

La Structure Cristalline et Moléculaire d'un Alcaloïde: l'Isocinchophyllamine

PAR J. GUILHEM

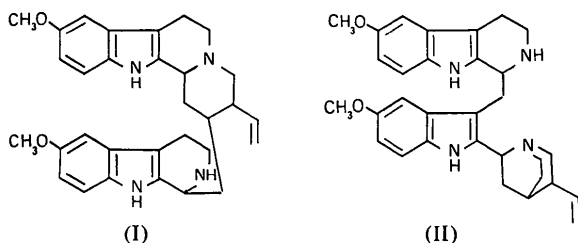
Laboratoire de Cristallographie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS,
91190 - Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 23 octobre 1973, accepté le 9 novembre 1973)

The crystal and molecular structure of the bis-indolic alkaloid isocinchophyllamine has been solved by direct methods using the phase function. The crystals are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with $a = 8.53$ (2), $b = 14.79$ (3), $c = 24.38$ (3) Å, $Z = 4$. The measured density is 1.22 g cm^{-3} . The calculated density with the mass formula $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$ is 1.07 g cm^{-3} , and with two solvent molecules (methanol) per asymmetric unit, becomes 1.21 . The molecular configuration corresponds to the less probable of two structural hypotheses deduced from mass-spectrometry studies. The mutual conformation of the two indolic parts of the molecule is stabilized in the crystal state by a bridge of three hydrogen bonds involving the methanol molecules.

Introduction

L'isocinchophyllamine est un alcaloïde bis-indolique extrait des feuilles de *Cinchona ledgeriana* (Le Men, Kan, Potier & Janot, 1965) à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette. La détermination de la formule par les moyens chimiques et physico-chimiques (spectrométrie de masse) conduisait à deux hypothèses de structure assez différentes (I) et (II) (Potier, Kan, Le Men, Janot, Budzikiewicz & Djerassi, 1966). L'hypothèse (I), proposée par les chimistes, semblait devoir être abandonnée à la suite de l'examen des spectres de masse.



C'est pour obtenir une preuve directe de la configuration moléculaire que le Dr Potier nous a confié quelques cristaux en vue de résoudre la structure cristalline par la diffraction des rayons X.

Partie expérimentale

Les principales données cristallographiques figurent dans le Tableau 1. Les paramètres de la maille ont été mesurés sur des clichés d'oscillation et de Weissenberg, en utilisant le spectre d'un fil d'aluminium comme étalon. Les réflexions ont été enregistrées par la méthode photographique des films superposés, à l'aide d'une chambre de Weissenberg. Un premier cristal d'environ $0,2 \times 0,3 \times 0,6 \text{ mm}$, scellé dans un capillaire en verre de Lindemann, a permis d'enregistrer les strates

$0kl$ à $8kl$. Les strates perpendiculaires $h0l$ à $h4l$, obtenues en utilisant un autre cristal, non scellé, devaient permettre une mise à l'échelle correcte de l'ensemble des réflexions. Mais, sans que les clichés présentent d'anomalies évidentes (traces de décomposition, polymorphisme, etc.), les intensités des taches communes montraient des différences très importantes qui nous ont conduit à laisser de côté cette série de mesures. La mise à l'échelle a été effectuée par la méthode statistique de Wilson (1942). Les corrections de Lorentz-polarisation, de déformation des taches (Phillips, 1954) et de dédoublement $K\alpha_1-K\alpha_2$ ont été appliquées aux intensités. Les facteurs de diffusion atomique ont été extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1968).

Tableau 1. Données générales

| |
|--|
| $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$ (+ 2 CH_3OH) |
| $M = 497$ (+ 64) |
| $P2_12_12_1$ |
| $a = 8,53$ (2) Å |
| $b = 14,79$ (3) |
| $c = 24,38$ (3) |
| $V = 3076$ Å ³ |
| $Z = 4$ |
| $d_{\text{mes}} = 1,22 \text{ g cm}^{-3}$ |
| $d_{\text{calc}}(M = 497) = 1,07$ |
| $d_{\text{calc}}(M = 561) = 1,21$ |
| $F(000) = 1208$ |
| $N(\text{obs}) = 1941$ réflexions |
| $\lambda = 1,5418$ Å |
| $\mu = 6,5 \text{ cm}^{-1}$ |

Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue par la méthode d'addition symbolique (Karle & Karle, 1966), en déterminant la valeur numérique des phases symboliques par la fonction des phases (Riche, 1970, 1973). Les facteurs de structure normalisés constituant l'ensemble initial sont

donnés dans le Tableau 2. Après deux cycles d'addition symbolique pondérée, quatre ensembles de valeurs numériques des symboles, correspondant aux quatre principaux maximums de la fonction des phases, ont servi de point de départ à un processus d'extension et d'affinement des phases par la formule de la tangente (Karle & Hauptman, 1956). Une partie de la structure (Fig. 1) est apparue dans le troisième 'Fourier E'.

Tableau 2. *Facteurs de structure normalisés formant l'ensemble initial*

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>E</i> | φ |
|----------|----------|----------|----------|-----------|
| 2 | 0 | 1 | 3,63 | $\pi/2$ |
| 0 | 1 | 21 | 3,46 | $\pi/2$ |
| 5 | 0 | 14 | 2,45 | 0 |
| 0 | 3 | 18 | 2,66 | $\pi/2$ |
| 4 | 1 | 1 | 2,70 | <i>a</i> |
| 1 | 7 | 16 | 3,03 | <i>b</i> |
| 6 | 5 | 9 | 2,78 | <i>c</i> |
| 0 | 13 | 1 | 2,65 | <i>d</i> |
| 0 | 6 | 17 | 2,79 | <i>e</i> |

Les phases calculées à partir de cette structure partielle ont ensuite permis de localiser dans un nouveau 'Fourier E' l'ensemble des atomes de la molécule. L'affinement par les moindres carrés (matrice complète) a été commencé jusqu'à la valeur du facteur $R=0,24$. A ce stade, une série-différence a mis en évidence les deux molécules de méthanol. L'affinement des coordonnées de tous les atomes, et de leurs facteurs de température puis des paramètres des ellipsoïdes l'agitation thermique, a été poursuivi jusqu'à ce que le rapport entre la variation et l'écart-type soit de l'ordre de 0,3. Le facteur *R* final est de 9,9%.* En ce qui concerne les 44 atomes d'hydrogène, seuls 29 d'entre eux avaient été introduits à leurs positions théoriques, avec le facteur de température de l'atome por-

* Les facteurs de structure sont déposés à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30277, 14 pp., 1 microfiche). Des copies sont à obtenir à: The Executive Secretary, IUCr, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. *Valeurs finales des paramètres ($\times 10^4$)*

$$T = \exp\left(-\sum_{ij} \beta_{ij} h_i h_j\right)$$

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|-------|------------|-----------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| N(1) | 3507 (8) | 1285 (5) | 5165 (3) | 185 (12) | 55 (4) | 25 (2) | 12 (6) | -4 (4) | -10 (2) |
| C(2) | 3650 (9) | 2199 (6) | 5305 (3) | 136 (12) | 67 (6) | 19 (2) | 14 (7) | 0 (3) | -3 (3) |
| C(3) | 3952 (9) | 2939 (7) | 4892 (3) | 142 (12) | 70 (6) | 19 (2) | -20 (7) | 4 (3) | -10 (3) |
| N(4) | 3489 (8) | 3802 (5) | 5156 (3) | 185 (12) | 59 (4) | 23 (2) | -4 (6) | -6 (4) | -6 (2) |
| C(5) | 4293 (11) | 3914 (7) | 5696 (4) | 210 (15) | 68 (6) | 21 (2) | -1 (8) | 1 (4) | -6 (3) |
| C(6) | 3670 (11) | 3236 (6) | 6107 (4) | 213 (16) | 64 (6) | 22 (2) | 12 (8) | -11 (5) | -2 (3) |
| C(7) | 3578 (10) | 2312 (6) | 5847 (4) | 195 (15) | 53 (5) | 21 (2) | 1 (7) | -11 (4) | 1 (3) |
| C(8) | 3358 (10) | 1417 (7) | 6097 (4) | 142 (12) | 72 (6) | 27 (2) | 5 (7) | -14 (4) | -16 (3) |
| C(9) | 3318 (10) | 1081 (7) | 6647 (3) | 186 (14) | 68 (6) | 18 (2) | -4 (8) | -5 (4) | -5 (3) |
| C(10) | 3247 (11) | 182 (7) | 6715 (4) | 198 (15) | 67 (6) | 24 (2) | 1 (8) | -3 (5) | 4 (3) |
| C(11) | 3124 (13) | -445 (8) | 6276 (5) | 239 (19) | 74 (7) | 30 (2) | -3 (9) | -2 (6) | 2 (3) |
| C(12) | 3173 (11) | -127 (8) | 5726 (4) | 199 (15) | 85 (7) | 26 (2) | 18 (9) | 3 (5) | 5 (3) |
| C(13) | 3349 (10) | 810 (6) | 5652 (4) | 185 (14) | 61 (5) | 21 (2) | 2 (7) | -6 (4) | -1 (3) |
| C(14) | 3074 (9) | 2834 (6) | 4361 (3) | 161 (12) | 49 (5) | 20 (2) | -2 (6) | 1 (4) | -4 (2) |
| C(15) | 3442 (10) | 3568 (7) | 3954 (4) | 165 (13) | 76 (6) | 23 (2) | 2 (8) | 1 (4) | -8 (3) |
| C(16) | 2582 (10) | 3452 (7) | 3400 (4) | 161 (13) | 88 (7) | 21 (2) | -19 (8) | 6 (4) | -4 (3) |
| O(17) | 3299 (9) | -100 (5) | 7263 (3) | 325 (14) | 72 (4) | 23 (1) | -5 (7) | -17 (4) | 8 (2) |
| C(18) | 2451 (15) | 5933 (9) | 3716 (6) | 278 (23) | 95 (8) | 43 (3) | -27 (12) | 1 (7) | 27 (5) |
| C(19) | 3421 (12) | 5306 (7) | 3892 (4) | 213 (17) | 64 (6) | 29 (2) | -43 (9) | -2 (5) | 3 (3) |
| C(20) | 3052 (10) | 4481 (7) | 4243 (4) | 171 (14) | 76 (6) | 20 (2) | -24 (7) | -2 (4) | -1 (3) |
| C(21) | 3932 (11) | 4584 (7) | 4793 (4) | 204 (15) | 70 (6) | 24 (2) | -18 (8) | 2 (4) | 0 (3) |
| C(22) | 3750 (16) | -1038 (9) | 7374 (5) | 403 (29) | 93 (8) | 30 (3) | 19 (13) | -3 (8) | 13 (4) |
| N(23) | 1082 (8) | 3965 (5) | 2301 (3) | 187 (12) | 74 (5) | 22 (2) | -5 (6) | 11 (3) | -5 (2) |
| C(24) | 2583 (9) | 3591 (6) | 2377 (4) | 153 (13) | 63 (5) | 23 (2) | -30 (7) | 5 (4) | 4 (3) |
| C(25) | 3465 (10) | 3671 (6) | 2899 (4) | 182 (14) | 65 (5) | 22 (2) | -7 (7) | 18 (4) | -7 (3) |
| N(26) | 4848 (9) | 3021 (7) | 2850 (3) | 199 (13) | 108 (6) | 20 (1) | 6 (8) | 8 (4) | -2 (3) |
| C(27) | 5641 (11) | 3134 (8) | 2295 (4) | 178 (15) | 106 (8) | 28 (2) | 3 (9) | 6 (5) | -17 (4) |
| C(28) | 4608 (12) | 2748 (9) | 1838 (4) | 235 (18) | 114 (9) | 18 (2) | 8 (10) | 2 (4) | -10 (3) |
| C(29) | 3058 (11) | 3198 (7) | 1905 (4) | 178 (14) | 73 (6) | 21 (2) | 1 (7) | 14 (4) | -2 (3) |
| C(30) | 1825 (10) | 3309 (6) | 1510 (3) | 177 (13) | 62 (5) | 18 (2) | 7 (7) | 19 (4) | -5 (2) |
| C(31) | 1556 (12) | 3019 (7) | 952 (4) | 253 (18) | 70 (6) | 21 (2) | 13 (9) | 11 (5) | 5 (3) |
| C(32) | 199 (11) | 3259 (7) | 694 (4) | 226 (17) | 76 (7) | 22 (2) | 3 (8) | -3 (5) | 0 (3) |
| C(33) | -1052 (12) | 3765 (7) | 977 (4) | 198 (17) | 80 (7) | 24 (3) | -17 (9) | 2 (5) | 0 (3) |
| C(34) | -832 (11) | 4012 (7) | 1524 (4) | 215 (18) | 67 (6) | 24 (2) | -11 (8) | 10 (5) | 4 (3) |
| C(35) | 580 (11) | 3800 (7) | 1783 (4) | 200 (17) | 65 (6) | 21 (2) | 5 (8) | 2 (4) | 2 (3) |
| O(36) | -180 (9) | 3065 (6) | 161 (3) | 295 (15) | 111 (6) | 26 (2) | 9 (7) | -13 (4) | 6 (2) |
| C(37) | 906 (17) | 2594 (10) | -145 (5) | 365 (27) | 109 (9) | 26 (3) | 50 (14) | -3 (7) | -16 (4) |
| O(38) | 4031 (12) | 340 (6) | 4147 (4) | 366 (19) | 107 (6) | 40 (2) | -2 (9) | 11 (5) | -14 (3) |
| O(39) | 5418 (15) | -139 (12) | 4265 (6) | 242 (22) | 163 (13) | 40 (3) | 66 (15) | -8 (7) | -1 (6) |
| O(40) | 4644 (13) | 1296 (7) | 3186 (4) | 444 (23) | 128 (8) | 34 (2) | 46 (11) | 11 (6) | -9 (3) |
| C(41) | 5754 (25) | 792 (13) | 2833 (7) | 633 (51) | 150 (13) | 40 (4) | 112 (23) | 1 (12) | -30 (6) |

teur. Une série-différence finale n'a pas permis de localiser les atomes d'hydrogène des groupements méthyle. Les résidus les plus élevés y étaient partout inférieurs à $e \text{ \AA}^{-3}$. Les valeurs des paramètres en fin d'affinement sont données dans le Tableau 3. La numérotation des atomes, en grande partie arbitraire, est indiquée sur la Fig. 3(a).

Résultats et discussion

On peut voir sur la Fig. 2 que la structure de la molécule correspond à l'hypothèse (I), qui semblait *a priori* la moins probable.

Les distances interatomiques sont données dans la Fig. 3(a), et les angles de valence dans la Fig. 3(b). Les principaux plans moyens figurent dans le Tableau 4 et la conformation des chaînes est représentée par les projections de Newman (Fig. 4) suivant les liaisons correspondantes.

L'écart-type sur les longueurs de liaison est en moyenne de 0,013 Å dans la molécule (0,02 dans les molécules de méthanol); l'écart-type sur les angles est de l'ordre de $0,8^\circ$.

La molécule comprend sept cycles *A, B, C, D* et *A', B', C'*, constituant deux groupes rigides reliés par un atome de carbone. L'angle entre les plans moyens des deux demi-molécules est de l'ordre de 75° . On peut voir sur la Fig. 2, et sur la Fig. 5 qui représente l'empilement moléculaire, que les deux parties de la molécule sont, en outre, reliées par un pont de liaisons

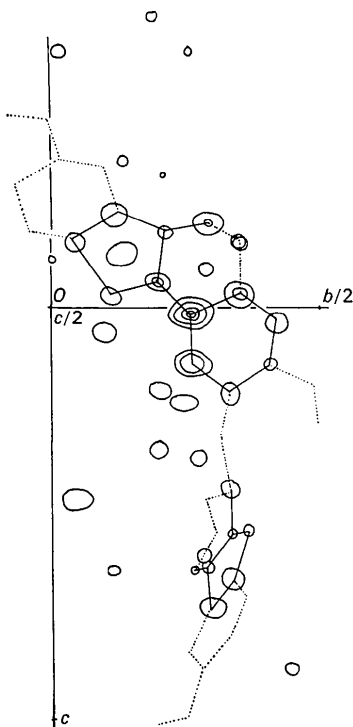


Fig. 1. Carte de 'Fourier E' originale. Les pics pris en considération sont reliés par des traits pleins.

hydrogène, qui part de l'atome d'azote N(1), passe par les deux molécules de méthanol et aboutit à l'atome d'azote N(26). Il est probable que cette disposition des

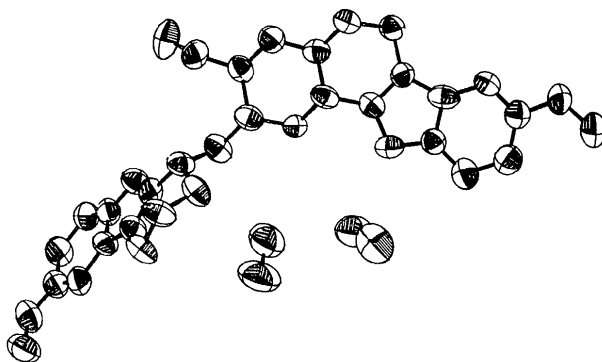


Fig. 2. Vue perspective de la molécule. Les ellipsoïdes d'agitation thermique contiennent 50 % de la densité de probabilité.

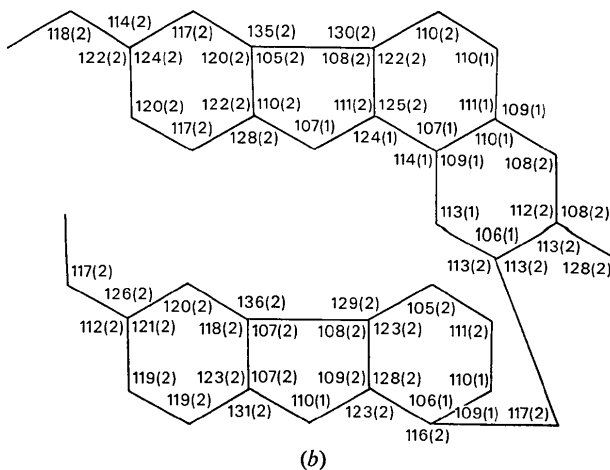
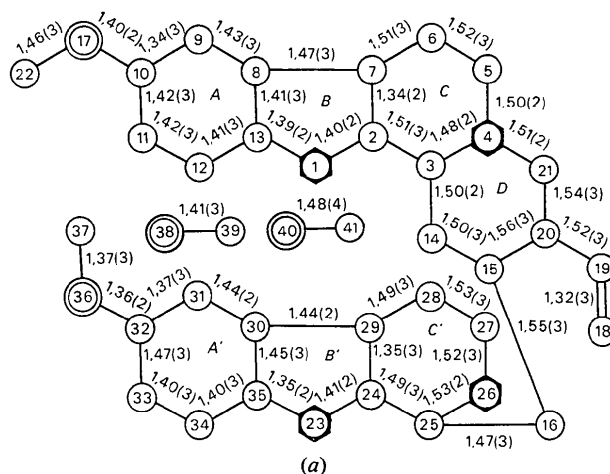


Fig. 3. (a) Distances interatomiques (les valeurs entre parenthèses correspondent à 2σ), et numérotation des atomes (les hexagones représentent les atomes d'azote, les doubles cercles les atomes d'oxygène). (b) Angles (2σ).

molécules de solvant, en stabilisant la conformation d'ensemble de la molécule d'alcoïde, favorise la cristallisation.

Une série de Fourier, calculée à partir des coordon-

nées finales des atomes de la molécule, en utilisant les facteurs de structure de la deuxième série de données (voir la partie expérimentale), ne montre aucune trace des molécules de méthanol. Sans qu'il soit possible

Tableau 4. Principaux plans moyens

En haut, distances aux plans ($\text{\AA} \times 10^2$), inférieures à 0,5 \AA . Les distances entre parenthèses concernent les atomes non introduits dans le calcul. En bas, coefficients de leurs équations: $PX + QY + RZ + S = 0$ (Ahmed *et al.*, 1966).

| A | B | A+B | A+B+C | A' | B' | A'+B' | A'+B'+C' | |
|---------|---------|---------|---------|--------------|---------|---------|----------|---------|
| (-11) | 1 | -2 | -3 | N(1) | | | | |
| (-13) | 0 | -3 | -2 | C(2) | | | | |
| (-30) | (-8) | (-16) | -15 | C(3) | | | | |
| (18) | (40) | (33) | 36 | N(4) | | | | |
| | (-35) | (-38) | -33 | C(5) | | | | |
| (-5) | (2) | (4) | 8 | C(6) | | | | |
| (-7) | -0 | 1 | 3 | C(7) | | | | |
| 2 | 1 | 6 | 7 | C(8) | | | | |
| 1 | (-9) | 1 | 3 | C(9) | | | | |
| -3 | (-18) | -6 | -4 | C(10) | | | | |
| 1 | (-10) | -1 | -2 | C(11) | | | | |
| 1 | (-1) | 3 | 1 | C(12) | | | | |
| -3 | -1 | 1 | 1 | C(13) | | | | |
| 44 | | | | C(14) | | | | |
| (21) | | (42) | (41) | C(15) | | | | |
| | | | | C(16) | | | | |
| (-11) | (-35) | (-17) | (-15) | O(17) | | | | |
| | | | | C(18) | | | | |
| (42) | | | | C(19) | | | | |
| | | | | C(20) | (-14) | (-6) | (-12) | |
| (-11) | (20) | (8) | (12) | C(21) | (-12) | (-2) | (-10) | |
| | | | | C(22) | | | | |
| | | | | N(23) | (-0) | 1 | 0 | |
| | | | | C(24) | (-2) | -0 | -1 | |
| (22) | | (48) | (46) | C(25) | (-1) | (2) | (0) | |
| | | | | N(26) | (-32) | (-29) | (-31) | |
| | | | | C(27) | | | | |
| | (-20) | | | C(28) | (1) | (1) | (2) | |
| | | | | C(29) | (0) | 0 | 1 | |
| | | | | C(30) | 2 | 0 | 2 | |
| | | | | C(31) | -2 | (-6) | -2 | |
| | | | | C(32) | 1 | (-3) | 1 | |
| | | | | C(33) | 1 | (-3) | 1 | |
| | | | | C(34) | -2 | (-4) | -2 | |
| | | | | C(35) | 0 | -0 | 1 | |
| | | | | O(36) | (4) | (-3) | (3) | |
| | | | | C(37) | (3) | (-3) | (3) | |
| | (-43) | | | O(38) | | | (-4) | |
| | | | | C(39) | | | (-10) | |
| | | | | O(40) | | | | |
| | | | | C(41) | | | | |
| | | | | Coefficients | | | | |
| -0,9973 | -0,9928 | -0,9955 | -0,9947 | P | 0,4040 | 0,4077 | 0,4048 | 0,3760 |
| 0,0735 | 0,1021 | 0,0905 | 0,1017 | Q | 0,8604 | 0,8630 | 0,8609 | 0,8816 |
| -0,0055 | -0,0629 | -0,0274 | -0,0173 | R | -0,3105 | -0,2982 | -0,3082 | -0,2854 |
| 2,8048 | 3,5730 | 3,1262 | 2,9657 | S | -3,6810 | -3,7590 | -3,6901 | -3,8630 |

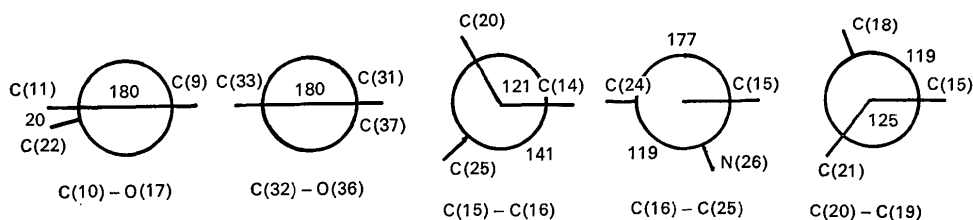


Fig. 4. Projections de Newman selon les liaisons extracycliques.

Tableau 5. Distances intermoléculaires (Å) inférieures à 3,8 Å

A gauche, distances concernant les molécules de méthanol, à droite, autres distances. La notation $n(uvw)$ signifie: n = numéro de la position équivalente dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1968),

$$\begin{aligned} n=1: & \quad x, \quad y, \quad z \\ n=2: & \quad \frac{1}{2}-x, \quad \bar{y}, \quad \frac{1}{2}+z \\ n=3: & \quad \frac{1}{2}+x, \quad \frac{1}{2}-y, \quad \bar{z} \\ n=4: & \quad \bar{x}, \quad \frac{1}{2}+y, \quad \frac{1}{2}-z \end{aligned}$$

uvw = définition de la maille.

Exemple: $3(\bar{1}01) = x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 1 - z$.

| | |
|-----------------------------|------|
| N(26)-O(40) | 2,68 |
| O(40)-O(38) | 2,79 |
| O(38)-N(1) | 2,88 |
| N(26)-C(41) | 3,39 |
| C(39)-O(40) | 3,44 |
| N(1)-C(39) | 3,45 |
| O(38)-C(33)4(0 $\bar{1}$ 0) | 3,46 |
| O(40)-C(22)2(00 $\bar{1}$) | 3,53 |
| C(39)-N(4)3(021) | 3,57 |
| C(27)-O(40) | 3,58 |
| C(41)-C(24)4(110) | 3,59 |
| O(38)-C(41) | 3,59 |
| C(41)-C(25)4(1 $\bar{1}$ 0) | 3,67 |
| C(16)-O(40) | 3,68 |
| C(27)-C(41) | 3,70 |
| C(25)-O(40) | 3,72 |
| O(38)-C(34)4(0 $\bar{1}$ 0) | 3,74 |
| C(5)2(010)-C(39)4(100) | 3,77 |
| C(39)-C(41) | 3,77 |
| C(13)-O(38) | 3,78 |
| C(39)1(010)-C(31)4(100) | 3,79 |
| C(39)1(010)-C(30)4(100) | 3,79 |
| N(23)-O(17)3($\bar{1}$ 01) | 3,10 |
| C(34)-O(17)3($\bar{1}$ 01) | 3,45 |
| N(26)-C(9)3(001) | 3,47 |
| C(37)-O(36)3(000) | 3,48 |
| N(23)-C(9)3($\bar{1}$ 01) | 3,49 |
| C(35)-O(17)3($\bar{1}$ 01) | 3,59 |
| N(23)-C(10)3($\bar{1}$ 01) | 3,63 |
| C(27)-C(9)3(001) | 3,64 |
| C(16)-C(9)3($\bar{1}$ 01) | 3,70 |
| C(29)-C(22)2(000) | 3,73 |
| O(36)-C(21)2(0 $\bar{1}$ 1) | 3,74 |
| N(23)-C(22)3($\bar{1}$ 01) | 3,74 |
| C(18)-C(11)3($\bar{1}$ 01) | 3,76 |
| C(27)-C(34)1(100) | 3,77 |

d'exclure la formation simultanée de cristaux appartenant à deux formes cristallines isotopes, dont une seule aurait contenu des molécules de solvant, l'explication la plus simple nous semble être que le méthanol s'échappe progressivement du réseau cristallin, sans modification radicale de celui-ci. Une étude, sur un spécimen unique, de variations d'intensité de certaines réflexions, serait nécessaire pour prouver la validité de cette explication.

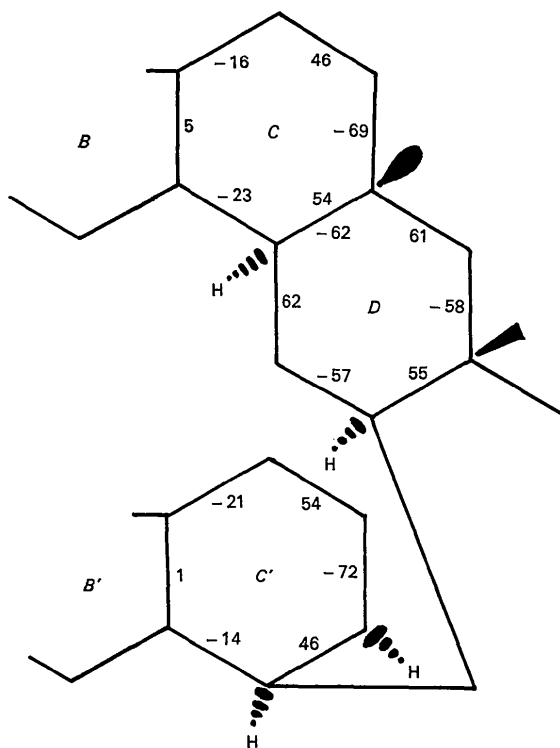


Fig. 6. Configuration des centres d'asymétrie et conformation des cycles. Le signe des angles de torsion est conforme à la convention de Klyne & Prelog (1960).

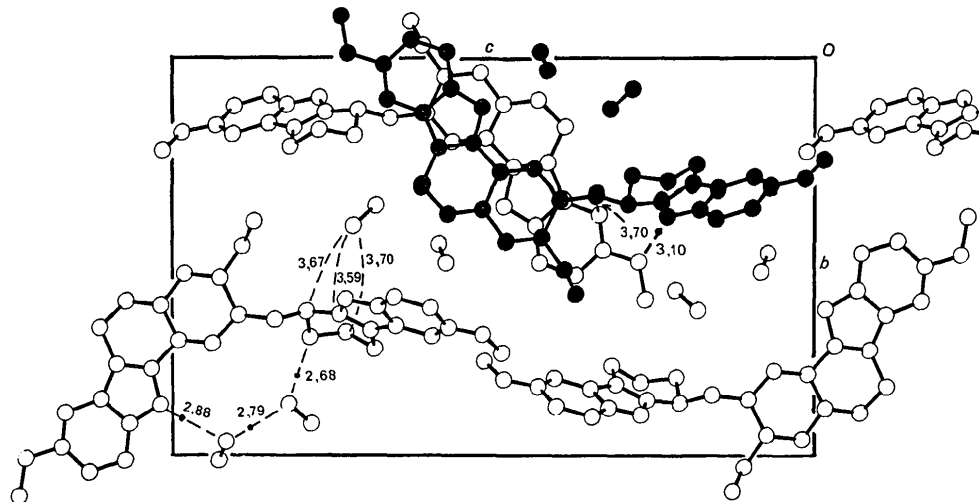


Fig. 5. Vue partielle de l'empilement moléculaire. Pour la clarté du dessin, seules quelques distances courtes sont indiquées.

La configuration des centres d'asymétrie de la molécule est représentée sur la Fig. 6. Cette figure montre également les angles de torsion des cycles C , C' et D (Klyne & Prelog, 1960). La conformation des cycles C et C' est proche de la conformation 'demi-chaise' du cyclohexène (Bucourt & Hainaut, 1965), et celle du cycle D proche de la conformation 'chaise' du cyclohexane.

Les distances intermoléculaires les plus courtes sont données dans le Tableau 5. Outre les liaisons hydrogène déjà mentionnées, il existe une interaction faible (3,10 Å) entre l'atome d'hydrogène de l'un des azotes indoliques [N(23)] et l'atome d'oxygène d'un groupement méthoxyle [O(17)] appartenant à une autre molécule. C'est ce groupement qui se trouve tourné à 20° par rapport au plan de l'indole (Fig. 4), tandis que le groupement méthoxyle appartenant à l'autre partie de la molécule se trouve situé exactement dans le plan de l'indole correspondant. Dans ce dernier cas, la conjugaison avec le système insaturé de l'indole provoque un net raccourcissement des liaisons comme, par exemple, dans le cas du 1-4 diméthoxybenzène (Goodwin, Przybylska & Robertson, 1950).

Les principaux programmes utilisés pour les calculs ont été les suivants:

- pour la résolution: *DEVIN* (Riche, 1972);
- pour l'affinement: une version locale de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962);
- pour les calculs de distances et de plans moyens, la série des programmes N.R.C. (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966);
- pour certains dessins, *ORTEP* (Johnson, 1965).

L'auteur tient à remercier M Potier qui lui a proposé le sujet de ce travail et fourni les cristaux, et Claude Riche pour son aide constante et efficace.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*. Utrecht: Oosthoek.
- BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1366-1378.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- GOODWIN, T. H., PRZYBYLSKA, M. & ROBERTSON, J. M. (1950). *Acta Cryst.* 3, 279-284.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III, pp. 202-203. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* 9, 635-651.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* 20, 555-559.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, 16, 521-568.
- LE MEN, J., KAN, C., POTIER, P. & JANOT, M.-M. (1965). *Ann. Pharm. Fr.* 23, 691-695.
- PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* 7, 746-751.
- POTIER, P., KAN, C., LE MEN, J., JANOT, M.-M., BUDZIKIEWICZ, H. & DJERASSI, C. (1966). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2309-2315.
- RICHE, C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 271, 396-398.
- RICHE, C. (1972). *DEVIN*. Rapport C1, ICSN, 91190-Gif-sur-Yvette, France.
- RICHE, C. (1973). *Acta Cryst.* A29, 133-137.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* 150, 151-152.

Acta Cryst. (1974). B30, 747

The Crystal Structure of α Sodium Triborate, α -Na₂O · 3B₂O₃

BY J. KROGH-MOE

Chemistry Department, University of Trondheim, Trondheim, Norway

(Received 30 October 1973; accepted 25 November 1973)

The α -modification of sodium triborate, α -Na₂O · 3B₂O₃, is monoclinic with the following unit-cell dimensions (at 22°C): $a = 10.085 \pm 0.002$, $b = 11.363 \pm 0.002$, $c = 10.845 \pm 0.002$ Å, $\beta = 104.48 \pm 0.02^\circ$; $Z = 6$, calculated density 2.242 g cm⁻³; space group $P2_1/c$. Three-dimensional X-ray intensity data were measured with a Picker automatic single-crystal diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation. The structure was determined by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations to an R value of 0.098. The borate anion in this structure forms two separate and interpenetrating infinite frameworks. Each framework consists of pentaborate groups and diborate groups in equal amounts. The boron-oxygen distances all fall within the normal ranges, and with the typical variations depending on the position within the groups. The three crystallographically different sodium atoms are coordinated by 5, 6 and 6 oxygen atoms respectively at distances ranging from 2.280 to 2.742 Å.

Introduction

Milman & Bouaziz (1968) reported three different crystalline triborate phases in the system sodium oxide-boron oxide. The crystal structure of one of these

phases, labelled β -Na₂O · 3B₂O₃, has been studied by Krogh-Moe (1972*b*). Before this the only anhydrous triborate structure known was that of the caesium compound (Krogh-Moe, 1960).

The structure of β sodium triborate is substantially