

Structure Cristalline de l'Indirubine

PAR HÉLÈNE PANDRAUD

Laboratoire de Chimie Cristallographique du C.N.R.S., 1, rue Victor Cousin, Paris, France

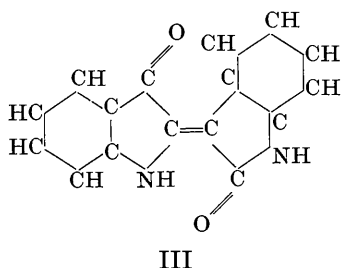
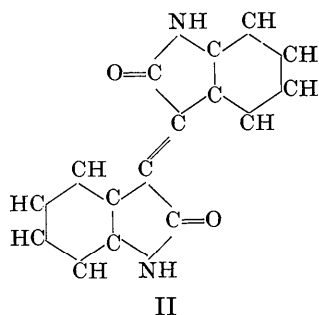
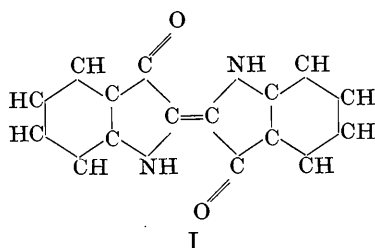
(Reçu le 26 janvier 1961)

Indirubine crystallizes in orthorhombic system, space group $P2_12_12_1$, with the following cell dimensions:

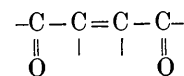
$$a = 4.74, b = 11.95, c = 20.70 \text{ \AA}; Z = 4.$$

The structure, found by trial, has been refined in three dimensions by the least squares method on I.B.M. 704. Each half-molecule is planar but the whole molecule has the configuration of a very open V. The distances between each nitrogen atom and the two adjacent carbon atoms are particularly short. Two intramolecular hydrogen bonds stabilize the 'trans' form of the molecule. Hydrogen bonds connect the molecules into infinite chains running parallel to the *a* axis.

La détermination de la structure de l'indirubine vient compléter l'étude que nous avons entreprise au moyen des rayons X sur l'indigo (I) (H. v. Eller-Pandraud, 1955) et ses isomères. Parmi ceux-ci, nous avons retenu les plus connus, l'isoidindigo (II) dont la structure a fait l'objet d'un précédent mémoire (H. v. Eller-Pandraud, 1960) et l'indirubine (III).



Rappelons que, pour ces trois composés, les chromophores



ainsi que les auxochromes ($-NH-$) sont identiques. La molécule asymétrique d'indirubine se compose d'une demi-molécule d'indigo rattachée par une liaison éthylénique à une demi-molécule d'isoidindigo.

Comme pour tous les composés indigoïdes auxquels nous avons eu affaire, les cristaux d'indirubine ont été obtenus par sublimation à l'air au voisinage de 250°C . Ils se présentent sous la forme de fines aiguilles brun-rouge dont la section reste inférieure à $2,10^{-3} \text{ mm}^2$. La maille orthorhombique a les caractéristiques suivantes:

$$a = 4,74 \pm 0,02, b = 11,95 \pm 0,03, c = 20,70 \pm 0,03 \text{ \AA}; \\ V = 1172 \text{ \AA}^3.$$

Groupe spatial $P2_12_12_1$ caractérisé par les extinctions systématiques: $h00$ pour $h = 2n + 1$, $0k0$ pour $k = 2n + 1$, $00l$ pour $l = 2n + 1$. La densité théorique, 1,48, calculée dans l'hypothèse de 4 molécules par maille, a été expérimentalement contrôlée.

L'indirubine n'est pas isomorphe de son dérivé bromé dont la structure avait été abordée précédemment (H. v. Eller-Pandraud, 1958). Cependant, la grande similitude entre les faciès et les mailles de leurs cristaux ont fait admettre un mode d'édification semblable pour ceux-ci, à savoir, le groupement des molécules autour d'axes binaires hélicoïdaux parallèles à la direction *a* au moyen de ponts hydrogène entre atomes d'oxygène cétoniques et groupes imine. Par ailleurs, l'orientation des plans moléculaires a été déduite de sections dans l'espace de Patterson effectuées dans les plans $y = b/4$ et $y = b/2$. Tous ces renseignements et hypothèse de départ ont orienté les

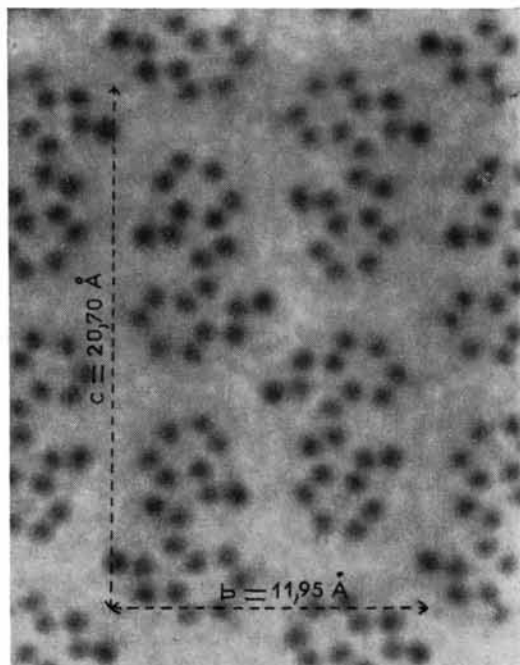


Fig. 1. Projection de densité électronique $y0z$ calculée au moyen du photosommateur (von Eller, 1955). Les molécules ont une inclinaison de 45° environ sur le plan de projection.

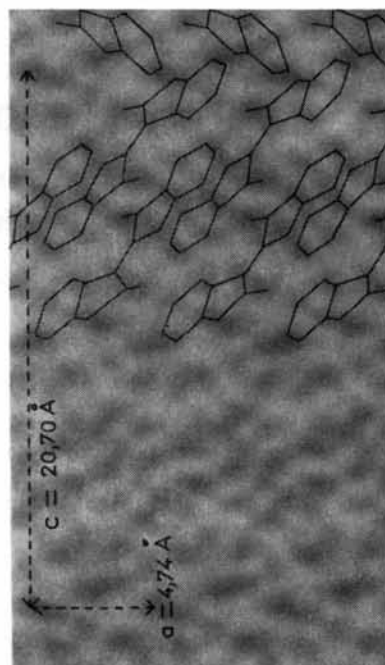


Fig. 2. Projection de densité électronique $z0x$. L'inclinaison des molécules est de 64° environ sur le plan de projection.

essais qui ont conduit à la projection de densité électronique définitive $y0z$ effectuée parallèlement au court paramètre de $4,74 \text{ \AA}$ (Fig. 1). Plusieurs cycles de séries différence bidimensionnelles ont précisé les coordonnées déduites de cette projection.

La projection de densité électronique $z0x$, obtenue par essais successifs, n'a pas permis d'obtenir mieux que la cote x approximative des atomes, ceci en raison de nombreuses superpositions d'atomes et de l'enchevêtrement des molécules, ainsi qu'on peut le voir sur la Fig. 2. A ce stade, il a été possible de faire effectuer sur ordinateur I.B.M. 704 un raffinement tridimensionnel par la méthode des moindres carrés selon la programmation NYXR2. Le raffinement a porté sur les coordonnées des 20 atomes en position générale et sur le facteur de température de chacun d'eux supposé isotrope. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été introduits dans le calcul. En outre, une légère modification de programme a rendu possible le raffinement du coefficient de remise à l'échelle absolue des facteurs de structure expérimentaux, individuellement pour les différentes valeurs de l'indice h (0, 1, 2, 3 ou 4). En effet, pour des cristaux en forme de longues et fines aiguilles, seuls se présentent dans de bonnes conditions expérimentales les films obtenus par rotation autour de la direction d'allongement (ici axe a). La remise à l'échelle commune entre les différents

ordres suivant cette direction se révèle insuffisante dès que l'on cherche à obtenir une précision poussée sur les coordonnées atomiques et les facteurs de température. Cette mesure ne s'est pas avérée superflue puisque, au cinquième cycle de raffinement, le coefficient K de remise à l'échelle absolue des F_o initiaux diffèrent sensiblement entre eux :

	$0kl$	$1kl$	$2kl$	$3kl$	$4kl$
K	1,006	1,105	1,076	0,955	0,993

Le Tableau 1 donne les valeurs expérimentales et calculées des facteurs de structure après cinq cycles effectués dans ces conditions. La moyenne quadratique de l'erreur sur l'observation est: $\sigma(F_o) = 1,6e$. On en déduit l'erreur moyenne sur les positions atomiques au moyen des formules de Booth :

	Carbone	Azote	Oxygène
$\sigma(r)$	0,007 \AA	0,006 \AA	0,005 \AA

Nous prenons comme borne supérieure de l'erreur sur ces positions la valeur de $0,02 \text{ \AA}$.

Le Tableau 2 donne les coordonnées définitives des atomes pour lesquels, par convention, le numérotage suivant a été adopté :

Tableau 1. Valeurs calculées et expérimentales des facteurs de structure

<i>h k l</i>	<i>F_c</i>	<i>F_o</i>	<i>h k l</i>	<i>F_c</i>	<i>F_o</i>	<i>h k l</i>	<i>F_c</i>	<i>F_o</i>	<i>h k l</i>	<i>F_c</i>	<i>F_o</i>
0 0 2	20,3	15,1	0 3 22	12,7	12,7	0 7 17	6,1	7,5	0 13 1	5,0	6,1
4	57,7	55,6	23	14,0	17,4	21	3,8	4,8	3	9,8	9,3
6	7,8	4,4							4	6,1	7,4
8	15,1	11,4	0 4 0	42,9	47,5	0 8 0	14,2	13,5	5	6,9	6,1
10	37,3	32,7	1	7,8	7,3	1	17,4	17,2	6	2,4	5,1
12	26,8	25,8	2	29,1	30,6	2	17,3	16,8	7	4,1	5,0
14	5,0	3,7	3	4,3	4,0	3	8,3	10,3	8	9,1	9,6
16	14,9	13,9	4	37,6	34,3	4	4,4	6,0	12	11,6	11,2
18	5,0	6,8	5	9,7	12,1	5	11,0	9,7			
20	7,4	8,9	6	12,7	15,4	6	4,2	7,4	0 14 1	4,6	4,6
24	5,1	6,2	7	15,0	17,1	7	17,7	18,8	4	4,1	4,9
			8	22,2	20,5	8	6,5	6,4	6	4,2	4,7
			9	19,7	21,1	9	4,3	5,9	7	4,9	5,1
0 1 1	29,2	28,9	10	20,8	20,0	10	22,7	24,5			
2	71,3	70,8	11	2,7	4,3	11	10,9	12,0	0 15 2	2,8	2,7
3	4,3	2,1	12	22,9	22,8	13	7,9	8,0	3	3,4	3,0
4	62,3	61,0	13	3,6	4,7	14	7,9	8,1			
5	30,8	26,7	15	20,9	19,5	15	6,1	5,7	1 0 2	4,3	5,0
6	33,9	29,3	16	6,1	4,8	16	4,7	7,2	3	2,4	2,0
7	9,7	10,4	19	4,5	6,3	18	7,5	8,4	4	52,5	47,3
8	40,3	39,1	21	8,4	9,4	19	9,0	9,8	5	3,2	2,7
9	25,0	24,1	23	7,5	8,3	21	4,6	4,4	6	7,3	7,3
11	29,1	30,9	25	4,3	4,7	22	4,5	4,8	7	8,3	6,6
12	22,0	23,2							8	5,6	4,1
13	5,4	7,0	0 5 1	32,6	31,4	0 9 1	18,3	16,7	9	35,3	33,6
14	6,0	5,2	2	15,5	17,3	3	7,1	7,1	10	33,4	30,0
15	4,2	4,1	3	29,9	27,1	6	14,7	15,3	11	10,5	10,3
16	3,9	5,0	4	8,3	8,2	7	17,8	16,5	12	19,6	17,8
17	5,7	5,4	5	1,7	3,6	8	5,4	6,4	13	11,0	10,1
18	5,6	5,1	6	1,0	3,6	9	7,0	6,5	14	15,7	17,8
19	26,0	26,8	7	11,1	8,5	10	17,5	19,3	15	13,2	14,5
22	13,2	15,3	9	16,8	14,8	13	6,5	5,8	16	6,0	6,0
23	7,0	7,5	10	24,8	24,9	14	3,5	6,4	18	12,6	13,8
24	2,8	4,0	11	12,4	12,4	15	5,7	6,7	19	14,8	17,3
25	4,3	5,2	15	9,7	10,5	18	4,4	5,0	23	6,4	6,1
			17	5,0	6,7	19	4,1	4,1	24	3,9	4,0
0 2 0	133,3	139,9	21	3,8	4,8	20	10,0	9,4	25	4,6	5,8
1	14,3	14,9	22	10,8	12,1	21	3,6	3,8			
2	38,6	38,5							1 1 0	6,7	6,2
3	10,5	5,2	0 6 0	3,1	4,0	0 10 0	24,0	25,6	2	54,9	46,1
4	23,0	19,0	1	6,0	4,0	1	2,0	5,6	3	106,5	79,7
5	4,1	6,0	2	28,5	26,1	6	11,7	10,8	4	85,6	72,1
6	49,6	47,7	3	27,0	24,2	7	17,4	18,7	5	34,1	36,5
7	21,5	23,8	4	12,6	11,3	9	10,0	10,0	6	19,6	17,0
8	36,1	34,3	5	13,8	12,5	10	7,5	8,8	7	30,6	29,2
9	20,0	19,7	6	7,6	4,1	11	11,3	13,4	8	20,9	20,8
10	12,2	10,4	7	6,9	7,0	12	8,6	8,9	9	23,4	20,6
12	13,3	11,6	8	5,6	5,4	13	6,4	7,7	10	26,8	23,0
13	24,2	23,0	10	5,2	6,3	16	10,1	11,9	11	10,1	8,4
14	12,4	12,4	12	13,2	11,7	19	4,3	4,6	12	10,3	10,1
17	14,9	16,3	13	13,7	15,6	20	6,4	5,6	13	7,1	6,2
22	3,9	5,2	14	11,8	13,0				14	10,7	11,0
23	12,6	14,2	15	11,3	11,3	0 11 2	16,3	16,6	16	24,5	30,1
25	3,7	4,0	16	8,1	8,2	3	12,5	11,5	17	7,3	7,6
			17	8,9	8,8	4	5,1	8,4	19	10,8	12,4
			20	4,7	5,3	5	18,4	20,1	20	9,3	10,6
0 3 1	5,4	5,4	23	4,7	4,1	6	5,6	5,8	21	8,3	9,5
2	40,6	44,7							22	6,7	7,5
3	18,0	19,2	0 7 1	12,1	13,1	11	9,1	10,7	23	5,2	5,5
4	20,4	21,7	2	18,1	17,2	12	15,0	13,8	26	2,8	2,5
5	25,3	23,6	3	5,7	4,7	14	4,8	4,6			
6	37,1	33,0	5	4,8	4,1	18	3,2	3,2			
7	30,8	24,9	6	11,9	11,8				0 12 0	5,9	7,0
9	27,7	27,0	7	31,3	25,8	3	13,0	15,1	3	13,0	15,1
10	7,3	5,0	8	8,6	9,2	5	5,3	5,8	5	5,3	5,8
11	10,5	9,8	9	11,2	8,5	7	6,3	7,9	7	6,3	7,9
12	3,6	4,8	10	17,1	16,2	11	6,2	5,8	11	6,2	5,8
13	30,9	31,2	11	8,8	10,1	12	4,8	4,3	12	4,8	4,3
14	4,8	5,1	12	4,5	6,0	13	9,1	9,7	13	9,1	9,7
16	11,8	15,7	13	8,3	8,1	15	3,2	3,3	15	3,2	3,3
17	11,1	12,7	15	10,7	11,9	16	5,9	4,4	16	5,9	4,4
19	18,1	19,7									
									1 2 0	10,7	12,3
									1	39,8	36,3
									2	54,5	46,2
									3	91,0	82,2
									4	83,2	75,4
									5	27,6	26,9
									6	9,7	12,3
									7	36,2	35,4
									8	26,1	25,5

Tableau 1 (cont.)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c</i>	<i>F_o</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c</i>	<i>F_o</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c</i>	<i>F_o</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c</i>	<i>F_o</i>		
3	7	2	20,4	21,7	4	0	4	6,0	5,2	4	3	12	5,8	6,6	4	6	11	7,0	7,3		
		3	16,8	15,5			5	3,1	3,1			14	2,6	2,9			12	2,9	3,4		
		4	11,2	11,2			6	10,9	7,5			16	2,8	3,2			13	7,2	5,2		
		5	8,2	7,1			7	5,8	4,1			17	4,4	3,9			14	11,6	9,4		
		6	13,9	13,6			9	8,6	7,7			19	2,8	1,7			15	5,4	8,8		
		7	7,9	6,9			10	2,8	4,5								17	5,5	3,5		
		8	13,0	11,7			11	5,7	4,6	4	4	0	9,5	8,5							
		9	4,4	5,0			13	2,2	3,3			1	3,3	3,5	4	7	1	3,9	4,3		
		10	3,9	4,8			15	7,6	6,9			2	15,1	16,0			2	3,5	3,5		
		11	5,7	4,2			17	2,3	3,9			3	3,6	3,8			5	7,3	5,7		
		14	6,2	5,7			18	3,4	2,5			4	5,0	5,0			6	5,9	5,4		
							19	4,1	3,2			5	13,1	11,9			8	2,8	3,9		
3	8	0	6,2	7,6								6	7,1	7,9			9	4,1	4,3		
		1	12,4	11,4		4	1	0	1,9	3,8		7	11,0	9,0			10	7,9	7,8		
		3	5,5	6,7			1	5,4	6,3			8	13,0	12,8			11	4,7	3,9		
		4	5,0	4,6			2	7,3	6,0			9	9,7	10,7			12	4,5	4,8		
		5	8,3	8,1			3	5,1	4,7			10	9,6	9,2			14	4,9	4,7		
		6	12,3	11,5			4	11,6	10,9			11	3,7	3,5			15	6,3	4,9		
		13	6,4	6,5			5	8,9	7,0			12	2,0	2,0							
							6	6,4	4,0			14	5,5	4,8			4	8	0	4,1	5,5
3	9	1	6,1	6,1			8	9,7	9,5			15	4,8	4,1			1	3,3	3,2		
		2	7,7	7,7			9	8,7	7,5			16	2,7	2,7			3	4,1	4,2		
		4	6,0	6,4			10	5,1	4,5			17	3,9	2,8			4	7,7	7,7		
		7	5,7	6,5			11	5,7	5,7			18	4,3	2,7			5	9,6	9,5		
							12	7,1	6,4								7	3,7	4,3		
							16	5,1	4,9			4	5	0	5,8	7,1	9	2,8	2,9		
							17	5,2	4,6			1	8,5	7,0			10	2,7	2,7		
												2	20,4	19,4			11	4,3	4,0		
												4	5,3	5,5			12	2,2	2,4		
							4	2	0	5,7	7,4	5	5,0	5,5			14	5,3	3,6		
							2	6,6	7,8			6	6,0	5,7							
							3	2,1	3,7			7	8,1	7,6			4	9	0	3,8	4,3
							4	7,3	5,4			8	9,5	8,9			2	4,6	5,5		
							5	16,0	11,2			9	4,0	4,5			3	4,0	2,6		
							6	5,1	4,5			10	3,9	3,1			5	7,6	7,6		
							7	18,5	15,9			11	4,2	5,0			6	3,6	2,8		
							8	9,2	8,7			12	8,7	7,3			7	5,0	4,2		
							9	4,1	3,8			13	6,2	7,4			8	3,3	3,0		
							11	3,9	3,7			14	6,8	7,1			9	2,9	3,3		
							13	4,0	4,5			15	2,8	3,1			10	3,7	3,5		
							14	3,8	3,9			17	2,2	2,1			12	2,9	2,5		
							18	3,9	3,0			18	6,8	4,2							
							19	2,6	2,6								4	10	0	2,1	2,6
												4	6	0	1,7	0,9	1	1,4	3,0		
												1	8,6	8,1			2	3,1	3,3		
												2	15,3	15,9			4	4,2	4,0		
												3	5,3	6,3			6	3,1	2,6		
												4	4,6	4,3			9	3,2	1,9		
												5	5,6	4,9							
												6	4,8	4,2			4	11	0	3,5	2,6
												7	6,4	7,5			1	4,2	3,6		
												9	5,4	6,4			2	2,7	2,5		
												10	5,6	5,7			3	4,8	3,2		

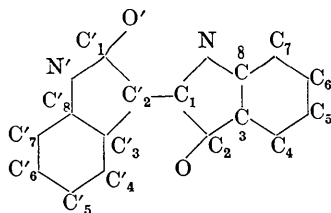


Tableau 2. Coordonnées définitives des atomes

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C ₁	0,5349	-0,0359	0,1699
C ₂	0,5560	0,0625	0,2167
C ₃	0,7782	0,0322	0,2637
C ₄	0,8820	0,0890	0,3166
C ₅	1,0985	0,0357	0,3522

Tableau 2 (cont.)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C ₆	1,1970	-0,0723	0,3359
C ₇	1,0842	-0,1315	0,2828
C ₈	0,8671	-0,0746	0,2473
N	0,7304	-0,1155	0,1920
O	0,4275	0,1498	0,2126
C ₁ '	0,4170	-0,1507	0,0756
C ₂ '	0,3869	-0,0500	0,1169
C ₃ '	0,1634	0,0193	0,0840
C ₄ '	0,0439	0,1245	0,0976
C ₅ '	-0,1654	0,1632	0,0541
C ₆ '	-0,2403	0,1002	-0,0008
C ₇ '	-0,1198	-0,0052	-0,0139
C ₈ '	0,0780	-0,0410	0,0288
N'	0,2270	-0,1423	0,0252
O'	0,5791	-0,2316	0,0858

Les résultats apportés par cette étude peuvent se grouper sous différentes rubriques que nous allons successivement aborder.

1. Agitation thermique des atomes

La programmation NY XR2 prévoit, lors de chaque cycle de raffinement, le calcul du coefficient de température de chaque atome supposé isotrope. Le coefficient initial, identique pour tous les atomes et déterminé par la méthode de Wilson, était égal à $3,4 \text{ \AA}^2$. Bien que la convergence complète n'ait pas été obtenue à la cinquième itération, il a été possible d'extrapoler la valeur asymptotique limite sur les courbes de variation du coefficient de température de chaque atome en fonction des cycles. Ce sont ces valeurs qui sont données par la Fig. 3. On remarque que l'agitation thermique croît lorsque, partant de la liaison médiane éthylénique, on se déplace vers les extrémités des deux noyaux benzéniques. Par ailleurs, l'atome d'oxy-

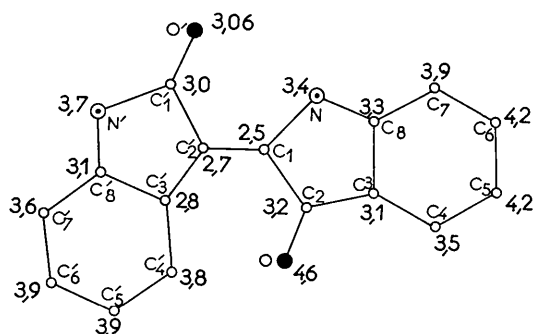


Fig. 3. Coefficients d'agitation thermique des atomes supposés isotropes (\AA^2).

gène O a un coefficient de température particulièrement élevé.

2. Configuration de la molécule

Nous avons cherché à voir dans quelle mesure était valable l'hypothèse de planéité moléculaire admise par la stéréochimie. Le plan des atomes de carbone appartenant à chaque demi-molécule prise isolément a été calculé par la méthode des moindres carrés. Dans l'espace métrique ayant pour système de référence les axes cristallographiques, les deux équations

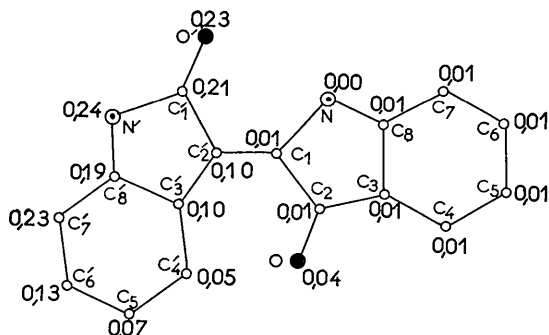


Fig. 4. Distances des atomes à P_1 , plan de la demi-molécule de droite (\AA).

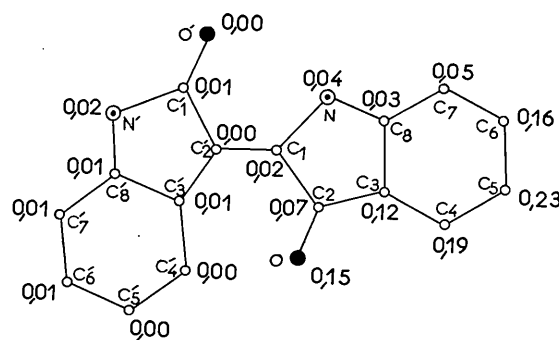


Fig. 5. Distances des atomes à P_2 , plan de la demi-molécule de gauche.

sont les suivantes:

$$(P_1) \quad X + 0,583 Y - 0,841 Z + 0,691 = 0,$$

$$(P_2) \quad X + 0,640 Y - 0,759 Z + 0,380 = 0.$$

L'angle dièdre compris entre ces plans est de 4° . La Fig. 4 fournit les distances de tous les atomes à (P_1), plan de la demi-molécule de droite et la Fig. 5 les distances de ces mêmes atomes à (P_2), plan de la demi-molécule de gauche. On peut noter que les distances des atomes au plan qu'ils ont servi à définir sont au plus égales à $0,017 \text{ \AA}$. Ceci prouve que $0,02 \text{ \AA}$ est bien une valeur maximale pour l'erreur sur les positions atomiques. Une exception se présente avec l'atome d'oxygène O pour lequel une forte agitation thermique a été signalée: il s'écarte légèrement du plan (P_1) de la demi-molécule qui lui est liée.

3. Distances interatomiques intramoléculaires

Sur la Fig. 6 ont été groupés les angles de valence et

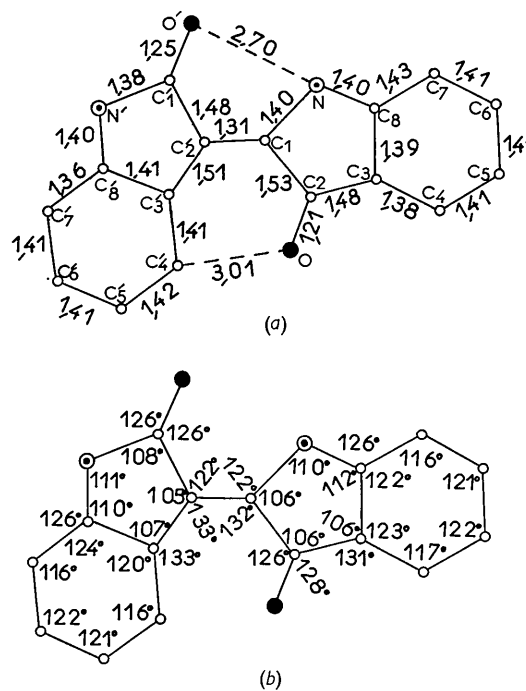


Fig. 6. (a) Distances interatomiques (\AA) et (b) angles de valence.

les distances interatomiques de la molécule d'indirubine.

Dans le noyau benzénique, les longueurs des liaisons s'écartent peu de 1,39–1,40 Å, valeur généralement admise pour une liaison benzénique.

Les remarques les plus significatives sont à faire pour les cycles pentagonaux. En premier lieu, les distances entre les atomes de carbone qui, d'après la formule classique devraient être égales à 1,54 Å sont inférieures à cette valeur, principalement C_2-C_3 et $C'_1-C'_2$. En second lieu, les distances comprises entre l'atome d'azote et les deux atomes de carbone adjacents sont toutes nettement inférieures à 1,47 Å, valeur théorique de liaison simple et sont pratiquement égales entre elles. Parallèlement à ces faits, on observe l'allongement de la liaison cétonique C'_1-O' . Ceci met en évidence le transfert d'électrons qui s'opère des groupes imine—donneurs—vers les atomes d'oxygène cétonique—accepteurs—. Cette résonance devient particulièrement forte lorsque ces groupements actifs sont situés en ortho l'un de l'autre. Cependant, des transferts plus complexes ne sont pas exclus qui mettraient en jeu des chaînes carbonées intermédiaires soit dans un même cycle pentagonal, soit d'un cycle pentagonal à l'autre.

La tendance à se charger négativement manifestée par les atomes d'oxygène favorise leur participation aux liaisons hydrogène qui vont être envisagées maintenant.

Les liaisons hydrogène intervenant à l'intérieur de la molécule sont de deux espèces différentes: elles s'établissent entre un atome d'oxygène cétonique, d'une part et, d'autre part, soit un groupe CH benzénique, soit un groupe imine. Bien que cela puisse paraître surprenant, il est impossible d'interpréter autrement que par formation d'une liaison hydrogène longue la courte distance $O \cdots HC'_4$ (3,01 Å). Par ailleurs, la distance $NH \cdots O'$, égale à 2,70 Å, est caractéristique d'un pont hydrogène. Ces deux liaisons ont pour effet de renforcer la stabilité de la forme moléculaire 'trans'. L'existence de l'isomère 'cis' que laisse prévoir la liaison éthylénique médiane est donc hautement improbable.

4. Liaisons hydrogène intermoléculaires et édification du cristal

La Fig. 7 met en évidence le système de liaisons hydrogène intermoléculaires qui s'établissent autour des axes binaires hélicoïdaux parallèles à l'axe cristallographique *a* entre groupes imine et atomes d'oxygène cétonique. La distance qui sépare ces atomes est de 2,84 Å. La cohésion entre les chaînes de molécules ainsi formées est uniquement assurée par les forces de Van der Waals et l'on comprend pourquoi les cristaux d'indirubine affectent la forme de fines et longues aiguilles développées parallèlement à l'axe *a* de la maille.

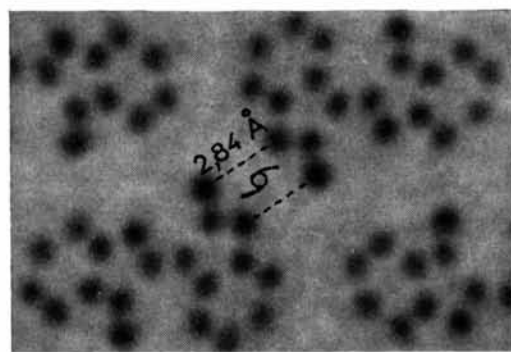
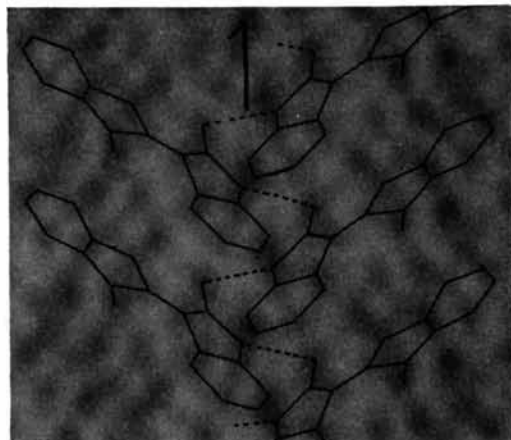


Fig. 7. Liaisons hydrogène intermoléculaires.

Nous réservons pour une publication ultérieure la comparaison détaillée des trois isomères que constituent l'indigo, l'isindigo et l'indirubine.

Le Docteur S. J. Holt (Courtauld Institute of Biochemistry, The Middlesex Hospital, Londres) a mis aimablement à notre disposition des échantillons d'indirubine et de son dérivé bromé. Nous le remercions ici très vivement.

Ce travail a été poursuivi au laboratoire de Chimie Cristallographique dirigé par Melle. C. Stora à qui nous exprimons toute notre gratitude. Les calculs quantitatifs de facteurs de structure ont été effectués par Mme. Jacqueline Maire au Centre de Calculs de l'Institut Henri Poincaré.

Références

- ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **78**, 275.
 ELLER-PANDRAUD, H. VON (1955). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1433.
 ELLER-PANDRAUD, H. VON (1960). *Acta Cryst.* **13**, 936.
 ELLER-PANDRAUD, H. VON (1958). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 712.