (3)	7790 (4)	17 (1)	37 (2)	98 (5)	-2 (1)	6 (2)	1 (3)	2,6
C(9)	1574 (2)	5911 (3)	7696 (4)	19 (1)	36 (2)	76 (5)	-3 (1)	2 (2)	-2 (3)	2,5
C(10)	1608 (2)	4843 (3)	7801 (4)	21 (1)	39 (2)	103 (5)	-2 (1)	-1 (2)	0 (3)	2,9
C(11)	902 (2)	6500 (3)	7404 (4)	19 (1)	37 (2)	102 (5)	-5 (1)	-5 (2)	2 (3)	2,8
C(12)	809 (2)	7481 (3)	8463 (4)	17 (1)	38 (2)	94 (5)	1 (1)	1 (2)	6 (3)	2,6
C(13)	1437 (2)	8202 (3)	8537 (4)	19 (1)	31 (2)	88 (5)	-2 (1)	0 (2)	6 (3)	2,5
C(14)	2061 (2)	7508 (3)	8963 (4)	18 (1)	33 (2)	94 (5)	-4 (1)	0 (2)	-1 (3)	2,5
C(15)	2637 (2)	8308 (3)	9336 (5)	19 (1)	47 (2)	161 (7)	-5 (1)	-7 (1)	-4 (4)	3,5
C(16)	2253 (2)	9234 (3)	10112 (5)	28 (1)	42 (2)	160 (7)	-9 (1)	-9 (3)	-14 (4)	3,9
C(17)	1465 (2)	8989 (3)	9958 (4)	25 (1)	33 (2)	109 (5)	1 (1)	-2 (2)	-4 (3)	3,0
C(18)	1229 (2)	8499 (3)	11421 (5)	29 (1)	43 (2)	110 (6)	5 (1)	-3 (2)	-16 (3)	3,4
MC(18)	1053 (2)	8135 (4)	12621 (5)	43 (2)	65 (3)	96 (6)	7 (2)	4 (3)	4 (4)	4,5
CET(1)	1556 (2)	8828 (3)	6983 (4)	24 (1)	45 (2)	116 (6)	-4 (1)	2 (2)	23 (3)	3,3
CET(2)	944 (2)	9408 (3)	6282 (5)	40 (1)	59 (3)	113 (6)	10 (2)	-5 (3)	29 (4)	4,4
O(3)	1784 (2)	1688 (2)	9014 (7)	47 (1)	46 (2)	619 (16)	3 (1)	20 (4)	91 (5)	9,3
O(17)	1051 (1)	9918 (2)	9755 (3)	34 (1)	32 (1)	160 (5)	3 (1)	11 (2)	3 (2)	4,0
O(11)	876 (1)	6816 (2)	5786 (3)	34 (1)	56 (2)	98 (4)	-4 (1)	-21 (2)	5 (2)	3,9
OE(1)	224 (2)	5327 (3)	3924 (4)	35 (1)	117 (3)	170 (5)	-19 (2)	-10 (2)	-16 (4)	5,9
CE(1)	113 (3)	5584 (5)	2286 (7)	36 (2)	122 (5)	183 (9)	-18 (2)	-5 (3)	-12 (6)	6,2
CE(2)	-418 (3)	6351 (6)	2018 (8)	40 (2)	164 (7)	296 (14)	-10 (3)	-14 (5)	33 (9)	8,3

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(1) <i>a</i>	2852 (30)	2963 (50)	8486 (80)	1,8 (1,4)	H(16) <i>a</i>	419 (30)	7863 (49)	8136 (76)	1,5 (0,0)
H(1) <i>b</i>	3332 (29)	4589 (49)	7753 (76)	2,2 (1,4)	H(16) <i>b</i>	719 (30)	7319 (48)	9532 (77)	1,5 (0,0)
H(2) <i>a</i>	2992 (29)	5022 (49)	6416 (74)	2,4 (1,4)	H(18C)	490 (0)	6030 (0)	7660 (0)	1,5 (0,0)
H(2) <i>b</i>	3265 (30)	6413 (47)	8044 (78)	1,5 (0,0)	H(18D)	550 (0)	4460 (0)	7970 (0)	3,5 (0,0)
H(4)	2881 (30)	5835 (46)	9484 (77)	1,8 (1,4)	HMC(18) <i>a</i>	934 (29)	7932 (47)	13551 (75)	2,9 (1,4)
H(6) <i>a</i>	2340 (30)	6947 (50)	6618 (76)	2,7 (1,4)	HMC(18) <i>b</i>	1220 (0)	10390 (0)	9450 (0)	2,1 (1,4)
H(6) <i>b</i>	1950 (0)	7110 (0)	10000 (0)	1,5 (0,0)	HMC(18) <i>c</i>	957 (30)	3751 (49)	6563 (76)	5,7 (0,0)
H(7) <i>a</i>	3002 (30)	7971 (46)	9841 (81)	1,7 (1,4)	H(CET2)	980 (0)	3530 (0)	10000 (0)	2,8 (1,4)
H(7) <i>b</i>	2870 (0)	8480 (0)	8280 (0)	1,5 (0,0)	H(O17)	610 (0)	2790 (0)	8980 (0)	5,3 (1,4)
H(8)	2380 (0)	9220 (0)	11170 (0)	2,5 (0,0)	H(O11)	610 (0)	6520 (0)	5470 (0)	5,0 (0,0)
H(11)	2380 (0)	9850 (0)	9690 (0)	1,5 (0,0)	HOE(1)	4 (30)	4956 (49)	4632 (72)	3,6 (1,4)
H(12) <i>a</i>	1952 (29)	9296 (49)	6870 (76)	1,5 (0,0)	HCE(1) <i>a</i>	0 (0)	4850 (0)	1720 (0)	5,2 (1,4)
H(12) <i>b</i>	1710 (30)	8372 (48)	5994 (75)	4,3 (1,4)	HCE(1) <i>b</i>	550 (0)	5980 (0)	1720 (0)	5,5 (0,0)
H(14)	1100 (0)	9660 (0)	5390 (0)	1,5 (0,0)	HCE(2) <i>a</i>	-370 (0)	6910 (0)	2730 (0)	4,1 (1,4)
H(15) <i>a</i>	677 (29)	9960 (49)	6992 (75)	6,8 (1,4)	HCE(2) <i>b</i>	-850 (0)	6270 (0)	2500 (0)	5,0 (0,0)
H(15) <i>b</i>	516 (31)	8919 (48)	5807 (76)	3,5 (1,4)	HCE(2) <i>c</i>	-550 (0)	6760 (0)	1090 (0)	5,0 (0,0)

ment, par moindres carrés, des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes s'est effectuée normalement. Les 31 atomes d'hydrogène ont été positionnés sur série différence et partiellement affinés. Un facteur thermique isotrope légèrement inférieur à celui de leur atome porteur leur ayant été initialement attribué.

La Fig. 1(a), (b) et (c) regroupe les valeurs numériques caractérisant la géométrie moléculaire. Ces valeurs ne traduisent pas de particularités inattendues. Le groupe 17β OH est en orientation OH3 (Mornon, Delettré, Lepicard, Bally, Surcouf & Bondot, 1977),

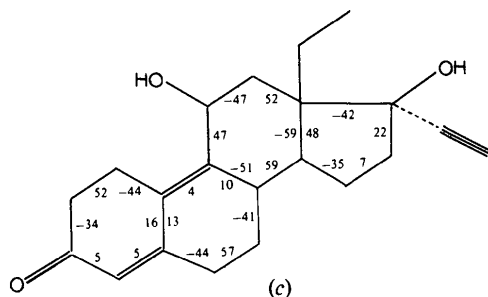
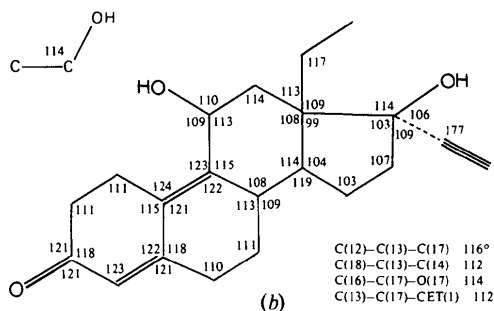
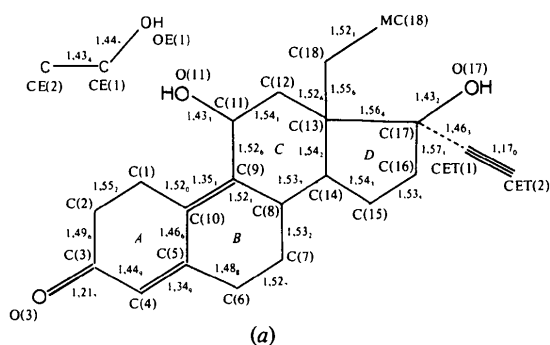


Fig. 1. (a) Longueurs de liaisons (Å), $\bar{\sigma} = 0,006$ Å. (b) Angles de valence (°), $\bar{\sigma} = 0,7^\circ$. (c) Angles de torsion (°).

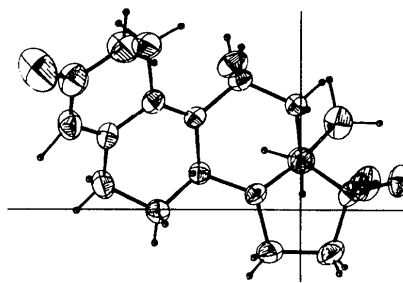
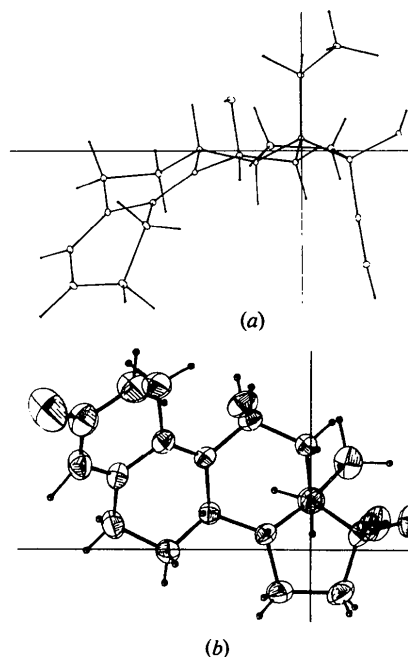


Fig. 2. (a) Projection de la molécule parallèlement à l'axe Ox du repère D ainsi défini: origine du repère au centre de gravité du cycle D ; axe x parallèle à la projection de $[C(13)$, milieu de $C(15)-C(16)]$ sur le plan moyen du cycle D et orienté positivement vers $C(15)-C(16)$; axe y perpendiculaire à x dans le plan moyen du cycle D et orienté positivement vers $C(14)-C(17)$; axe z perpendiculaire au plan xOy de manière à définir un trièdre direct. (b) Projection parallèlement à l'axe Oz de repère D . Les dessins ont été obtenus à l'aide du programme ORTEP, les ellipsoïdes d'agitation thermique étant à 50% de probabilité.

l'angle de torsion $C(16)-C(17)-O(17)-H(O17)$ vaut 338° . Le groupe 11β OH est en position décalée quasi idéale; $C(12)-C(11)-O(11)-H(O11)$ vaut 58° .

La Fig. 2(a) et (b) illustre la conformation générale de la molécule de stéroïde. La Fig. 3(a) et (b) montre l'organisation cristalline. Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques.*

Discussion. La molécule d'éthanol possède une géométrie assez voisine de celles existant dans les autres structures cristallines où elle est présente: C—C 1,43, C—O 1,45 Å, C—C—O, 114° pour ce travail; 1,44, 110° pour le complexe acide cholique—éthanol (Johnson & Schaefer, 1972); 1,51, 1,43 Å, 109° pour le

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32165: 11 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.

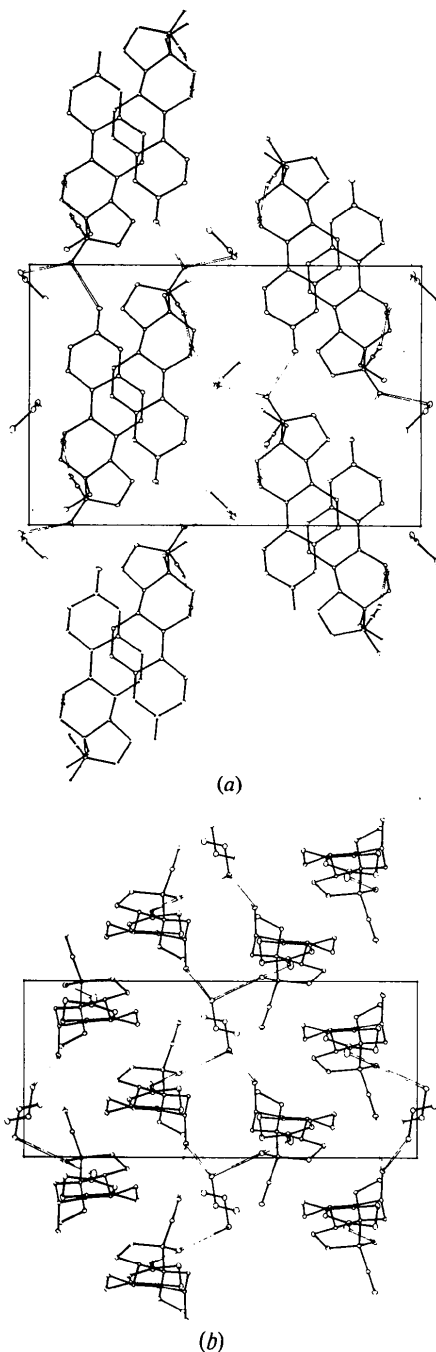


Fig. 3. (a) Projection de la structure selon l'axe *c*. (b) Projection de la structure selon l'axe *b*.

complexe lumisterol-éthanol à -170°C (de Kok & Romers, 1974); 1,49, 1,43 Å, 113° pour le complexe hydrazine-bis(éthanol)(Liminga, 1967); 1,50, 1,43 Å, 109° et 1,51, 1,42 Å, 112° pour les deux molécules indé-

pendantes de la structure cristalline de l'éthanol à 87 K (Jönsson, 1976). Le raccourcissement apparent de la liaison C—C constaté dans ce travail et pour le complexe de l'acide cholique résulte pour une part de l'importante agitation thermique affectant particulièrement le carbone terminal de l'éthanol.

Le groupe OH de l'éthanol est en position décalée gauche par rapport aux substituants de son atome porteur, la valeur absolue de l'angle de torsion CE(2)—CE(1)—OE(1)—HOE(1) étant de 74° .

La stabilité cristalline est assurée en particulier par un réseau de liaisons hydrogène: O(17)(*x,y,z*)—H(O17)···O(3)(*x,y + 1, z*): O(17)—O(3) 2,72 Å, O(17)—H(O17)—O(3) 169° ; O(11)(*x,y,z*)—H(O11)···OE(1)(*x,y,z*): O(11)—OE(1) 2,76 Å, O(11)—H(O11)—OE(1) 152° ; OE(1)(*x,y,z*)—HOE(1)···O(17)($-x, -\frac{1}{2} + y, -z + \frac{3}{2}$): OE(1)—O(17) 2,77 Å, OE(1)—HOE(1)—O(17) 131° ; et CET(2)(*x,y,z*)—H(CET2)···O(11)(*x,y,z + 1*): CET(2)—O(11) 3,18 Å, CET(2)—H(CET2)···O(11) 158° .

L'une de ces liaisons possède un angle relativement faible (131°). Par ailleurs, il faut noter un contact, directionnel C—H···éthynyl particulièrement court: C(4)(*x,y,z*)—H(4)···CET(2)($-x + \frac{1}{2}, -y + 1, -\frac{1}{2} + z$): H(4)—CET(2) 2,65 Å, C(4)—H(4)—CET(2) 151° et CET(1)—CET(2)—H(4) 102° .

Notons que les cristaux laissés à l'air pendant plusieurs mois perdent leurs molécules d'éthanol et se transforment en microcristaux de la seconde forme.

Les auteurs remercient la Société Roussel Uclaf et particulièrement M R. Bucourt et Mme G. Azadian-Boulangier de leur avoir procuré un échantillon de ce stéroïde.

Références

- JOHNSON, P. L. & SCHAEFER, J. P. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3083–3088.
 JÖNSSON, P.-G. (1976). *Acta Cryst.* B32, 232–235.
 KOK, A. J. DE & ROMERS, C. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1695–1701.
 LIMINGA, R. (1967). *Acta Chem. Scand.* 21, 1206–1212.
 MORNON, J.-P., DELETTRE, J., LEPICARD, G., BALLY, R., SURCOUF, E. & BONDOT, P. (1977). *J. Steroid Biochem.* A paraître.
 MORNON, J.-P., LEPICARD, G. & BALLY, R. (1977). *Acta Cryst.* B33. Sous presse.
 MORNON, J.-P., LEPICARD, G. & DELETTRE, J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2754–2756.