

Die Hauptrichtungen und die mittleren Amplituden der anisotropen Wärmeschwingung von Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Zur numerischen Rechnung wurde das *ORFFE* Programm herangezogen.

Die Rechnungen mit dem *ORFLS*- und *ORFFE*-Programm wurden an der Rechenanlage IBM 360/75 beim Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg, die mit dem Programmsystem 'X-ray 63' an der IBM 7094 im Deutschen Rechenzentrum (DRZ) Darmstadt, die sonstigen Rechnungen an der TR 4 im Rechenzentrum der Universität Hamburg durchgeführt. Herrn Prof. Dr H. Saalfeld (Mineralog.-Petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg) danke ich für sein förderndes Interesse. Herrn Prof. Dr R. Rath (Mineralog.-Petrogr. Inst. d. Univ. Hamburg) danke ich für die Anregung und die Unterstützung dieser Arbeit. Für die Vermessung des Kristalls mit dem Einkristall-Diffraktometer danke ich Herren Dr J. Eck und Dr L. Riechert. Mein Dank gilt Herren Dr H.-F. Grützmaker, Dipl. Chem. J. Holst (Inst. f. Organ. Chem. d. Univ. Hamburg) und Dipl. Holzwirt U. Gerhardt (Bundesforschungsanstalt f. Forst- u. Holzwirtschaft, Hamburg) für die chemischen Untersuchungen des Amyrolins und wertvolle Diskussionen. Herrn Dr H.-O. Wüster (DESY, Hamburg) danke ich für die Bereitstellung der Rechenanlage. Für die Hilfeleistung bei der Durchführung der Rechenarbeit gilt mein Dank Frl. C. Dettmann. Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Hamburg, des DRZ und von DESY fühle ich mich

für die freundliche Unterstützung zu Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsmittels.

#### Literatur

- BUERGER, M. J. (1937). *Z. Kristallogr.* **97**, 433.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 CHASTAIN, R. V. (1965). *Least-squares Line and Plane Program in X-ray 63*, Dept. Chem. Univ. Washington and Univ. Maryland.  
 DONOHUE, J. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology, a Volume Dedicated to Linus Pauling by his Students, Colleagues, and Friends*. Edited by A. RICH & N. DAVIDSON. pp. 443-465. San Francisco and London: W. H. Freeman & Co.  
 GERHARDT, U. (1969). Private Mitteilung.  
 GRÜTZMACHER, H.-F. & HOLST, J. (1968). Private Mitteilung.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.  
 KRAEFT, U. (1966). Unveröffentlichtes Programm.  
 ROSE, H. (1918). *Neues Jb. Miner.* S. 1.  
 ROSE, H. (1920). *Centralblatt f. Min.* S. 15.  
 SCHERINGER, C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 546.  
 SODEN, H. v. & ROJAHN, W. (1900). *Pharm. Ztg.* **45**, 878.  
 WILLIAMS, D. E. (1965). *Science*, **147**, 605.  
 WILLIAMS, D. E. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 340.

*Acta Cryst.* (1970). **B26**, 2029

### Structure Cristalline et Stéréochimie de l'Iodhydrate de l'Hydroxyindolénine de la Voaphylline

PAR JEAN GUILHEM

*Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91-Gif-Sur-Yvette, France*

(Reçu le 20 janvier 1970)

The crystal structure and molecular configuration of an alkaloid derivative,  $(C_{19}H_{25}N_2O_2)^+I^-$ , have been determined by X-ray diffraction methods. The crystals are monoclinic, space group  $P2_1$ , with  $a=7.05$ ,  $b=7.79$ ,  $c=17.14$  Å and  $\beta=96^\circ$ . The structure was solved by the heavy atom method and refined by the full-matrix least-squares method for 1919 observed reflexions. The final  $R$  value is 0.085. It is shown that the epoxide and hydroxyl groups are both in the  $\beta$  configuration.

#### Introduction

Parmi les alcaloïdes extraits des feuilles du *Voacanga africana*, la voaphylline a fait l'objet d'une étude structurale détaillée par voie chimique et physico-chimique par Kunesch, Das & Poisson (1967a). La même structure a été attribuée simultanément à la conoflorine du *Conopharyngia longiflora* par Dugan, Hesse, Renner

& Schmid (1967). Un autre alcaloïde du *Voacanga africana* a été identifié par Kunesch, Das & Poisson (1967b), comme étant l'hydroxyindolénine de la voaphylline. Ce composé, indoléninique tertiaire en milieu neutre ou basique [Fig. 1(a)] devient, en milieu acide, indolinique quaternaire [Fig. 1(b)]. Ce sont des cristaux de cette dernière forme (l'iodhydrate) qui nous ont été confiés par le Professeur Poisson de la Faculté

de Pharmacie de Paris, afin de déterminer par la diffraction des rayons X la stéréochimie de la molécule et en particulier les configurations à l'endroit des fonctions hydroxyle et époxyde.

### Partie expérimentale

Les cristaux sont monocliniques:  $a = 7,05 \pm 0,02$ ,  $b = 7,79 \pm 0,02$ ,  $c = 17,14 \pm 0,03$  Å;  $\beta = 96^\circ 15' \pm 30'$ ;  $V = 936$  Å<sup>3</sup>. La densité mesurée ( $1,57$  g.cm<sup>-3</sup>) est en bon accord avec la densité calculée ( $1,56$  g.cm<sup>-3</sup>) à partir de deux groupes  $(C_{10}H_{25}N_2O_2)^+ I^-$  dans la maille élémentaire.

Les extinctions systématiques ( $k$  impair sur la rangée  $0k0$ ) indiquent le groupe spatial  $P2_1$ .

Le coefficient d'absorption linéaire pour le rayonnement utilisé ( $K\alpha$  du molybdène) est de  $\mu = 17$  cm<sup>-1</sup>. L'allongement des plaquettes correspond à l'axe  $a$ , l'épaisseur à l'axe  $c$ . Le cristal utilisé pour l'enregistrement des données était de dimensions assez importantes:  $0,15 \times 0,4 \times 1$  mm.

Les réflexions ont été enregistrées au moyen d'un goniomètre de Weissenberg en équi-inclinaison, par poses successives. Les dix strates  $0kl$  à  $9kl$  contenaient 1919 taches d'intensité mesurable. Ces mesures ont été effectuées au microdensitomètre et les intensités corrigées des facteurs de Lorentz, polarisation et Phillips (1954). Aucune correction d'absorption n'a été appliquée.

### Résolution de la structure

La position de l'ion iode a été immédiatement déterminée sur la projection  $h0l$  de la fonction de Patterson, calculée au Photosommateur Harmonique de von Eller. L'origine a été fixée en prenant la cote  $y$  de l'iode égale à 0.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) à l'exception de ceux de  $N^+$  et  $I^-$ , pour lesquels un calcul a été effectué à partir de la variation des rapports  $f(As^+)/f(As)$  et  $f(Br^-)/f(Br)$ , respectivement, en fonction de  $\sin \theta/\lambda$ .

La pseudo-symétrie due à l'iode a considérablement gêné l'interprétation des premiers calculs de densité électronique. Les premiers atomes identifiés ont été ceux du groupement indolinique, puis, à l'autre extrémité de la molécule, les fonctions époxyde et éthyle.

La partie centrale de la molécule et en particulier le second cycle pentagonal et l'atome d'oxygène de la fonction hydroxyle n'a pu être précisée qu'au quatrième calcul de densité électronique.

### Affinement des paramètres

Les coordonnées atomiques et les coefficients de température (initialement supposés égaux à  $3,75$  Å<sup>2</sup>) ont été introduits dans une série de cycles d'affinement par les moindres carrés (matrice complète).

On a tenu compte successivement:

- de la diffusion anormale par l'iode de la radiation utilisée (les valeurs de  $\Delta f''$  et  $\Delta f'$  ont été extraites des *International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

- de l'anisotropie de l'agitation thermique de l'ion iode.

- de quinze atomes d'hydrogène, placés à leurs positions théoriques, avec un coefficient de température égal à celui des atomes auxquels ils sont liés. Nous n'avons pas tenté de faire varier les paramètres correspondant à ces atomes d'hydrogène.

L'affinement a été poursuivi jusqu'à ce que la variation des paramètres soit en moyenne égale au tiers de l'écart-type. A ce stade, le facteur  $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$  était passé de 31% (iode seul) à 8,5%.

Le schéma de pondération utilisé est le suivant: le poids d'une observation est égal à  $1/(a + bF_o + cF_o^2)$ , avec les valeurs  $a = 0,20$ ,  $b = 0$  et  $c = 0,0036$  à la fin du calcul. Dans cette formule,  $F_o$  représente le facteur de structure observé tel qu'il a été utilisé au cours de l'affinement, c'est-à-dire à l'échelle des mesures. Le Tableau 1 contient la liste des facteurs de structure observés et calculés, à l'échelle absolue, avec la phase en radians. Les coefficients qui permettent de passer de l'échelle des mesures à l'échelle absolue sont les suivants:

0kl	4,85	5kl	4,73
1kl	4,31	6kl	6,23
2kl	5,05	7kl	4,96
3kl	5,12	8kl	5,42
4kl	3,83	9kl	4,33

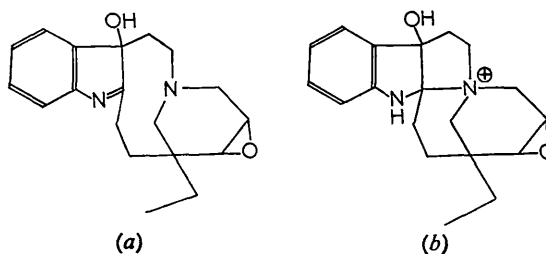


Fig. 1. (a) La base. (b) Le sel.



Fig. 2. Densité électronique.







$C(6), C(7), C(8) = 113^\circ$   
 $C(2), C(7), C(8) = 103$   
 $C(6), C(7), O(23) = 108$   
 $N(4), C(2), C(7) = 101$   
 $C(16), C(2), N(1) = 112$   
 $N(4), C(2), N(1) = 107$   
 $C(3), N(4), C(5) = 108$   
 $C(21), N(4), C(2) = 109$   
 $C(17), C(20), C(19) = 110$   
 $C(15), C(20), C(21) = 110$

La partie indolinique de la molécule est plane jusqu'au niveau des atomes N(1) et C(7), où le cycle pentagonal se plie en demi-chaîse (forme 'enveloppe'). La Fig. 5(a) représente les distances au plan moyen des atomes N(1), C(7 à 13), d'équation  $0,33135X - 0,66992Y - 0,66439Z - 3,76463 = 0$  par rapport à un système d'axes orthonormé (Rollett, 1965).

Les distances sont données en centièmes d'angstroem, les valeurs non significatives étant placées entre parenthèses.

L'angle entre ce plan moyen et le plan défini par les trois atomes N(1), C(7), C(2), est de  $24^\circ$ .

Le second cycle pentagonal est complètement *gauche*. L'équation de son plan moyen est:

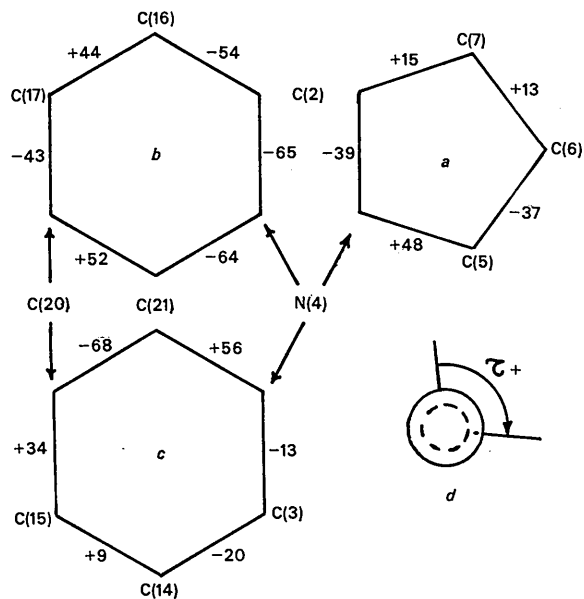


Fig. 6. Angles de torsion interne. (a) Cycle N(4), C(5, 6, 7, 14) (b) cycle N(4), C(2, 16, 17, 20, 21), (c) cycle N(4), C(3, 2), 15, 20, 21).

Tableau 3. Distances interatomiques

Type de liaison	Liaison	Longueur	Ecart-type	Moyenne	Valeur caractéristique
C <sub>té</sub> -C <sub>té</sub>	2-16	1,46 Å	0,02 Å	1,536 Å	1,537 (5)
	2-7	1,64	0,02		
	3-14	1,52	0,03		
	6-5	1,56	0,03		
	6-7	1,55	0,02		
	14-15	1,48	0,03		
	15-20	1,48	0,03		
	20-17	1,57	0,03		
	20-21	1,50	0,02		
	20-19	1,55	0,02		
C <sub>té</sub> -C <sub>ar</sub>	7-8	1,48	0,02	1,48	1,505 (5)
	8-9	1,39	0,03	1,391	1,394 (5)
C <sub>ar</sub> -C <sub>ar</sub>	9-10	1,39	0,03		
	10-11	1,38	0,03		
	11-12	1,43	0,03		
	12-13	1,39	0,02		
	13-8	1,38	0,02		
C <sub>té</sub> -N <sub>té</sub>	4-2	1,56	0,02	1,540	1,479 (5)*
	4-3	1,58	0,03		
	4-5	1,49	0,03		
	4-21	1,54	0,02		
C <sub>té</sub> -N <sub>tr</sub>	2-1	1,48	0,02	1,48	1,472 (5)
C <sub>ar</sub> -N <sub>tr</sub>	13-1	1,43	0,02	1,43	1,43 (1)
C <sub>té</sub> -O	7-23	1,40	0,02	1,40	1,426 (5)
	22-15	1,43	0,03	1,44	1,435 (5)
	22-14	1,45	0,03		

té = hybridation  $sp^3$ , tr = hybridation  $sp^2$ , ar = aromatique.

\* 1,52 (3) dans beaucoup d'alcaloïdes, d'après Hamilton, Hamor, Robertson & Sim (1962).

$-0,70987X - 0,55476Y + 0,43396Z - 3,28730 = 0$ , et les distances à ce plan sont données sur la Fig. 5(b). Les angles de torsion interne sont représentés Fig. 6(a) (Morisaki, Nozoe & Iitaka, 1968).

Les deux cycles hexagonaux N(4), C(2, 16, 17, 20, 21) et N(4), C(3, 14, 15, 20, 21) ont respectivement la configuration chaise et demi-chaise. On trouvera leurs angles de torsion interne sur la Fig. 6(b) et (c).

La fonction époxyde et le plan moyen des atomes C(3, 14, 15, 20) font entre eux un angle de  $107^\circ$ . Cette valeur, légèrement supérieure à la normale (de l'ordre de  $100^\circ$ ) peut s'expliquer par des considérations d'encombrement stérique: la distance O(22)-C(17) est très courte (2,77 Å). Si l'on calcule la distance entre l'atome d'oxygène et l'un des atomes d'hydrogène liés à C(17) (qui est supposé occuper sa position théorique par rapport à cet atome), on trouve environ 2,4 Å (la somme des rayons de van der Waals correspondants est de 2,6 Å).

La Fig. 7 représente la valeur du déplacement thermique moyen des atomes:  $x = (\bar{u}^2)^{1/2} = (B/8\pi^2)^{1/2}$ . On voit l'influence de l'environnement sur l'agitation thermique des atomes dans cette molécule particulièrement rigide. L'écart-type moyen sur les distances interatomiques, calculé à partir des résultats de l'affinement est de 0,026 Å. Le Tableau 3 donne les valeurs de ces distances, classées par type de liaison, avec leur moyenne, et la valeur généralement admise (Sutton, 1965). Le nombre des liaisons (28) étant relativement grand, on peut, pour avoir un ordre de grandeur de l'erreur réelle, calculer l'écart-type entre les longueurs trouvées et les valeurs standard. On trouve 0,042 Å. Nous adopterons donc comme écart-type moyen sur les longueurs de liaison  $\sigma = 0,04$  Å. Sur les angles de valence, on peut de la même manière estimer l'écart type moyen à  $2,5^\circ$ .

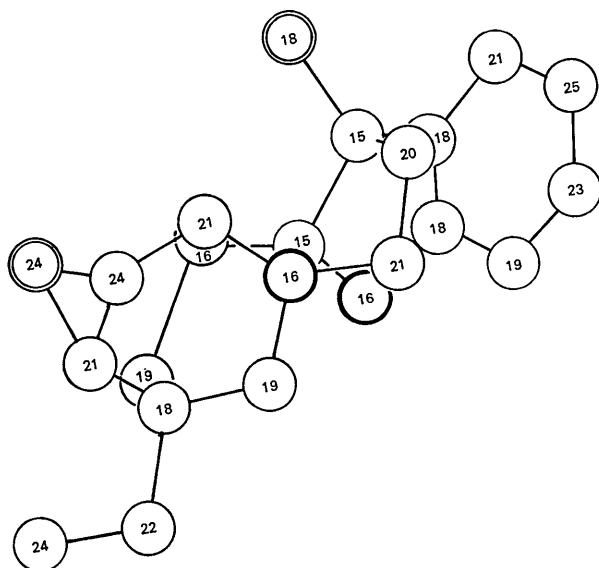
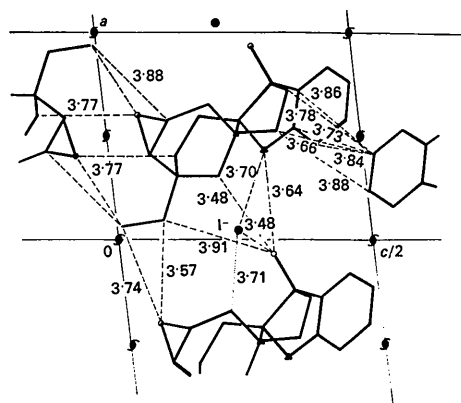
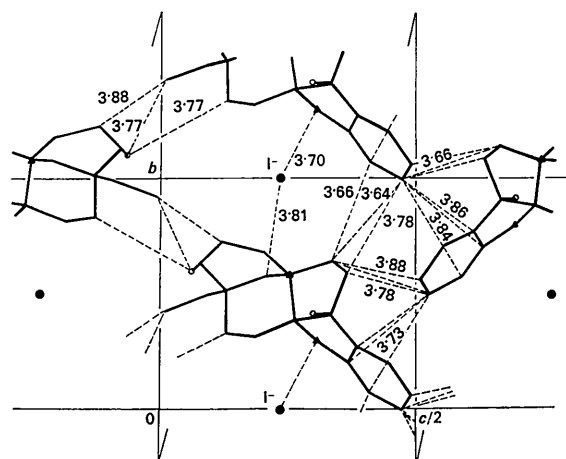


Fig. 7. Déplacement thermique moyen des atomes.



(a)



(b)

Fig. 8. Distances intermoléculaires et projections de la structure: (a) suivant l'axe hélicoïdal. La ligne pointillée correspond à la distance entre I<sup>-</sup> (à la cote  $y=0$ ) et C(3) appartenant à la molécule située au-dessous de celle qui est représentée; (b) suivant l'axe  $a$ .

La structure cristalline met en évidence un nombre relativement restreint de distances extramoléculaires courtes. Celles qui sont inférieures à 4 Å sont montrées sur la Fig. 8. Les deux distances les plus courtes (3,48 Å) concernent l'atome d'oxygène de la fonction hydroxyle. Elles séparent cet atome:

(1) - de l'atome de carbone C(21) appartenant à la molécule translétée de  $a$  par rapport à la molécule de base,

(2) - de l'ion iode situé entre ces deux molécules; cette distance, ainsi que l'angle (C(7), O(23), I<sup>-</sup>) égal à  $112^\circ$ , sont favorables à l'existence d'une éventuelle liaison hydrogène O-H...I<sup>-</sup>. (La somme des rayons de van der Waals,  $r(O) + r(I^-)$ , est de 3,56 Å.)

Les autres distances extramoléculaires courtes (de 3,57 à 4 Å), représentent des contacts de van der Waals classiques.

La détermination complète de la stéréochimie de l'iodhydrate de l'hydroxyindolénine de la voaphylline, permet de remonter à celle de l'alcaloïde de base et révèle en particulier la configuration des deux fonctions oxygénées, qui n'avait pu être mise en évidence par les autres méthodes chimiques ou physico-chimiques.

Les calculs ont été effectués au Centre de Calculs du C.N.R.S., essentiellement sur l'ordinateur CDC 3600, avec les programmes suivants:

– pour les calculs préliminaires (mise à l'échelle des intensités mesurées, corrections, confection d'un jeu de données): *FOTO*, en Fortran, écrit par C. Riche et D. Lanier.

– pour les séries de Fourier: un programme en Algol écrit par N. Poyer et A. Fulconis.

– pour l'affinement par les moindres carrés ou les distances et angles interatomiques, les programmes *ORFLS* et *ORFFE* de Busing, Martin & Levy (1962) assez profondément modifiés pour permettre notamment la variation simultanée d'atomes anisotropes et isotropes et l'introduction de la diffusion anormale.

L'auteur tient à remercier le Professeur J. Poisson, qui lui a fourni le sujet de ce travail et Mlle C. Stora, Directrice du laboratoire de Cristalochimie du C.N.R.S. à la Sorbonne, chez qui a été effectuée toute la partie expérimentale.

### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE, A Fortran Crystallographic Function and Error Program*. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DUGAN, J. J., HESSE, M., RENNER, U. & SCHMID, H. (1967). *Helv. Chim. Acta*, **50**, 60.
- HAMILTON, J. A., HAMOR, T. A., ROBERTSON, J. M. & SIM, G. A. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 5061.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KUNESCH, N., DAS, B. C. & POISSON, J. (1967a). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 2155.
- KUNESCH, N., DAS, B. C. & POISSON, J. (1967b). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 3551.
- LE MEN, J. & TAYLOR, W. I. (1965). *Experientia*, **21**, 508.
- MORISAKI, M., NOSOE, S. & IITAKA, Y. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1293.
- PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746.
- ROLLETT, J. S. (1965). In *Computing Methods in Crystallography*, p. 22. Oxford: Pergamon Press.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publ. No. 18. London: The Chemical Society.

*Acta Cryst.* (1970). **B26**, 2036

## Structure aux Rayons X, Neutrons et Propriétés Magnétiques des Orthovanadates de Nickel et de Cobalt

PAR H. FUESS\* ET E. F. BERTAUT

*Centre d'Etudes Nucléaires, Cedex No 85, 38-Grenoble-Gare, France*

ET R. PAUTHENET ET A. DURIF

*Centre National de la Recherche Scientifique, Cedex No 166, 38-Grenoble-Gare, France*

(Reçu le 2 février 1970)

The orthovanadates of nickel ( $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ) and cobalt ( $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ) are isomorphous. The cell constants in the orthorhombic system are  $a=8.24$ ,  $b=11.38$ ,  $c=5.906$  Å for  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , and  $a=8.30$ ,  $b=11.50$ ,  $c=6.030$  Å for  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , with four formula units per unit cell. The space group is *Abam*. The structure has been resolved by a modified triple-product method which takes the symmetry and correlation with other triple products into account. The atomic parameters were refined from X-ray and neutron diffraction data.  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  is paramagnetic between 4.2 and 300°K.  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  has a ferromagnetic transition point at 10°K. The moment on the  $\text{Co}^{2+}$  ion is  $\mu=2.7$   $\mu\text{B}$  at 4.2°K.

### Introduction

Des études complètes des systèmes  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$  et  $\text{CoO-V}_2\text{O}_5$  ont établi l'existence de trois vanadates:

meta- $\text{MV}_2\text{O}_6$ , pyro- $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_8$  et ortho-vanadate  $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$  (Brisi, 1957).

En appliquant la méthode statistique décrite plus loin, deux d'entre nous (Bertaut & Durif, 1959) ont pu attribuer des paramètres atomiques approximatifs dans le cas de  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  dont le groupe d'espace le plus probable est *Abam* ( $D_{2h}^{18}$ ). Leur étude était basée sur des intensités d'un monocristal.

\* Adresse actuelle: Institut Laue Langevin, Cedex 156, 38-Grenoble-Gare.