

Nous remercions J. Duran qui a synthétisé les cristaux au laboratoire IBM de San José (Californie, USA).

Références

- ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2371–2380.
- BERTAUT, E. F. & BILLIET, Y. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 733–745.
- BILLIET, Y. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 327–334.
- BOERIO-GOATES, J., WESTRUM, E. & FYFE, C. (1978). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **48**, 209–218.
- BONJOUR, E. (1967). Rapport CEA R 3181, Commissariat à l'Énergie Atomique, Gif-sur-Yvette.
- FYFE, C. A., HAROLD-SMITH, D. & RIPMEESTER, J. (1976). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **72**, 2269–2282.
- HANSON, A. W. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2195–2200.
- HERBSTSTEIN, F. H. & SYNMAN, J. A. (1969). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **264**, 635–662.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LE BARS-COMBE, M., CHION, B. & LAJZÉROWICZ-BONNETEAU, J. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 913–920.
- PONOMAREV, V. I., FILIPENKO, O. S. & ATOVMIAN, L. O. (1976). *Kristallografiya*, **21**, 392–394.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1712–1715

Hydroxy-17β Méthoxy-11β Méthyl-18 Nor-19 Pregnadiène-4,9 Yne-20 One-3*

PAR J. DELETRÉ, G. LEPICARD, E. SURCOUF ET J.-P. MORNON

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, Tour 16,
4 place Jussieu, 74230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 18 décembre 1979, accepté le 24 février 1981)

Abstract

Crystals of $C_{22}H_{28}O_3$ are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 20.266$ (4), $b = 19.262$ (4), $c = 13.484$ (3) Å, $Z = 12$, $d_c = 1.20$ Mg m^{-3} . The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement, with identical weights, converged at $R = 0.062$, $R_w = 0.062$ for 5254 observed reflexions. The three independent molecules are less curved than in a previous crystal form. Molecule *A* is affected by a *trans* conformation of ring *B* associated with an inversion of the *A*-ring conformation.

Introduction

Une autre forme cristalline ($P2_12_12_1$, $Z = 4$) du présent stéroïde (RU2657) a été précédemment décrite (Mornon, Lopicard & Deletré, 1974). Les cristaux se présentent sous la forme de polyèdres jaunes fondant à 436 K (ceux de la première forme ont un point de fusion proche de 430 K). Un cristal de $0,6 \times 0,5 \times 0,4$ mm a été employé.

Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un diffractomètre Philips PW1100 avec la longueur d'onde Cu $K\alpha$. Seules les intensités ont été mesurées, le fond

continu résultant d'une série unique de mesures en fonction de l'angle θ .

Les conditions générales de mesures des intensités diffractées, de détermination du modèle initial, d'affinement et d'analyse de ce modèle sont décrites par ailleurs (Deletré, Mornon & Lopicard, 1980).

Contrairement à la structure cristalline $P2_1$, $Z = 6$ de RU2715 (Mornon, Lopicard & Deletré, 1982), qui possède une complexité analogue, la structure cristalline de RU2657 $P2_12_12_1$, $Z = 12$, a été déterminée aisément à l'aide de *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). L'affinement a permis de mettre en évidence un phénomène de désordre affectant les atomes C(6) et C(7) de la molécule *A*. Les deux composantes C(6)' et C(6)'' ont été isolées sur série-différence et affinées séparément avec un facteur thermique isotrope. C(7)' et C(7)'', étant plus proches l'un de l'autre, ont été obtenus (sans affinement) par recherche de positions assurant des valeurs correctes aux longueurs de liaisons et angles de valence les faisant intervenir (Fig. 1). La plupart des atomes d'hydrogène ont été repérés sur série-différence, les autres et notamment ceux des groupes hydroxyyles ont été positionnés théoriquement. Pour ces derniers, c'est la position rendant maximum l'angle O—H...O' de la liaison hydrogène associée en tournant le groupe OH autour de l'axe C—O avec les caractéristiques (O—H =

* Conformations Cristallines d'Hormones Stéroïdes de Synthèse. XXII. Partie XXI: Lopicard, Mornon & Deletré (1981).

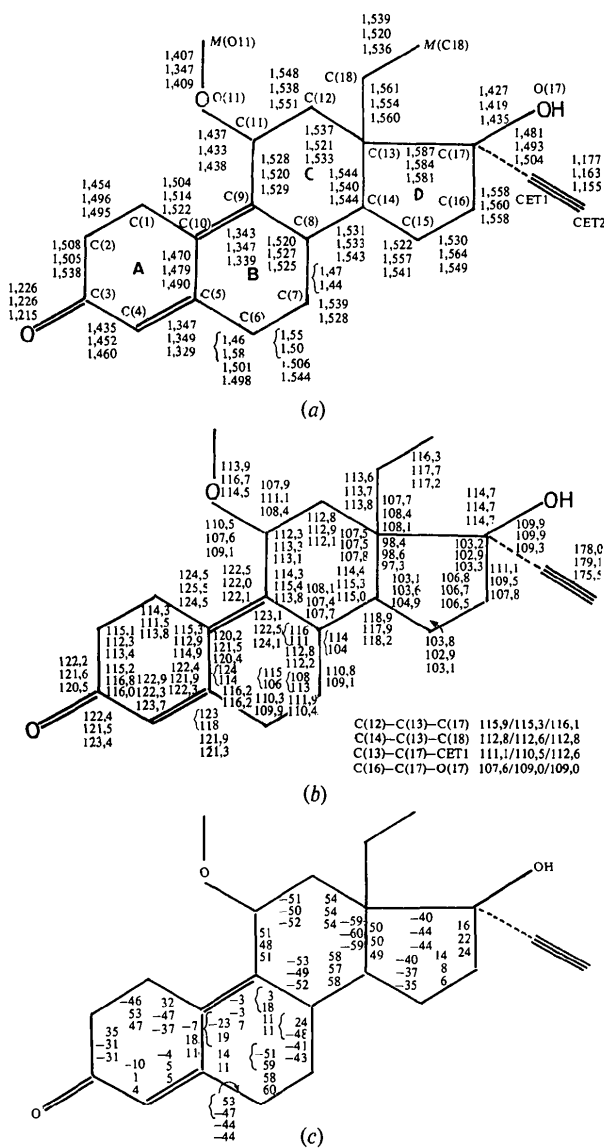


Fig. 1. (a) Longueurs de liaison en Å, $\bar{\sigma} = 0,01$ Å. (b) Angles de valence en deg, $\bar{\sigma} = 0,5^\circ$. (c) Angles de torsion en deg, $\bar{\sigma} = 1,5^\circ$. Les valeurs numériques précédées du signe { sont relatives aux atomes C(6)', C(6)'', C(7)' et C(7)'.

0,99 Å, C—O—H = 113°) qui a été retenue. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été affinés.

La Fig. 1 regroupe les caractéristiques géométriques des trois molécules indépendantes dont une illustration est proposée par la Fig. 2. Le Tableau 1 donne la liste des paramètres atomiques définitifs.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ainsi que les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36029: 30 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.

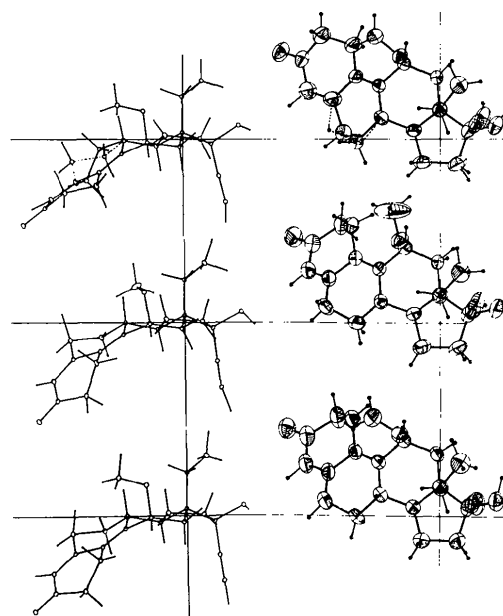


Fig. 2. Visualisation des trois conformères indépendants dans le système du repère *D* (Mornon, Deletré, Lépicaud, Bally, Surcouf & Bondot, 1977). Les traces ont été obtenus à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). De haut en bas: conformères *A*, *B* et *C*.

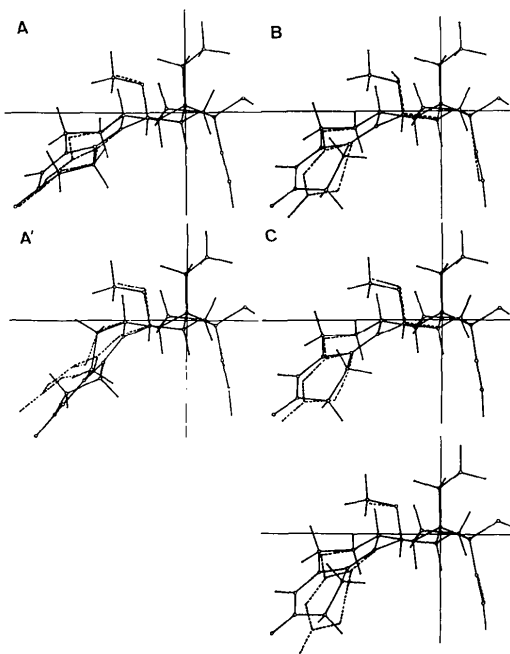


Fig. 3. Conformères isolés théoriques (traits pleins) déduits des conformères cristallins (pointillés). Le dessin en bas à droite est relatif au conformère de la première forme cristalline.

Discussion

Les trois conformères *A*, *B*, *C* de RU2657 sont légèrement moins courbés que celui observé dans la première forme (Fig. 3). La molécule *A* est affectée,

Tableau 1. Paramètres atomiques définitifs

Les coordonnées sont multipliées par 10⁴.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} / <i>B</i> (Å ²)
C(1A)	8436 (3)	8824 (3)	7205 (4)	4,9 (0,3)
C(2A)	8658 (3)	8106 (3)	7200 (4)	5,8 (0,4)
C(3A)	8856 (2)	7822 (2)	8130 (4)	3,8 (0,2)
C(4A)	8477 (3)	8074 (3)	8897 (4)	5,4 (0,3)
C(5A)	8044 (3)	8601 (3)	8824 (4)	5,5 (0,3)
C(6A)'	7787 (5)	8978 (5)	9682 (7)	4,3 (0,2)*
C(6A)''	7426 (5)	8606 (6)	9537 (7)	4,2 (0,2)*
C(7A)'	7060	9220	9590	3,5*
C(7A)''	7210	9350	9620	3,5*
C(8A)	7004 (2)	9640 (2)	8682 (3)	3,6 (0,2)
C(9A)	7485 (2)	9484 (2)	7904 (3)	2,8 (0,2)
C(10A)	7955 (2)	8994 (2)	7963 (3)	3,2 (0,2)
C(11A)	7374 (2)	9914 (2)	7032 (3)	2,9 (0,2)
C(12A)	7326 (2)	10701 (2)	7240 (3)	2,8 (0,2)
C(13A)	6827 (2)	10868 (2)	8007 (3)	2,9 (0,2)
C(14A)	7011 (2)	10424 (2)	8856 (3)	3,2 (0,2)
C(15A)	6575 (3)	10720 (3)	9615 (3)	4,7 (0,3)
C(16A)	6599 (3)	11504 (3)	9448 (4)	4,9 (0,3)
C(17A)	6894 (2)	11613 (2)	8466 (3)	3,6 (0,2)
C(18A)	7594 (3)	11832 (3)	8517 (4)	4,4 (0,3)
C(ET1A)	8146 (3)	12020 (3)	8537 (4)	5,0 (0,3)
C(ET2A)	6093 (2)	10773 (2)	7706 (3)	3,3 (0,2)
M(C18A)	5910 (2)	11047 (3)	6746 (4)	4,0 (0,3)
M(O11A)	6812 (3)	9053 (3)	6149 (3)	4,2 (0,3)
O(3A)	9279 (2)	7372 (2)	8215 (3)	5,0 (0,2)
O(11A)	6775 (2)	9707 (2)	6580 (2)	3,6 (0,1)
O(17A)	6520 (2)	12146 (2)	8024 (3)	4,0 (0,2)
C(1B)	277 (3)	11118 (3)	2421 (4)	5,2 (0,3)
C(2B)	-392 (3)	11295 (3)	2788 (4)	5,0 (0,3)
C(3B)	-358 (3)	11732 (3)	3648 (4)	4,5 (0,2)
C(4B)	208 (3)	11624 (3)	4246 (4)	4,3 (0,2)
C(5B)	691 (3)	11168 (2)	4041 (3)	3,7 (0,2)
C(6B)	1245 (3)	11017 (3)	4700 (4)	4,3 (0,2)
C(7B)	1367 (3)	10247 (3)	4754 (3)	4,6 (0,2)
C(8B)	1529 (2)	9935 (2)	3802 (3)	3,3 (0,2)
C(9B)	1099 (2)	10231 (2)	3032 (3)	3,1 (0,2)
C(10B)	705 (2)	10787 (2)	3156 (3)	3,4 (0,2)
C(11B)	1166 (2)	9874 (2)	2101 (3)	3,5 (0,2)
C(12B)	1123 (2)	9078 (2)	2161 (3)	3,3 (0,2)
C(13B)	1582 (2)	8775 (2)	2887 (3)	3,0 (0,2)
C(14B)	1431 (2)	9143 (2)	3807 (3)	3,1 (0,2)
C(15B)	1823 (3)	8711 (3)	4531 (3)	4,3 (0,2)
C(16B)	1751 (3)	7951 (3)	4163 (4)	4,4 (0,2)
C(17B)	1420 (2)	8004 (2)	3193 (4)	3,7 (0,2)
C(18B)	692 (2)	7904 (2)	3289 (4)	4,2 (0,2)
C(ET1B)	125 (3)	7826 (3)	3350 (6)	5,9 (0,3)
C(ET2B)	2323 (2)	8814 (3)	2622 (4)	3,7 (0,2)
M(C18B)	2515 (3)	8601 (3)	1648 (4)	5,2 (0,3)
M(O11B)	1749 (4)	10497 (6)	945 (6)	11,5 (0,6)
O(3B)	-797 (2)	12143 (2)	3849 (3)	5,7 (0,2)
O(11B)	1784 (2)	10091 (2)	1700 (2)	4,5 (0,2)
O(17B)	1686 (2)	7482 (2)	2611 (3)	4,1 (0,2)
C(1C)	1799 (3)	8777 (3)	7413 (4)	4,9 (0,3)
C(2C)	2420 (3)	8508 (3)	7840 (5)	5,3 (0,3)
C(3C)	2307 (3)	7886 (3)	8486 (4)	4,6 (0,2)
C(4C)	1673 (3)	7868 (3)	8964 (4)	4,5 (0,2)
C(5C)	1192 (3)	8325 (2)	8823 (3)	3,9 (0,2)
C(6C)	553 (3)	8284 (3)	9341 (4)	4,4 (0,2)
C(7C)	316 (3)	9021 (3)	9597 (4)	4,7 (0,2)
C(8C)	211 (2)	9455 (2)	8726 (3)	3,6 (0,2)
C(9C)	769 (2)	9360 (2)	8030 (3)	3,4 (0,2)
C(10C)	1235 (2)	8870 (2)	8095 (3)	3,5 (0,2)
C(11C)	732 (2)	9857 (2)	7209 (3)	3,6 (0,2)

Tableau 1 (suite)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} / <i>B</i> (Å ²)
C(12C)	658 (2)	10628 (2)	7500 (3)	3,5 (0,2)
C(13C)	87 (2)	10735 (2)	8178 (3)	3,1 (0,2)
C(14C)	188 (2)	10230 (2)	8993 (3)	3,4 (0,2)
C(15C)	-318 (3)	10460 (3)	9727 (4)	4,2 (0,2)
C(16C)	-334 (3)	11260 (3)	9613 (4)	4,1 (0,2)
C(17C)	102 (2)	11431 (2)	8757 (4)	3,7 (0,2)
C(18C)	782 (3)	11607 (2)	9099 (4)	4,1 (0,2)
C(ET1C)	1286 (3)	11762 (3)	9412 (5)	5,1 (0,3)
C(ET2C)	-609 (2)	10667 (3)	7727 (4)	3,9 (0,2)
MC(18C)	-710 (3)	11013 (3)	6783 (4)	5,3 (0,3)
MO(11C)	221 (3)	9014 (3)	6227 (4)	5,3 (0,3)
O(3C)	2740 (2)	7460 (2)	8608 (3)	5,4 (0,2)
O(11C)	175 (2)	9673 (2)	6643 (2)	4,4 (0,2)
O(17C)	-171 (2)	12021 (2)	8288 (3)	4,3 (0,1)

* *B* isotrope.

comme nous l'avons vu, par un phénomène de 'flip-flap' au niveau C(6)–C(7) (interconversion de la conformation du cycle *B*) associé à une conformation 1 α ,2 β demi-chaise du cycle *A*. Ce double phénomène est exceptionnel: les stéroïdes Δ 4,9 adoptant cette conformation du cycle *A* sont peu nombreux [un autre exemple est RU2068 (Lepicard, Mornon & Delettré, 1981)]. De plus, c'est la première fois, à notre connaissance, qu'une interconversion du cycle *B* est mise en évidence alors que celle du cycle *A* ['flip-flap' C(1)–C(2)] est assez fréquente, par exemple RU2323 (Delettré, Mornon & Lepicard, 1975a). Il faut noter que ce double phénomène a été théoriquement proposé de manière totalement indépendante par Nédélec, Gasc, Delaroff, Bucourt & Nominé (1978). Les molécules *B* et *C* ne présentent pas, à cet égard, de particularités notables.

L'orientation du groupe 11 β OCH₃ des molécules *A* et *C* est identique à celle observée pour le conformère de la première forme cristalline alors que dans la molécule *B* l'orientation 11 β OCH₃ est à mi chemin entre l'orientation précédente et l'orientation classique (Delettré, Mornon & Lepicard, 1975b). Pour cette dernière molécule *B* le groupe 11 β OCH₃ éclipse presque l'hydrogène 11. Il se peut que cette position énergétiquement instable soit à relier avec la forte agitation thermique constatée pour ce groupe (Fig. 2).

La Fig. 3 illustre la comparaison entre les conformères cristallins de RU2657 et les conformères théoriques qui en ont été déduits par mécanique moléculaire (Delettré & Mornon, 1982) et, en conséquence, l'ordre de grandeur géométrique des contraintes imposées par l'organisation cristalline. Cette dernière est illustrée par la Fig. 4. Les trois molécules indépendantes s'empilent presque exactement le long de l'axe *a* et trois liaisons hydrogène assurent en partie, par permutation circulaire, la cohésion cristalline: O(17A)–H(O17A)⋯O(3C) 2,86 (2) Å, 166 (8)°; O(17B)–H(O17B)⋯O(3B) 2,86 (2) Å, 177 (8)°;

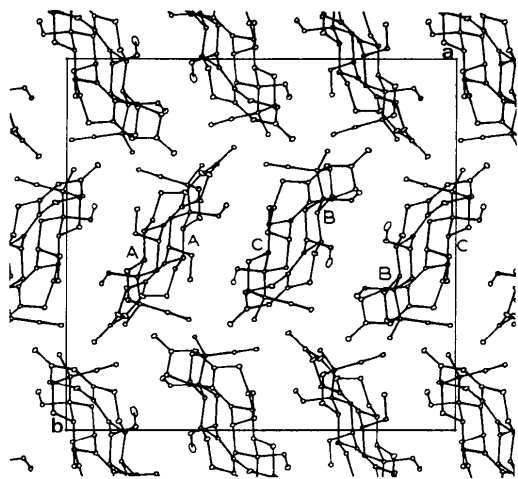


Fig. 4. Illustration de l'organisation cristalline.

$O(17C)-H(O17C)\cdots O(3A)$ 2,91 (2) Å, 171 (8)°. Deux contacts éthyne...oxygène sont également présents: $C(ET2A)-H(ET)\cdots O(17C)$ 3,43 (2) Å, 159 (8)° et $C(ET2B)-H(ET)\cdots O(17A)$ 3,37 (2) Å, 140 (8)°. Par contre les groupes $11\beta OCH_3$ restent à l'écart d'interactions fortes.

L'énergie d'interaction intermoléculaire de van der Waals, calculée avec les potentiels de Coiro, Giglio, Lucano & Puliti (1973) est de: -133,3, -123,3, -131,7 kJ mol⁻¹ respectivement pour les molécules *A*, *B* et *C* si l'on prend en compte le cycle *B* bâti sur *C*(6)' et *C*(7)' pour la molécule *A* et de -137,9, -124,6, -128,3 kJ mol⁻¹ si l'on prend en compte l'autre possibilité [*C*(6)'', *C*(7)''].

Si les structures cristallines de stéroïdes comportant deux molécules cristallographiquement indépendantes sont fréquentes, il est beaucoup plus rare d'en rencon-

trer avec trois molécules indépendantes; RU2715, la présente structure et celle de l'œstro-*p*-quinol-méthyl-éther (Narayanan, Zechmeister & Hoppe, 1970; Gieren, 1975) en sont de rares exemples.

Les auteurs remercient la société Roussel-Uclaf et en particulier R. Bucourt de leur avoir proposé un échantillon de RU2657.

Références

- COIRO, V. M., GIGLIO, E., LUCANO, A. & PULITI, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1404-1409.
- DELETTRE, J. & MORNON, J.-P. (1982). *Acta Cryst.* A paraître.
- DELETTRE, J., MORNON, J.-P. & LEPICARD, G. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 450-453.
- DELETTRE, J., MORNON, J.-P. & LEPICARD, G. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 2858-2861.
- DELETTRE, J., MORNON, J.-P. & LEPICARD, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1430-1435.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- GIEREN, A. (1975). Communication privée.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEPICARD, G., MORNON, J.-P. & DELETTRE, J. (1981). *Acta Cryst.* Sous presse.
- MORNON, J. P., DELETTRE, J., LEPICARD, G., BALLY, R., SURCOUF, E. & BONDOT, P. (1977). *J. Steroid Biochem.* **8**, 51-62.
- MORNON, J.-P., LEPICARD, G. & DELETTRE, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2754-2756.
- MORNON, J. P., LEPICARD, G. & DELETTRE, J. (1982). *Acta Cryst.* A paraître.
- NARAYANAN, P., ZECHMEISTER, K. & HOPPE, W. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 411-414.
- NÉDÉLEC, L., GASC, J. C., DELAROFF, V., BUCOURT, R. & NOMINÉ, G. (1978). *Tetrahedron*, **34**, 2729-2736.