

tion to assume that the indium atoms have an eightfold coordination.

Shannon (1967) reported the synthesis of the rare earth indates  $\text{REInO}_3$  with the perovskite-like structure; the synthesis was done at 65 kbar and  $1000^\circ\text{C}$ .  $\text{InCrO}_3$  was synthesized under the same conditions of pressure and temperature. Therefore, the indium atoms can occupy the *A* or the *B* sites in the perovskite-like compounds. Indium sesquioxide has been reported to crystallize with two structures: at atmospheric pressure it crystallizes with the *C* phase of the rare-earth sesquioxides whereas at high pressure it crystallizes with the corundum structure (Christensen, Broch, Heidenstam & Nilson, 1967; Prewitt, Shannon, Rogers & Sleight, 1969). It can be speculated that at higher pressures  $\text{In}_2\text{O}_3$  could crystallize with a perovskite-like structure. Recently one of us has observed the transformation corundum  $\rightarrow$  perovskite in  $\text{InGaO}_3$  under pressure (Marezio, 1969). This compound can crystallize with four different phases by varying the pressure at which the synthesis is carried out. The data of this polymorphism are summarized in the following table:

	$\text{In}^{\text{vi}}\text{Ga}^{\text{iv}}\text{O}_2^{\text{iii}}\text{O}^{\text{iv}}$	$\rightarrow$	$\text{In}^{\text{vi}}\text{Ga}^{\text{v}}\text{O}^{\text{iii}}\text{O}_2^{\text{iv}}$	$\rightarrow$	$\text{In}^{\text{vi}}\text{Ga}^{\text{vi}}\text{O}_3^{\text{iv}}$	$\rightarrow$	$\text{In}^{\text{viii}}\text{Ga}^{\text{vi}}\text{O}^{\text{iv}}\text{O}_2$
Structure	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$		*		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\text{GdFeO}_3$
Symmetry	Monoclinic		Hexagonal		Trigonal		Orthorhombic

\* Shannon & Prewitt (1968).

The authors would like to thank Dr A. Santoro for helpful discussion, Mrs R. C. Fulton for her assistance in programming and Mr E. M. Kelly for his assistance in crystal growth.

#### References

BERTAUT, E. F. & FORRAT, F. (1956). *J. Phys. Radium*, **17**, 129.

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). ORNL Report TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHRISTENSEN, A. N., BROCH, N. C., HEIDENSTAM, O. V. & NILSSON, A. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 1046.
- COPPENS, D. T. & EIBSCHÜTZ, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 524.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
- EIBSCHÜTZ, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 337.
- GELLER, S. (1956). *J. Chem. Phys.* **24**, 1236.
- MAREZIO, M. (1969). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* p. 29.
- MAREZIO, M., REMEIK, J. P. & DERNIER, P. D. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1337.
- MAREZIO, M., REMEIK, J. P. & DERNIER, P. D. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 300.
- MUELLER, M. H., HEATON, L. & MILLER, R. T. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 828.
- PREWITT, C. T. (1966a). Unpublished computer program for crystallographic least-squares refinement.
- PREWITT, C. T. (1966b). Unpublished computer program for absorption correction.
- PREWITT, C. T., SHANNON, R. D., ROGERS, D. B. & SLEIGHT, A. W. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, (9), 1985.

- REMEIK, J. P. & KOMETANI, T. Y. (1968). *Mater. Res. Bull.* **3**, 895.
- SHANNON, R. D. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1474.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1968). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 1389.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139.

*Acta Cryst.* (1970). **B26**, 2022

## Die Kristallstruktur von Amyrolin – Seselin ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ )

VON KATSUO KATO

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, Deutschland

(Eingegangen am 24. September 1969 und wiedereingereicht am 16. Januar 1970)

Amyrolin ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ), identical with seselin, crystallizes in the space group  $P2_1/c$  with unit-cell dimensions  $a=8.428$ ,  $b=11.112$ ,  $c=12.328$  Å and  $\beta=103.14^\circ$ ;  $Z=4$ . The structure was derived mainly by consideration of Patterson maps and molecular packing. The direct method was also applied. The least-squares refinement including hydrogen atoms led to the final value of  $R$  0.061 based on 1617 counter data.

#### Einführung

Soden & Rojahn (1900) isolierten Amyrolin aus ver-seiftem west-indischem Sandelholzöl. Nach ihren An-

gaben schmilzt es bei  $117^\circ\text{C}$ , hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , enthält keine Methoxygruppe und scheint ein der aromatischen Reihe angehöriger lak-tonartiger Körper zu sein.

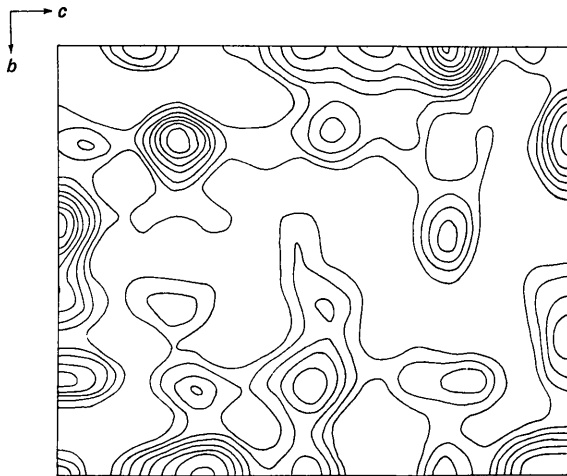


Fig. 1. Nullpunkt-eliminierte Patterson-Projektion. Ein Viertel der Zelle ist gezeichnet.

Rose (1918, 1920) untersuchte Amyrolin morphologisch und kristalloptisch. Es kristallisiert monoklin mit folgendem Achsenverhältnis und Klinowinkel:  $a:b:c=0,7583:1:1,1106$ ,  $\beta=76^\circ55'$ . Optisch ist der Kristall negativ mit  $\alpha=1,46447(21,8^\circ\text{C})$ ,  $\beta=1,74798(21,7^\circ\text{C})$ ,  $\gamma=1,94579(21,8^\circ\text{C})$  und  $2V=68^\circ1,1'$  (berechnet  $67^\circ58'$ ) jeweils für Natriumlicht. Die optische Achsenebene liegt parallel (010), die spitze Bisektrix ( $X$ ) bildet mit der Normalen auf (100) einen Winkel von  $34^\circ42,5'$  (Natriumlicht). Die von Rose beobachtete hohe Doppelbrechung gab den Anlass zu vorliegender Strukturbestimmung.

Da am Beginn der Strukturbestimmung die Strukturformel unbekannt war, wurden zuerst von Grütz-macher & Holst (1968) und dann von Gerhardt (1969) weitere chemische Untersuchungen vorgenommen. Die Ergebnisse sollen jedoch im Abschnitt zur Strukturbestimmung erwähnt werden, weil die obigen Untersuchungen mit der Kristallstrukturbestimmung gleichzeitig verliefen.

### Experimentelles

Die für die röntgenographischen Untersuchungen verwendeten Kristalle stammen aus dem Arbeitsmaterial von Rose. Aus den systematischen Auslöschungen der Reflexe folgt eindeutig die Raumgruppe  $P2_1/c$ . Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden mit einer von Buerger (1937) beschriebenen Weissenberg-Kamera die nullten Schichten um die  $a$ - und  $b$ -Achse aufgenommen. Aus insgesamt 48  $\text{Cu } K\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ - und  $\alpha$ -Reflexen ergaben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate die unten angeführten Werte. Dabei wurde vorausgesetzt, dass zwischen dem  $\theta$ -Winkel und dem Fehler eines  $d$ -Wertes folgende Beziehung gilt:  $\Delta d/d \propto \cos^2 \theta$ .

$$\begin{array}{ll} a = 8,4281 \pm 0,0009 \text{ \AA} & Z = 4(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3) \\ b = 11,1119 \pm 0,0004 & V = 1124 \text{ \AA}^3 \\ c = 12,3279 \pm 0,0006 & D_x = 1,348 \text{ g.cm}^{-3} \\ \beta = 103,14 \pm 0,01^\circ & \mu = 7,86 \text{ cm}^{-1} (\text{Cu } K\alpha). \end{array}$$

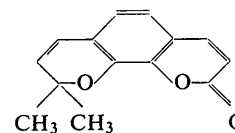
Die Beugungsintensitäten wurden unter Verwendung von  $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung zuerst mittels integrierter Weissenberg-Aufnahmen photometrisch und dann mit Hilfe eines Einkristall-Diffraktometers gesammelt. Das Filmverfahren lieferte einschliesslich der geschätzten Werte ca. 2000 unabhängige Intensitäten. Die Vermessung mit dem Einkristall-Diffraktometer und die notwendigen Korrekturen wurden von Dr Eck und Dr Riechert durchgeführt. Dabei wurde ein idiomorpher Kristall von ca. 0,5 mm Durchmesser verwendet und auf die Absorptionskorrektur verzichtet. Die 1617 unabhängigen Diffraktometerdaten dienen zur Strukturverfeinerung im letzten Stadium.

### Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die optischen Daten von Amyrolin legen zum grössten Teil ebene Moleküle nahe, die im Kristall parallel (101) angeordnet sind. Diese Vermutung stand mit der o. a. Annahme von Soden & Rojahn im Einklang und wurde ausserdem aufgrund des hervorragend starken 202-Reflexes für überzeugend gehalten. Daher wurde eine Patterson-Projektion in  $a$ -Richtung in der Hoffnung berechnet, dass eventuell aromatische Sechseringe gefunden werden können.

Die nullpunkt-eliminierte Patterson-Projektion (Fig. 1) zeigt deutlich das Bild mehrerer parallel liegender Sechseringe im Kristall, deren eine Seite parallel (010) liegt. Die Abstände zwischen den Maxima weisen darauf hin, dass die Ringe parallel (101) liegen. Anschliessend wurde versucht, die Patterson-Projektion mit Hilfe der Buergerschen Minimum-Funktion zu entfalten, wobei eine sechseckige Figur als Suchbild diente. Dieser sowohl bei normaler als auch bei zugespitzter Projektion durchgeführte Versuch war jedoch erfolglos, weil die starke Überlagerung der Maxima, die das sofortige Erkennen des Sechsecks ermöglicht, sich hierbei sehr ungünstig auswirkte.

Das Fehlen guter Spaltbarkeit (Rose, 1918) deutet auf ausserhalb der Ebene der Ringe liegende Nebenkette. Das von Grütz-macher aufgenommene kernmagnetische Resonanzspektrum des Amyrolins zeigte, dass das Molekül sechs olefinische und sechs paraffinische Wasserstoffatome enthält, von denen die letzteren chemisch gleiche Umgebung haben müssen. Grütz-macher & Holst schlugen unter anderen die folgende Strukturformel als eine der möglichen vor:



Es wurde daher mit Hilfe einer in  $b$ -Richtung projizierten Patterson-Funktion versucht, die Kristallstruktur von dem Kohlenstoffatom einer Methylgruppe her zu sehen. Obwohl sich dies als unmöglich erwies, konnte aus dieser Projektion festgestellt werden, dass sich die Moleküle nicht nur parallel (101), sondern in den

Ebenen  $x+z = m \pmod{\frac{1}{2}}$  befinden. Wegen der Symmetrie der Raumgruppe  $P2_1/c$  muss  $m=0$  oder  $m=\frac{1}{4}$  sein (Nullpunkt auf dem Symmetriezentrum).

Der Entfaltungsversuch der ersten Patterson-Projektion mit dem aufgrund der wahrscheinlichen Strukturformel ergänzten Suchbild war vergeblich. Da auch die dreidimensionale Patterson-Funktion kein besseres Ergebnis erwarten liess, wurde unter Ausnutzung der bisherigen Kenntnisse die Molekülpackungsmethode von Williams (1965, 1966) verwendet. Das Verfeinerungsverfahren der starren Atomgruppen nach Sche-

ringer (1963) diente zur Überprüfung und Verbesserung der Packungsvorschläge. Da es sich jedoch als schwierig erwies, die beiden Methylgruppen gegenstossfrei zu packen, wurde beschlossen, das direkte Vorzeichenbestimmungsverfahren nach Karle & Karle (1966) heranzuziehen, obwohl nicht alle möglich erscheinenden Packungsvorschläge durchprobiert worden waren.

Das Vorzeichen von Reflex 404 erwies sich nach der  $\Sigma_1$ -Methode als positiv. Die  $\Sigma_2$ -Methode ergab unter Erhaltung relativ hoher Wahrscheinlichkeitswerte zwei Vorzeichensätze. Da in den beiden Sätzen dem Reflex

Tabelle 1. Atomparameter des Amyrolins

Die Parameter der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome sind mit  $10^4$ , die der Wasserstoffatome bis auf den Koeffizienten des isotropen Temperaturfaktors mit  $10^3$  multipliziert. Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle des zugehörigen Parameterwertes. Die  $\beta$ 's sind auf den folgenden Ausdruck bezogen:

$$\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})].$$

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}/B$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
O(1)	-3286 (3)	866 (2)	5645 (2)	139 (5)	65 (3)	56 (2)	-4 (3)	49 (3)	3(2)
O(2)	-4314 (4)	-269 (3)	6785 (2)	221 (6)	110 (4)	84 (3)	-16 (4)	75 (3)	26 (3)
O(3)	-658 (3)	3160 (2)	3320 (2)	137 (5)	64 (3)	66 (2)	15 (3)	48 (3)	20 (2)
C(1)	-4142 (5)	747 (5)	6478 (3)	109 (7)	120 (6)	49 (3)	-4 (5)	32 (4)	7 (3)
C(2)	-4712 (5)	1839 (5)	6891 (3)	113 (6)	123 (6)	59 (3)	19 (5)	41 (4)	-1 (4)
C(3)	-4412 (5)	2905 (5)	6508 (3)	107 (6)	111 (5)	62 (3)	27 (5)	30 (4)	-19 (4)
C(4)	-3483 (4)	3026 (4)	5662 (3)	99 (6)	75 (4)	55 (3)	13 (4)	19 (3)	-7 (3)
C(5)	-2947 (4)	1975 (4)	5256 (3)	94 (6)	63 (4)	47 (3)	-1 (4)	20 (3)	1 (3)
C(6)	-1992 (4)	1971 (3)	4460 (3)	95 (6)	57 (4)	45 (3)	3 (4)	22 (3)	-1 (3)
C(7)	-1576 (4)	3088 (4)	4104 (3)	106 (6)	66 (4)	52 (3)	11 (4)	22 (3)	5 (3)
C(8)	-2109 (5)	4163 (4)	4480 (4)	153 (4)	56 (4)	85 (4)	12 (5)	34 (5)	6 (3)
C(9)	-3053 (5)	4118 (4)	5249 (4)	159 (8)	67 (5)	82 (4)	24 (5)	39 (5)	-10 (3)
C(10)	-1457 (5)	886 (4)	3973 (3)	133 (7)	52 (4)	52 (3)	-7 (4)	36 (4)	-6 (3)
C(11)	-310 (5)	999 (4)	3401 (3)	134 (7)	63 (4)	55 (3)	-5 (4)	35 (4)	-6 (3)
C(12)	495 (4)	2181 (3)	3308 (3)	105 (6)	66 (4)	48 (3)	1 (4)	26 (3)	3 (3)
C(13)	981 (6)	2315 (5)	2199 (4)	144 (8)	107 (6)	57 (3)	-4 (6)	48 (4)	12 (4)
C(14)	1963 (5)	2352 (5)	4282 (4)	119 (7)	102 (5)	58 (3)	-3 (5)	6 (4)	-11 (3)
H(1)	-531 (4)	172 (3)	746 (3)	2,0 (9)					
H(2)	-479 (5)	355 (4)	684 (3)	3,8 (12)					
H(3)	-163 (5)	491 (4)	413 (4)	4,7 (12)					
H(4)	-353 (6)	488 (5)	559 (4)	8,4 (17)					
H(5)	-199 (4)	8 (4)	402 (3)	2,6 (10)					
H(6)	22 (4)	31 (3)	305 (3)	1,5 (8)					
H(7)	184 (5)	172 (4)	212 (3)	2,4 (10)					
H(8)	133 (5)	310 (4)	216 (3)	1,8 (10)					
H(9)	7 (4)	223 (3)	160 (3)	0,8 (8)					
H(10)	263 (5)	308 (4)	424 (3)	3,0 (11)					
H(11)	287 (4)	180 (3)	434 (3)	1,8 (9)					
H(12)	171 (4)	234 (3)	501 (3)	2,1 (9)					

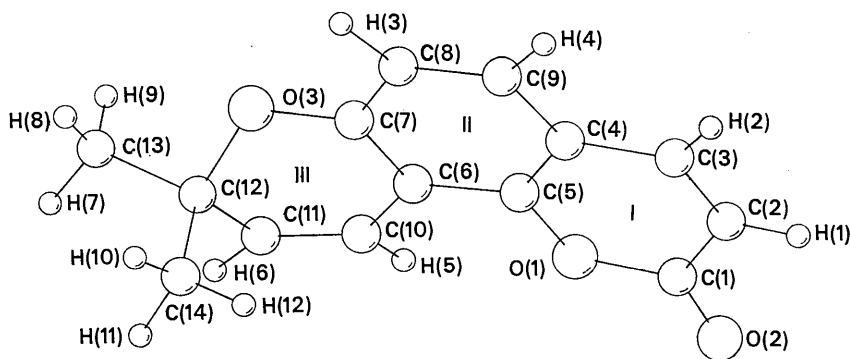


Fig. 2. Struktur des Amyrolin-Moleküls im Kristall.

202 ein negatives Vorzeichen zugewiesen wurde, gilt eindeutig  $m = \frac{1}{2}$ . Die berechneten Fourier-diagramme sahen sehr ähnlich aus, weil die Sätze überwiegend aus Strukturinvarianten bestanden. Trotz vieler Nebenmaxima wurde daraus die Lage der zum Ring gehörigen Atome entnommen.

Während der Auswertung einer zweiten Fourier-synthese wurde von Gerhardt die Identität von Amyrolin mit Seselin festgestellt. Die Strukturformel des letzteren war bereits bekannt. Die richtige Strukturformel hatte sich zwar unter den Vorschlägen von Grützmacher und Holst befunden, wurde jedoch noch nicht bei allen Lagen- und Orientierungsmöglichkeiten ausprobiert. Da die Lage und Orientierung des Ringteils schon bekannt waren, kamen nur zwei mögliche Packungsvorschläge in Frage. Daher wurden die Molekülpackungsmethode und das Verfeinerungsverfahren der starren Atomgruppen wieder herangezogen. Aus dem einen Vorschlag ergab sich ein  $R$  Faktor von 0,30 und aus dem anderen 0,40, wobei nur 80 beobachtete Strukturamplituden mit niedrigen Indizes berücksichtigt wurden.

Die Struktur wurde dann nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des *ORFLS*-Programms von Busing, Martin & Levy (1962) verfeinert. Nachdem die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren auf einen  $R$  Faktor von 0,10 konvergiert hatte, wurde eine Differenzsynthese durchgeführt. Die Wasserstofflagen liessen sich hieraus ohne Schwierigkeiten finden. Für die Summation der Fourier-Reihe diente ein Programm von Kraeft (1966). Bei weiteren Verfeinerungen mit Wasserstoffatomen wurden die Temperaturfaktoren der letzteren als isotrop angenommen. Schliesslich ergaben sich die in Tabelle 1 angeführten Parameterwerte. Der  $R$  Faktor betrug 0,061. Die Atomstreufaktoren wurden aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen, die beobachteten Strukturamplituden wurden nach den sich aus der Statistik der Impulszählung ergebenden Standardabweichungen gewichtet. Tabelle 8 enthält die beobachteten und berechneten Strukturaktoren.

### Molekülstruktur

Das kernmagnetische Resonanzspektrum des in  $\text{CDCl}_3$  gelösten Amyrolins zeigte für die paraffinischen Wasserstoffatome ein einziges Maximum, dessen Intensität sechs Atomen entspricht. Demnach sind die beiden Methylgruppen ununterscheidbar. Im Kristall ist jedoch die eine axial und die andere äquatorial (Fig. 2). Die aus den verfeinerten Atomkoordinaten berechneten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt.\* Zur numerischen Rechnung diente das ORFFE-Programm von Busing, Martin & Levy (1964).

\* Als Gitterkonstanten wurden die mit dem Einkristall-Diffraktometer gemessenen Werte ( $a = 8,427$ ,  $b = 11,110$ ,  $c = 12,319$  Å und  $\beta = 103,10^\circ$ ) verwendet.

Tabelle 2. Bindungsabstände und ihre Standardabweichungen

O(1)—C(1)	1,388 Å	0,004 Å
O(1)—C(5)	1,376	0,004
O(2)—C(1)	1,210	0,005
O(3)—C(7)	1,369	0,004
O(3)—C(12)	1,461	0,004
C(1)—C(2)	1,439	0,006
C(2)—C(3)	1,320	0,006
C(3)—C(4)	1,443	0,005
C(4)—C(5)	1,386	0,005
C(4)—C(9)	1,394	0,005
C(5)—C(6)	1,403	0,004
C(6)—C(7)	1,388	0,005
C(6)—C(10)	1,462	0,005
C(7)—C(8)	1,392	0,005
C(8)—C(9)	1,369	0,006
C(10)—C(11)	1,324	0,005
C(11)—C(12)	1,495	0,005
C(12)—C(13)	1,519	0,005
C(12)—C(14)	1,527	0,005
C(2)—H(1)	0,96	0,04
C(3)—H(2)	0,92	0,04
C(8)—H(3)	1,06	0,05
C(9)—H(4)	1,06	0,05
C(10)—H(5)	1,01	0,04
C(11)—H(6)	1,03	0,03
C(13)—H(7)	1,00	0,04
C(13)—H(8)	0,93	0,04
C(13)—H(9)	0,94	0,03
C(14)—H(10)	1,00	0,04
C(14)—H(11)	0,97	0,04
C(14)—H(12)	0,97	0,04

Tabelle 3. Bindungswinkel und ihre Standardabweichungen

C(1)—O(1)—C(5)	121,7°	0,3°
C(7)—O(3)—C(12)	116,6	0,3
O(1)—C(1)—O(2)	116,0	0,4
O(1)—C(1)—C(2)	116,9	0,4
O(2)—C(1)—C(2)	127,1	0,4
C(1)—C(2)—C(3)	121,6	0,4
C(1)—C(2)—H(1)	115	2
C(3)—C(2)—H(1)	124	2
C(2)—C(3)—C(4)	121,3	0,4
C(2)—C(3)—H(2)	115	3
C(4)—C(3)—H(2)	123	3
C(3)—C(4)—C(5)	117,2	0,4
C(3)—C(4)—C(9)	124,9	0,4
C(5)—C(4)—C(9)	117,9	0,3
O(1)—C(5)—C(4)	121,3	0,3
O(1)—C(5)—C(6)	115,9	0,3
C(4)—C(5)—C(6)	122,8	0,4
C(5)—C(6)—C(7)	116,4	0,4
C(5)—C(6)—C(10)	124,7	0,4
C(7)—C(6)—C(10)	118,9	0,3
O(3)—C(7)—C(6)	119,9	0,3
O(3)—C(7)—C(8)	117,5	0,4
C(6)—C(7)—C(8)	122,6	0,3
C(7)—C(8)—C(9)	118,7	0,4
C(7)—C(8)—H(3)	111	2
C(9)—C(8)—H(3)	130	2
C(4)—C(9)—C(8)	121,6	0,4
C(4)—C(9)—H(4)	113	3
C(8)—C(9)—H(4)	125	3
C(6)—C(10)—C(11)	118,1	0,4
C(6)—C(10)—H(5)	121	2
C(11)—C(10)—H(5)	120	2
C(10)—C(11)—C(12)	121,5	0,4
C(10)—C(11)—H(6)	127	2

Table 3 (cont.)

C(12)-C(11)-H(6)	112	2
O(3)-C(12)-C(11)	109,8	0,3
C(11)-C(12)-C(13)	112,0	0,3
C(11)-C(12)-C(14)	110,5	0,3
C(13)-C(12)-C(14)	111,0	0,3
C(12)-C(13)-H(7)	112	2
C(12)-C(13)-H(8)	107	2
C(12)-C(13)-H(9)	111	2
H(7)-C(13)-H(8)	112	3
H(7)-C(13)-H(9)	110	3
H(8)-C(13)-H(9)	105	3
C(12)-C(14)-H(10)	115	2
C(12)-C(14)-H(11)	117	2
C(12)-C(14)-H(12)	115	2
H(10)-C(14)-H(11)	94	3
H(10)-C(14)-H(12)	108	3
H(11)-C(14)-H(12)	105	3

Um die Planarität der Bindungen um die einzelnen Ring-Kohlenstoffatome zu prüfen, wurde der Abstand zwischen dem zentralen Atom und der Ebene berechnet, die durch die drei an das Zentralatom gebundenen Atome definiert wird. Das Ergebnis zeigt, dass die Atome C(4), C(5), C(6), C(7) und C(11) eine signifikante Abweichung haben. Dem berechneten Diederwinkel nach liegen die Bindungen C(5)-O(1)-C(1)=O(2) nicht in einer Ebene.

Schliesslich wurde mit Hilfe eines von Chastain (1965) geschriebenen Rechenprogramms eine Durchschnittsebene des Moleküls nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate berechnet. Die Gleichung der Ebene und die Abweichung der einzelnen Atome von dieser Ebene sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4. Durchschnittsebene des Moleküls und Abweichungen (Å) einzelner Atome aus dieser Ebene.

Beim Aufstellen der Gleichung wurden die Atome in der linken Spalte berücksichtigt. Die Gleichung bezieht sich auf die monokline Basis.

$$5,7646X + 0,6017Y + 6,8177Z = 2,0601$$

O(1)	0,053	C(12)	-0,612
O(2)	-0,063	C(13)	-0,144
O(3)	-0,015	C(14)	-2,132
C(1)	-0,014	H(1)	-0,068
C(2)	-0,032	H(2)	-0,060
C(3)	-0,008	H(3)	-0,111
C(4)	0,026	H(4)	-0,010
C(5)	0,057	H(5)	0,462
C(6)	0,049	H(6)	-0,164
C(7)	-0,015		
C(8)	-0,029		
C(9)	-0,006		
C(10)	0,138		
C(11)	-0,140		

### Molekulare Packung

Die in Fig. 3 dargestellte Projektion der Struktur in **b**-Richtung zeigt deutlich, dass die Kristallstruktur des Amyrolins aus den parallel (101) angeordneten Schichten besteht, in denen die Moleküle flach liegen. Ferner

ist aus Fig. 4 zu erkennen, dass die Moleküle in einer Schicht ein pseudozentriertes rhombisches Ebenengitter bilden, in dem die zentralen Gitterpunkte durch umgekippte Moleküle besetzt sind. Demnach ist das Prinzip der molekularen Packung mit dem der kubisch dichtesten Kugelpackung identisch. Die Elementarzelle, die der kubisch-flächenzentrierten entspricht, lässt sich durch folgende Achsentransformation und nachträgliche Verschiebung des Nullpunktes auf den Mittelpunkt des Moleküls aufstellen:

$$a' = a, b' = b, c' = c - a.$$

Die Gitterkonstanten dieser Zelle sind  $a' = 8,428$ ,  $b' = 11,112$ ,  $c' = 16,448$  Å und  $\beta' = 133,06^\circ$ ; die Bezeichnung der vorliegenden Raumgruppe würde dann  $P2_1/n$  sein. Die Grösse des Klinowinkels  $\beta'$  wird offenbar hauptsächlich durch die axiale Methylgruppe bedingt, da die letztere in der Lücke zwischen Molekülen der benachbarten Schicht untergebracht werden muss. Der Abstand zwischen benachbarten Schichten beträgt 3,08 Å. Die sämtlichen Atomabstände zwischen einem

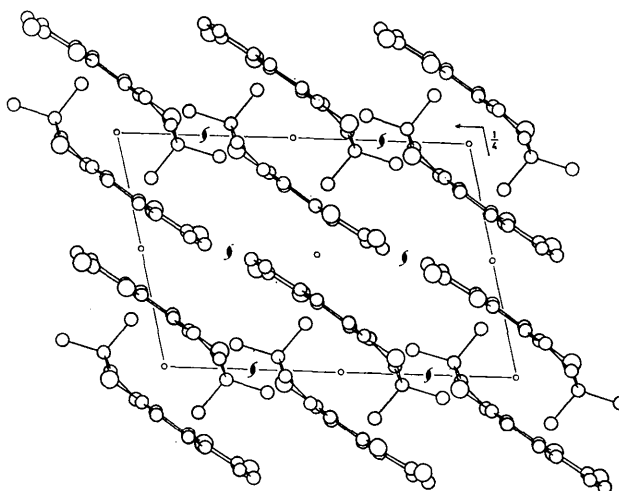
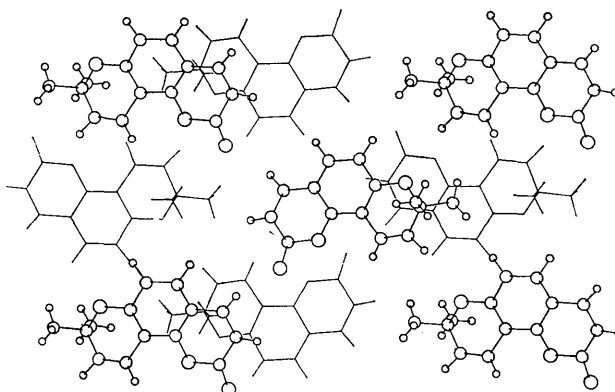
Fig. 3. Projektion der Kristallstruktur des Amyrolins in **b**-Richtung. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

Fig. 4. Projektion der Kristallstruktur des Amyrolins senkrecht auf (101).

Molekül und zwölf nächsten Nachbarn wurden berechnet und deren Häufigkeiten in Intervallen in Tabelle 5 zusammengestellt, wobei die Abstände grösser als 4,0 Å nicht berücksichtigt wurden. Ausserdem enthält Tabelle 6 die Häufigkeiten der Atomabstände unter 4,0 Å zwischen einem Molekül und seinen einzelnen Nachbarn.

Tabelle 5. Häufigkeiten der intermolekularen Atomabstände in Intervallen

	O-O	O-C	C-C	O-H	C-H	H-H
2,3-2,4 Å				2		2
2,4-2,5						
2,5-2,6						3
2,6-2,7				2		2
2,7-2,8				2		10
2,8-2,9					2	
2,9-3,0				4	6	6
3,0-3,1				4	4	3
3,1-3,2					4	6
3,2-3,3	2	2		2	8	6
3,3-3,4			2		14	
3,4-3,5				2	20	12
3,5-3,6	1			4	16	
3,6-3,7	2	5	5		10	7
3,7-3,8		13	13	2	14	10
3,8-3,9		10	10	2	26	8
3,9-4,0	2	8	8	8	14	6

Tabelle 6. Häufigkeit der intermolekularen Atomabstände (< 4,0 Å) zwischen einem Molekül und den nächsten Nachbarn

	Symmetriebeziehung			Häufigkeit
I	-1,0-x,	0,5+y,	1,5-z	7
II	-1,0-x,	-0,5+y,	1,5-z	7
III	-x,	0,5+y,	0,5-z	18
IV	-x,	-0,5+y,	0,5-z	18
V	-x,	1,0-y,	1,0-z	32
VI	-x,	-y,	1,0-z	56
VII	x,	0,5-y,	0,5+z	65
VIII	1,0+x,	0,5-y,	-0,5+z	14
IX	-1,0-x,	1,0-y,	1,0-z	18
X	-1,0-x,	-y,	1,0-z	22
XI	-1,0+x,	0,5-y,	0,5+z	14
XII	x,	0,5-y,	-0,5+z	65

Die in Tabelle 4 angeführte Durchschnittsebene des Moleküls bildet mit (101) einen Winkel von 4,81°.

Aus Tabelle 6 lässt sich erkennen, dass das Molekül mit den zur selben Schicht gehörenden Nachbarn (I, II, III und IV) relativ wenig Kontakt hat. Daher sind die intermolekularen Bindungen innerhalb einer Schicht auf keinen Fall stärker als zwischen den Schichten. Obwohl bei H(2)-O(2)I ein relativ kurzer Abstand 2,39 Å existiert, ist jedoch die Bildung einer Wasserstoffbrücke fraglich (Donohue, 1968). An Hand Fig. 4 lässt sich eher vermuten, dass die Moleküle in [010]-Richtung schwächer gebunden sind als in den anderen, weil in dieser Richtung die in [10 $\bar{1}$ ]-Richtung häufigen teilweisen Überlappungen der zu benachbarten Schichten gehörenden Moleküle fehlen. Diese Vermutung stimmt mit der Beobachtung von Rose (1918) überein,

Tabelle 7. Hauptrichtungen und mittlere Amplituden (Å) der anisotropen Wärmeschwingung der Atome

Die Hauptrichtungen sind mittels der Winkel  $\varphi$ ,  $\psi$  und  $\theta$  in Grad dargestellt, die sie mit den Achsen  $x$ ,  $y$  und  $z$  des wie folgt definierten kartesischen Koordinatensystems bilden:  $x \parallel [101]$ ,  $y \parallel [010]$ ,  $z \parallel [x, y]$ . Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle des zugehörigen Wertes.

	m. Amplitude	$\varphi$	$\psi$	$\theta$
O(1)	0,156 (4)	12 (4)	102 (4)	88 (2)
	0,203 (4)	102 (4)	168 (4)	90 (5)
	0,237 (4)	88 (2)	91 (5)	178 (2)
O(2)	0,168 (5)	27 (2)	117 (2)	92 (1)
	0,280 (5)	116 (2)	146 (6)	110 (11)
	0,298 (4)	83 (5)	72 (10)	160 (11)
O(3)	0,165 (4)	34 (7)	123 (6)	95 (4)
	0,191 (4)	121 (7)	133 (6)	121 (3)
	0,256 (4)	77 (2)	61 (3)	148 (3)
C(1)	0,161 (6)	8 (4)	96 (2)	85 (6)
	0,207 (6)	95 (6)	87 (4)	6 (5)
	0,275 (6)	84 (2)	7 (3)	92 (4)
C(2)	0,156 (6)	17 (4)	81 (2)	75 (4)
	0,223 (6)	106 (4)	82 (5)	18 (4)
	0,280 (7)	96 (3)	12 (4)	100 (5)
C(3)	0,152 (7)	30 (3)	66 (2)	72 (4)
	0,215 (6)	106 (5)	97 (4)	17 (4)
	0,281 (6)	115 (2)	25 (2)	90 (4)
C(4)	0,172 (6)	141 (7)	115 (5)	118 (10)
	0,198 (6)	114 (10)	103 (9)	28 (10)
	0,227 (6)	119 (6)	29 (6)	90 (9)
C(5)	0,172 (5)	19 (14)	95 (10)	72 (15)
	0,188 (5)	107 (15)	86 (25)	18 (15)
	0,199 (6)	84 (12)	6 (17)	92 (24)
C(6)	0,167 (5)	15 (13)	79 (12)	80 (12)
	0,187 (6)	104 (13)	54 (64)	40 (64)
	0,191 (6)	93 (20)	38 (63)	127 (65)
C(7)	0,181 (6)	143 (34)	110 (21)	120 (23)
	0,188 (6)	127 (33)	57 (16)	53 (23)
	0,214 (6)	86 (9)	39 (10)	129 (9)
C(8)	0,183 (7)	86 (6)	15 (6)	75 (5)
	0,225 (6)	31 (10)	101 (7)	61 (10)
	0,252 (6)	59 (10)	79 (5)	147 (9)
C(9)	0,172 (7)	53 (4)	40 (4)	78 (4)
	0,245 (6)	43 (21)	130 (4)	76 (44)
	0,251 (6)	71 (34)	90 (29)	161 (34)
C(10)	0,170 (6)	30 (25)	61 (24)	98 (7)
	0,181 (6)	60 (25)	147 (23)	79 (7)
	0,225 (6)	91 (5)	104 (6)	166 (6)
C(11)	0,179 (6)	16 (14)	75 (14)	95 (7)
	0,197 (6)	74 (14)	155 (11)	72 (9)
	0,226 (6)	90 (6)	109 (9)	161 (9)
C(12)	0,169 (6)	8 (7)	96 (7)	85 (8)
	0,197 (6)	91 (9)	63 (26)	27 (26)
	0,206 (6)	82 (7)	28 (25)	117 (26)
C(13)	0,160 (7)	11 (3)	101 (3)	90 (4)
	0,237 (6)	87 (4)	78 (12)	13 (12)
	0,263 (7)	79 (3)	17 (9)	103 (12)
C(14)	0,188 (6)	82 (8)	79 (5)	166 (7)
	0,220 (6)	160 (8)	106 (8)	101 (9)
	0,257 (7)	108 (8)	20 (7)	82 (4)

Tabelle 8. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren (x 10)

Table with columns for L, F, O, C, D and corresponding values for observed and calculated structure factors. The table is organized into multiple columns and rows, with some cells containing labels like 'M+K13' or 'M+K12'.

das andauernde Erschütterungen und Beanspruchungen beim Schließen ein Zerfallen in Tafelchen parallel (010) veranlassen. Aufgrund der obigen Überlegung muss die molekulare Schicht parallel (010) als Baueinheit betrachtet werden, wenn diese Kristallstruktur als

Schicht-Struktur in eigentlichem Sinne aufgefasst werden soll. In dieser Schicht sind die Moleküle in der Art eines pseudozentrierten monoklinen Ebenengitters angeordnet. Die Kristallstruktur wird durch direkte Überlagerung derartigen Schichten aufgebaut.

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. Grützmacher, 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