

HIROTSU, K. & HIGUCHI, T. (1976). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1240–1245.

MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

NEUMANN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1976). *C. R. Acad. Sci.* **283**, 667–670.

PLUTO (1979). *Cambridge Crystallographic Data Files*. Univ. Chemical Laboratory, Cambridge, Angleterre.

SAUNIER, C. & VINCENT, M. (1948). *C. R. Séances Soc. Biol. Paris*, **142**, 493–497.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1503–1505

Hydroxy-17 β Nor-19 Pregnadiène-4,9 Yne-20 One-3*

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 CEDEX 05, France

(Reçu le 22 février 1979, accepté le 22 janvier 1980)

Abstract. C₂₀H₂₄O₂, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 20.812 (5), *b* = 11.006 (4), *c* = 7.077 (4) Å, *Z* = 4. The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement, with identical weights, converged at *R* = 0.057 and *R*_w = 0.064 for 1412 reflexions considered as observed. This compound has a conformation characteristic of 4,9-diene steroids.

Introduction. L'étude du présent stéroïde (RU3097) s'inscrit dans le cadre général d'une investigation en cours concernant les hormones stéroïdes. Il nous a été confié par la Société Roussel–Uclaf on trouvera une référence le concernant dans Pexelman, Farkas, Fornefeld, Kraay & Rapala (1960).

RU3097 cristallise sous forme de polyèdres jaune clairs de bonne qualité cristalline et fondant à 458 K. Les mesures d'intensité ont été effectuées sur diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la radiation Mo K α . Seules les intensités ont été mesurées; le fond continu résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle θ . La structure cristalline de ce stéroïde a été déterminée sans difficultés à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). L'affinement, par moindres carrés, des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes s'est effectué normalement.† Les 24 atomes d'hydrogène ont été localisés sur des séries 'différence' et affinés (un facteur thermique isotrope légèrement

inférieur à celui de leur atome porteur leur ayant été initialement attribué).

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

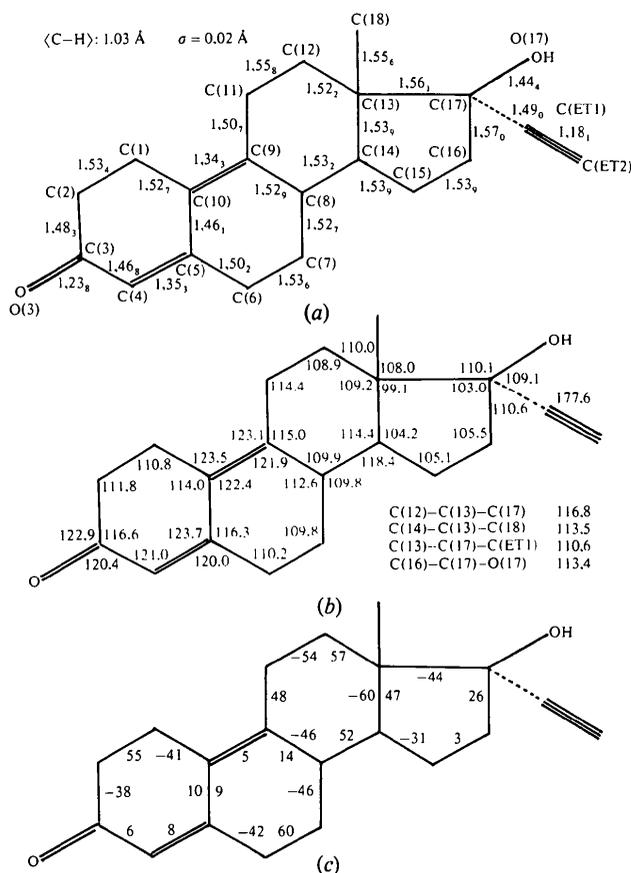


Fig. 1. (a) Longueurs de liaisons (Å), $\sigma = 0,006$ Å; (b) angles de valence (°), $\sigma = 0,6$ °; (c) angles de torsion (°), $\sigma = 1,8$ °.

* Conformations Cristallines d'Hormones Stéroïdes de Synthèse. XVII. Partie XVI: Delettre, Mornon & Lepicard (1980).

† Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35057: 9 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.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$ pour C et O, $\times 10^3$ pour H) et facteurs de température

La notation *A* ou *B* pour les atomes d'hydrogène se réfère à leur position α ou β . H(18C), H(18D), H(18E) sont les atomes d'hydrogène du C(18) respectivement placés au-dessus du cycle C, du cycle D et à l'extérieur de la jonction C-D. Les atomes du groupe éthynyle sont notés C(ET1) et C(ET2).

	x	y	z	B_{eq}/B (\AA^2)
C(1)	6906 (3)	2450 (7)	6161 (10)	4,5 (3)
C(2)	6697 (3)	3782 (8)	5999 (11)	5,0 (4)
C(3)	6519 (3)	4298 (6)	7861 (10)	4,6 (3)
C(4)	6909 (3)	3917 (6)	9484 (10)	4,3 (3)
C(5)	7363 (3)	3045 (6)	9302 (9)	3,6 (3)
C(6)	7800 (3)	2755 (7)	10930 (9)	3,9 (3)
C(7)	8486 (3)	2520 (6)	10215 (8)	3,6 (3)
C(8)	8484 (3)	1455 (5)	8834 (8)	3,2 (2)
C(9)	7942 (3)	1541 (5)	7382 (8)	3,3 (3)
C(10)	7448 (3)	2312 (5)	7600 (8)	3,5 (3)
C(11)	7993 (3)	665 (6)	5755 (10)	4,0 (3)
C(12)	8666 (3)	627 (6)	4794 (8)	3,6 (3)
C(13)	9174 (3)	388 (5)	6298 (8)	3,1 (2)
C(14)	9134 (3)	1382 (5)	7821 (8)	3,3 (3)
C(15)	9742 (3)	1194 (6)	9021 (9)	4,1 (3)
C(16)	10247 (3)	693 (6)	7638 (8)	3,6 (3)
C(17)	9890 (3)	557 (5)	5696 (8)	3,3 (2)
C(18)	9096 (4)	-920 (6)	7096 (12)	4,6 (3)
C(ET1)	9967 (3)	1677 (5)	4538 (8)	3,3 (3)
C(ET2)	10052 (3)	2565 (6)	3633 (9)	4,2 (3)
O(3)	6087 (2)	5060 (4)	8063 (7)	5,6 (3)
O(17)	10101 (2)	-478 (4)	4608 (7)	4,2 (2)
H(1A)	651 (4)	183 (6)	666 (11)	5 (2)
H(1B)	704 (2)	213 (4)	487 (7)	1 (2)
H(2A)	712 (5)	431 (10)	545 (17)	12 (2)
H(2B)	639 (3)	386 (5)	509 (9)	2 (2)
H(4)	683 (3)	443 (6)	1073 (9)	3 (1)
H(6A)	780 (2)	342 (5)	1179 (7)	0 (1)
H(6B)	766 (3)	203 (6)	1165 (9)	3 (2)
H(7A)	864 (2)	334 (4)	941 (7)	0 (1)
H(7B)	880 (2)	233 (5)	1127 (8)	1 (1)
H(8)	843 (2)	65 (5)	965 (7)	1 (1)
H(11A)	766 (3)	80 (6)	473 (9)	3 (2)
H(11B)	784 (4)	-18 (8)	621 (13)	7 (2)
H(12A)	874 (3)	145 (5)	413 (9)	2 (2)
H(12B)	868 (3)	-4 (6)	368 (10)	4 (2)
H(14)	917 (2)	233 (5)	703 (8)	1 (1)
H(15A)	988 (3)	198 (5)	965 (8)	2 (2)
H(15B)	965 (4)	58 (8)	1009 (13)	8 (2)
H(16A)	1068 (3)	129 (6)	746 (10)	3 (2)
H(16B)	1043 (3)	-14 (7)	807 (11)	5 (2)
H(18C)	915 (4)	-155 (6)	617 (11)	4 (2)
H(18D)	940 (3)	-110 (6)	795 (10)	3 (2)
H(18E)	867 (4)	-105 (8)	787 (12)	6 (2)
H(ET)	1012 (3)	325 (6)	281 (10)	3 (2)
H(O17)	1039 (4)	-46 (9)	415 (14)	9 (2)

contient la liste des paramètres atomiques définitifs. Le groupe 17 β -OH est en orientation OH2 (Mornon, Delettré, Lopicard, Bally, Surcouf & Bondot, 1977), l'angle de torsion C(16)-C(17)-O(17)-H(O17) possédant la valeur de 93°.

Le détail de la méthodologie utilisée est décrit par Delettré, Mornon & Lopicard (1980).

Discussion. Dans la présente structure cristalline, RU3097 possède une conformation moyennement courbée typique des stéroïdes $\Delta^{4,9}$; la Fig. 2 illustre ce point. Le cycle A possède en particulier une conformation 'non stéroïde' (conformères de type 1 β ,2 α demi-chaise ou 1 β sofa).

Les molécules s'enroulent classiquement autour des axes hélicoïdaux parallèles à l'axe *a*, échangeant une liaison hydrogène 'tête à queue' O(17)-H(O17)...O(3) avec O(17)...O(3) 2,83 (1) Å et \angle O(17)-H(O17)...O(3) 158 (5)°. Dans la direction parallèle à l'axe *b* se développe une nette liaison hydrogène C(ET1) \equiv C(ET2)-H(ET)...O(17) avec C(ET2)...O(17) 3,16 (1) Å et \angle C(ET2)-H(ET)...O(17) 156 (5)°. La Fig. 3 illustre cette organisation cristalline. L'énergie d'interaction intermoléculaire du type van der Waals (contacts inférieurs à 5,5 Å) calculée à l'aide des potentiels de Coiro, Giglio, Lucano & Puliti (1973) est

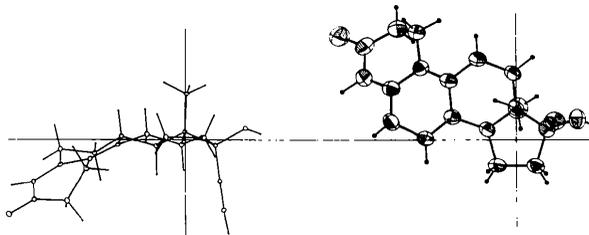


Fig. 2. Projections de la molécule respectivement parallèlement à l'axe *Ox* et à l'axe *Oz* du repère *D* (Mornon *et al.*, 1977) obtenues à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965); les ellipsoïdes d'agitation thermique sont à 50% de probabilité.

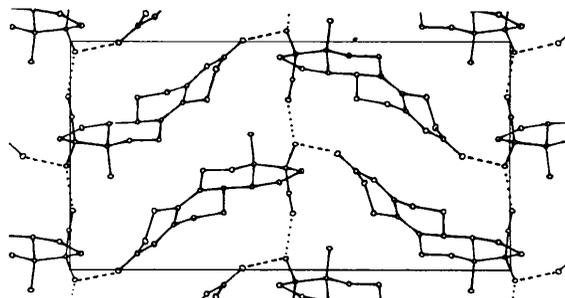


Fig. 3. Projection de la structure selon l'axe cristallin *c*.

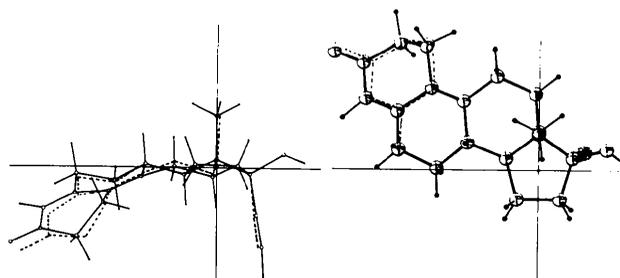


Fig. 4. Conformère isolé théorique (traits pleins) et conformère expérimental cristallin (traits pointillés) représentés dans le repère *D*.

de -149 kJ mol^{-1} , valeur ne dénotant aucune particularité importante. Par ailleurs RU3097 semble peu contraint par le champ cristallin, le conformère estimé à l'état isolé par minimisation du conformère cristallin à l'aide de la mécanique moléculaire (Deletré & Mornon, 1980) ne diffère que peu de ce dernier (Fig. 4).

Les auteurs remercient la Société Roussel-Uclaf et particulièrement M R. Bucourt de leur avoir procuré un échantillon de RU3097.

Références

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

DELETRÉ, J. & MORNON, J. P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**. A paraître.

DELETRÉ, J., MORNON, J. P. & LEPICARD, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1430–1435.

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

PEXELMAN, M., FARKAS, E., FORNEFELD, E. J., KRAAY, R. J. & RAPALA, R. T. (1960). *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2402–2403.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1505–1507

Hydroxy-17 β Méthyl-18 Nor-19 Pregnadiène-4,9 Yne-20 One-3*

PAR JEAN DELETRÉ, GENEVIÈVE LEPICARD ET JEAN-PAUL MORNON

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

(Reçu le 22 février 1979, accepté le 22 janvier 1980)

Abstract. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 21.077$ (8), $b = 11.767$ (4), $c = 6.888$ (4) Å, $Z = 4$. The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement, with identical weights, converged at $R = 0.035$, $R_w = 0.032$ for 1727 reflexions considered as observed. The conformation is characteristic of 4,9-diene steroids.

Introduction. L'étude du stéroïde (RU3714) fait suite à celle de son homologue non méthylé en 18 (RU3097, Lopicard, Deletré & Mornon, 1980). Il nous a été confié pour la Société Roussel-Uclaf, on trouvera ci-après une référence le concernant (Smith, 1963).

RU3714 cristallise sous forme de polyèdres jaune rosé de qualité moyenne et fondant à 400 K. Les mesures d'intensité ont été effectuées sur diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la radiation $\text{Mo K}\alpha$. Seules les intensités ont été mesurées; le fond continu résultant d'une série unique de mesures effectuées en fonction de l'angle θ .† La structure cristalline de ce

stéroïde a été déterminée sans difficulté à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) et est quasi isomorphe de celle de RU3097. L'affinement, par moindres carrés, des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes s'est effectué normalement.† Les 26 atomes d'hydrogène ont été localisés sur des séries 'différence' et affinés. La Fig. 1(a,b,c) regroupe les caractéristiques géométriques de RU3714; le Tableau 1 donne la liste des paramètres atomiques définitifs. Le groupe 17 β -OH est en orientation OH2 (Mornon, Deletré, Lopicard, Bally, Surcouf & Bondot, 1977), l'angle de torsion C(16)–C(17)–O(17)–H(O17) ayant la valeur de 81°.

Le détail de la méthodologie utilisée est décrit par Deletré, Mornon & Lopicard (1980).

Discussion. RU3714 possède une conformation très proche de RU3097 et caractéristique des stéroïdes $\Delta^{4,9}$ (Fig. 2).

L'organisation cristalline est similaire à celle de RU3097 (Fig. 3) avec deux liaisons hydrogène:

† Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35058: 11 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.

* Conformations Cristallines d'Hormones Stéroïdes de Synthèse. XVIII. Partie XVII: Lopicard, Deletré & Mornon (1980).

† Pour vérifier le bien fondé de cette méthode, une autre série de mesures a été effectuée classiquement sur le même cristal (mesure de la tache et des fonds continus adjacents). L'affinement conduit aux mêmes résultats que précédemment, les valeurs de R et R_w étant toutes deux de 0,033.