

in a change in stacking arrangement, with a single 11-keto 17α -hydroxyl hydrogen bond of 2.70 Å. Although I and III differ in the position of attachment of the heavy atom, the functional group at C(3) is the same; namely, 3β -hydroxyl. In both compounds there are two hydrogen bonds: 3β -hydroxyl to 11-keto oxygen and 3β -hydroxyl to 17α -hydroxyl oxygen. In I, these distances are 2.77 Å and 2.84 Å and in III, they are equal to 2.75 Å and 2.73 Å, respectively, as shown in Fig. 6.

In both steroids I and II, there are sixteen additional contacts less than 4.0 Å, but these are to different portions of the molecules in the two cases. In III, there are twenty-two additional contacts less than 4.0 Å, twelve of which are to the same portions of the molecule as in I, the differences being mainly those involving the tail to which the bromine is attached in III, and the methyl groups at C(18) and C(19). Steroids II and III also have similar contacts involving C(7)–O(20) and C(12)–C(15). In I, aside from the contacts mentioned above (Table 6), there are nine contacts less than 3.0 Å between hydrogen non-hydrogen atoms, eight with the oxygens attached to C(3), C(11), C(17), and the other one with the C(19) methyl group. There are twenty-three hydrogen–hydrogen contacts less than 3.0 Å, ten of which involve the methyl groups at C(18), C(19) and C(21).

The molecules in I and III are α - β (bottom-to-top) oriented and arranged in sheets perpendicular to the *b* axis of the unit cell [Fig. 7(b)]. The hydrogen bonding *via* the axial 3β -hydroxyl oxygen atom to the 17α -hydroxyl oxygen atom is of the head-to-tail type wherein the bonded molecules are related by one unit-cell translation in the *a* direction. The 3β -hydroxyl hydrogen atom bonds to the 11-keto oxygen of the molecule generated by the 2_1 screw axis [Fig. 7(a) and (c)].

In II the hydrogen bonding *via* the 17α -hydroxyl oxygen and the 11-keto oxygen is of a modified paired tail-to-tail type resulting in an α - α (bottom-to-bottom) orientation [Fig. 7(b)]. These paired molecules extend in sheets in the *c* direction and these sheets in turn are arranged in pairs which are packed β - β (top-to-top) [Fig. 7(a) and (c)]. This represents the closest packing in that each sheet has six similar sheets in contact with it.

The assistance of Mr C. T. Lu, who measured the intensity data, and Mrs C. DeVine and Mr A. Greaver is gratefully acknowledged. We also wish to thank Dr C. Johnson who supplied his program *ORTEP* with which Fig. 2 was prepared.

This investigation was supported by Public Health Service research grant CA-6183 from the National Cancer Institute.

References

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142.
 CARLISLE, C. H. & LADD, M. C. F. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 689.
 FAWCETT, J. K. & TROTTER, J. (1966). *J. Chem. Soc. B*, 174.
 HIGH, D. F. & KRAUT, J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 88.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 OBERHANSLI, W. E. & ROBERTSON, J. M. (1967). *Helv. Chim. Acta*, **50**, 53.
 OHRT, J. M., COOPER, A., KARTHA, G. & NORTON, D. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 824.
 OHRT, J. M., HANER, B. A., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 312.
 ROMERS, C., HESPER, B., VAN HEIJKOOP, E. & GEISE, H. J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 363.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 51

Structure Cristalline et Moléculaire de la Méthyl-2-naphtohydroquinone-1,4

PAR JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, Bordeaux, France

(Reçu le 3 janvier 1968)

Crystals of 2-methylnaphthalene-1,4-diol are monoclinic, space group $P2_1/c$ with four molecules in a unit cell of dimensions $a=13.50$ $b=4.49$ $c=14.83$ Å $\beta=104^\circ$. The structure was solved with data from three projections and refined by least-squares techniques. The final *R* index is 0.086. The naphthyl group is exactly planar, the oxygen atoms are displaced orthogonally from the plane. The methyl group does not disturb the symmetry of naphthalene-1,4-diol. Molecules are connected by four hydrogen bonds $\text{OH} \cdots \text{O}$. The geometry of these bonds is discussed. Molecules overlap each other with an average interplanar spacing of 3.55 Å. A comparison is made with the structure of 1,4-naphthalene diol.

Données expérimentales

Nous avons préparé la méthyl-2 naphtohydroquinone-1,4 suivant la méthode préconisée par Fieser (1940).

En solution, le composé très instable se transforme rapidement en composé quinonique, le déplacement de l'équilibre pouvant être suivi facilement par l'évolution de la couleur. Aussi, nous l'avons cristallisé par refroidissement.

dissement de la solution mère réductrice, sous forme de fines et blanches aiguilles à symétrie monoclinique. Les groupes spatial et paramètres de maille ont été déterminés sur diagrammes de Bragg et de De Jong, la rotation du cristal s'effectuant autour de l'axe b d'allongement.

Données cristallographiques

Paramètres de maille:

$$\begin{aligned} a &= 13,50 \pm 0,02 \text{ \AA} , \\ b &= 4,49 \pm 0,01 , \quad \beta = 104^\circ . \\ c &= 14,83 \pm 0,02 . \\ V &= 872 \text{ \AA}^3 . \end{aligned}$$

Groupe spatial: $P2_1/c$.

Nombre de molécules par maille: 4.

Densité calculée: 1,326.

$F(000) = 368$.

Point de fusion: 181 °C.

En vue d'une comparaison ultérieure, les informations ont été recueillies de la même façon que pour le composé non substitué, le naphthalène-diol-1,4 (Gautier & Hauw, 1967). Les intensités des 1325 taches de diffraction observables sur rétigrammes de De Jong avec la radiation $K\alpha$ du cuivre ont été mesurées visuellement avec une échelle étalon; l'absorption n'a pas été corrigée.

Détermination de la structure

L'analyse des projections principales de la fonction de Patterson modifiée* a permis de déterminer complètement la structure. La projection (010), de symétrie $p2$, qui montre autour de l'origine un motif hexagonal donne les forme et orientation du noyau naphhtyle; la présence de motifs analogues aux positions $a/2$ et $(a+c)/2$ implique la répétition par translation d'un

$$* TF \sum_i f_i^2 \exp \left\{ -B(\sin \theta/\lambda)^2 \right\} (F_0^2 (\sin \theta/\lambda)^2) \text{ (Abrahamson \& Maslen, 1963).}$$

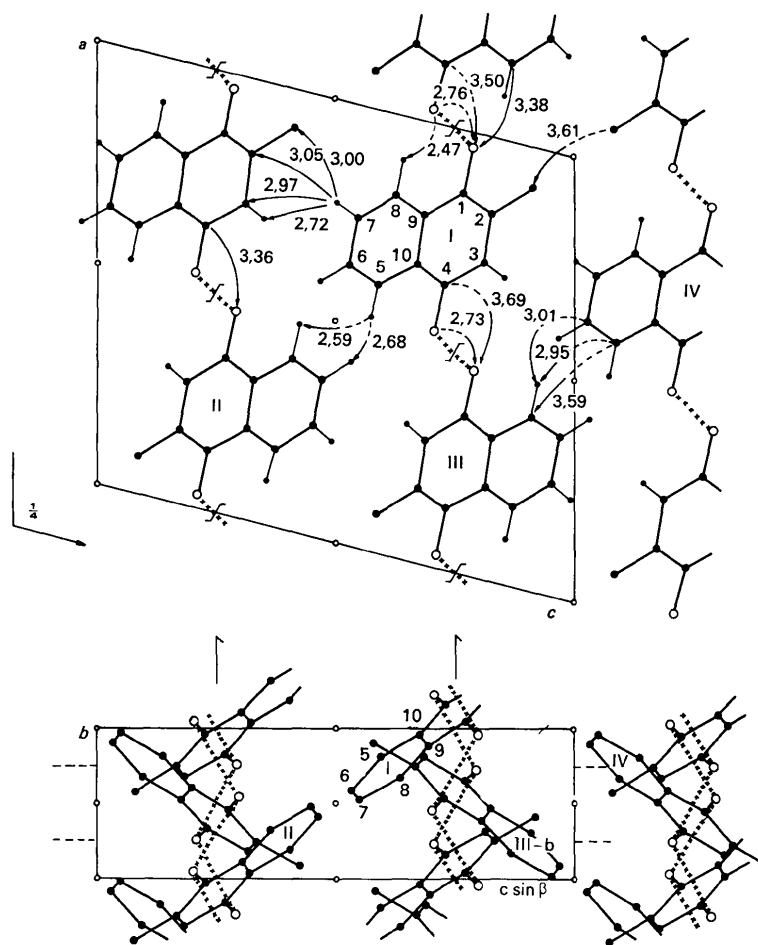


Fig. 1. Projections de la structure parallèlement à [010] et [100].

Tableau 1 (suite)

-5	2	8	11.1500	9.4078	0	2	13	5.0100	4.9290	-3	3	4	3.3800	3.5038	-3	4	0	2.7000	4.1346	-4	4	5	2.2700	-0.4875
-4	2	8	11.9900	1.9985	1	3	0	11.9900	-11.9958	-2	3	4	7.4000	6.8934	4	4	0	3.3400	3.5607	-4	4	5	2.2188	0.4371
-3	2	8	12.3791	12.4508	2	3	0	15.3100	-15.9951	-1	3	4	7.1100	7.0560	5	4	0	2.5300	0.5571	-4	4	5	2.1500	0.4019
-2	2	8	4.1100	4.1008	3	3	0	6.3500	6.0875	0	3	4	2.2900	0.0000	6	4	0	11.5200	10.6893	-3	4	5	5.1800	-5.6700
-1	2	8	5.0800	6.5271	4	3	0	5.7400	-0.0645	2	3	4	2.8400	3.3060	7	4	0	2.2700	0.6490	-2	4	5	2.2318	-0.2318
0	2	8	3.9100	2.0252	5	3	0	17.2500	-15.5260	2	3	4	3.2600	3.7870	8	4	0	12.0175	-11.6342	-1	4	5	2.0000	-1.1155
1	2	8	15.3751	-16.5336	6	3	0	52.9900	-1.0985	3	3	4	4.1100	3.6708	-8	4	1	7.9300	-6.3478	0	4	5	2.6700	-2.1680
2	2	8	4.2400	5.7200	7	3	0	3.2300	-2.5185	4	3	4	2.9900	1.9237	-4	4	1	2.7400	-2.3349	1	4	5	13.5800	13.5402
3	2	8	4.4300	-2.2774	8	3	0	5.3800	-6.2449	5	3	4	7.6100	-8.3372	-7	4	1	9.8200	10.0720	2	4	5	7.5500	7.8901
4	2	8	4.4376	-1.2871	-9	3	1	4.0138	4.5340	6	3	4	4.4100	-1.4209	-6	4	1	3.9900	4.2957	3	4	5	6.3800	-6.3774
5	2	8	4.5800	-0.0007	-8	3	1	7.6700	8.3545	-5	3	5	9.8100	5.3838	-2	4	1	11.4300	-2.5931	-4	4	6	2.4100	-2.7566
6	2	8	4.6500	1.5670	-7	3	1	12.0200	-11.1174	-6	3	5	6.5200	4.9276	-4	4	1	11.9100	1.5021	4	4	6	7.4000	7.4000
7	2	8	15.2000	-17.4909	-6	3	1	9.0200	-7.6004	-5	3	5	43.2600	-1.8379	-2	4	1	11.6700	0.3217	-5	4	6	2.2400	1.4785
8	2	8	4.5100	-0.9902	-5	3	1	4.6400	-4.3989	-4	3	5	9.8100	5.3838	-2	4	1	11.4300	-2.5931	-4	4	6	2.4100	-2.7566
-9	2	9	4.3000	-2.3461	-4	3	1	13.9500	14.4164	-3	3	5	2.8700	-2.7564	-1	4	1	11.1700	-0.0267	-3	4	6	2.1700	0.9754
-4	2	9	4.4876	4.9467	-3	3	1	5.8500	5.2529	-2	3	5	12.2000	12.4207	0	4	1	4.7800	4.7117	-2	4	6	2.1500	2.2200
-3	2	9	4.0038	3.6480	-2	3	1	20.0800	19.0262	-1	3	5	4.4100	-4.4823	1	4	1	12.0200	10.2377	-1	4	6	2.5000	-3.1216
-2	2	9	5.4300	6.3088	-1	3	1	14.2500	-14.4276	0	3	5	42.5019	1.9039	-4	4	1	11.5100	1.1490	0	4	6	4.3000	4.0723
-1	2	9	4.0038	-0.6183	0	3	1	2.1000	-1.8995	1	3	5	5.3500	-5.5755	3	4	1	11.7500	-11.4941	1	4	6	2.9700	2.9700
0	2	9	19.6900	-20.7591	1	3	1	8.0275	8.2609	2	3	5	8.2400	-9.8557	4	4	1	11.9800	0.3555	2	4	6	7.8600	-7.8022
1	2	9	5.3900	4.3622	2	3	1	4.2000	-4.1791	3	3	5	2.9900	2.4939	5	4	1	6.1400	5.7621	3	4	6	4.7300	-5.1792
2	2	9	6.6300	7.6750	3	3	1	2.2000	0.7571	4	3	5	7.5500	6.1160	7	4	1	11.0200	11.7998	4	4	6	6.2600	-6.3581
3	2	9	4.5100	1.9917	4	3	1	14.2800	-14.2679	5	3	5	6.9000	8.8069	8	4	1	3.5600	4.0932	-4	4	7	2.4300	2.7916
4	2	9	4.5800	4.3108	5	3	1	5.3200	6.3059	6	3	5	43.3400	-0.1300	-8	4	2	3.6100	8.8521	-5	4	7	3.6100	-4.2425
5	2	9	4.3100	2.0859	6	3	1	3.0500	-4.5042	-5	3	6	3.7300	-2.7650	-7	4	2	10.2800	5.6924	-4	4	7	2.9000	-3.4158
6	2	9	4.6500	5.4926	7	3	1	3.2900	2.6831	-4	3	6	3.5019	-0.0160	-6	4	2	4.5900	4.6381	-3	4	7	4.2700	3.8220
7	2	9	4.5100	-2.7134	8	3	1	6.4900	-7.2621	-3	3	6	14.9300	-15.3402	-5	4	2	4.8500	-4.7865	-2	4	7	2.2400	-0.9606
8	2	9	4.8100	-10.5085	-9	3	2	13.0500	8.4907	-2	3	6	12.2000	-11.3484	-4	4	2	3.1800	-3.3426	-1	4	7	2.2400	-0.9606
-9	2	10	6.1000	-5.3476	-8	3	2	20.3398	-19.7400	-1	3	6	8.0500	10.0697	-3	4	2	11.7200	0.0697	0	4	7	3.2500	2.4984
-8	2	10	4.6500	0.3466	-7	3	2	7.5800	-8.0131	0	3	6	8.9600	-9.4454	-2	4	2	4.0100	-4.3346	1	4	7	3.5019	-3.7093
-7	2	10	9.1400	8.7608	-6	3	2	8.8400	8.8145	1	3	6	12.0275	13.0690	-1	4	2	11.3800	-1.1223	2	4	7	2.2900	-0.5086
-6	2	10	4.5500	1.6874	-5	3	2	10.1000	-12.0238	2	3	6	12.9400	-13.6934	0	4	2	11.8100	-15.9910	3	4	7	2.2400	-0.5086
-5	2	10	4.4800	-1.7510	-4	3	2	7.2300	-7.9890	3	3	6	3.2000	-2.0502	1	4	2	11.5000	0.5042	-6	4	8	6.7600	-7.1858
-4	2	10	4.4100	-3.1290	-3	3	2	3.4900	2.2352	4	3	6	9.9300	-10.1624	2	4	2	11.6900	-2.9866	-5	4	8	3.4400	-4.7444
-3	2	10	4.3100	-4.6183	-2	3	2	10.5800	-9.9238	5	3	6	12.9400	-13.6934	0	4	2	11.8100	-15.9910	3	4	8	4.0038	-4.1322
-2	2	10	4.3700	2.9568	-1	3	2	13.4300	-12.6127	-5	3	7	3.2300	2.4244	4	4	2	12.0019	1.2001	-3	4	8	3.1500	3.1495
-1	2	10	16.4500	-19.1870	0	3	2	5.8500	-7.1837	-4	3	7	9.0200	10.8712	5	4	2	12.1900	0.4418	-2	4	8	3.9600	3.8390
0	2	10	16.0200	-17.3017	1	3	2	11.7500	0.2686	-2	3	7	12.2000	-11.3484	-4	4	2	4.7300	-5.3509	-1	4	8	3.8100	-2.4487
1	2	10	16.4800	18.1218	2	3	2	12.0019	1.2001	-2	3	7	22.1300	-22.6198	-7	4	3	4.3200	-3.5524	-1	4	8	3.2900	-3.2900
2	2	10	4.5800	0.9027	3	3	2	2.9900	-1.1607	-1	3	7	8.7300	-9.9157	-7	4	3	4.2000	3.9450	1	4	8	2.2300	-1.1312
3	2	10	4.5800	-1.9152	4	3	2	4.6100	4.2880	0	3	7	16.2800	-15.0880	-5	4	3	4.8200	4.8464	2	4	8	2.2700	-4.0743
4	2	10	4.6200	0.3680	5	3	2	0.0734	1	3	7	18.9800	-18.9258	-4	4	3	11.9800	-2.3999	4	4	8	2.2400	-1.1312	
5	2	10	4.6200	-2.4795	6	3	2	6.2600	7.5792	2	3	7	15.3700	14.8438	-3	4	3	1.8400	-2.3718	4	4	8	4.5100	5.1243
6	2	10	4.5100	-6.8428	7	3	2	6.3500	5.3512	3	3	7	4.4100	3.9462	-2	4	3	1.6900	-2.6993	-5	4	8	3.5300	3.1986
7	2	10	12.3100	-12.1460	8	3	2	11.4900	-11.4994	4	3	7	4.4300	-11.9282	5	4	3	1.6200	-1.8273	-4	4	9	3.9200	3.4986
-8	2	11	6.1000	8.4901	-8	3	3	21.9000	-20.2481	-7	3	8	5.4900	-5.9852	0	4	3	11.6400	0.8987	6	4	9	7.4900	-8.7218
-5	2	11	4.6200	0.1730	-7	3	3	4.8200	3.9948	-6	3	8	3.4300	3.0761	1	4	3	13.6000	-12.5534	-2	4	9	2.2700	1.5654
-4	2	11	4.5800	-4.8024	-6	3	3	5.0138	4.1070	-5	3	8	3.3500	0.0428	2	4	3	11.8800	-2.3506	-1	4	9	2.2700	3.6821
-3	2	11	4.5500	2.1096	-5	3	3	8.2300	8.9456	-4	3	8	11.5500	-11.4871	5	4	3	7.9800	8.4040	0	4	9	2.2700	1.4557
-2	2	11	8.6400	-8.7817	-4	3	3	3.9600	-3.8652	-3	3	8	13.7000	13.1460	4	4	3	12.1500	-1.1256	1	4	9	4.8700	5.0061
-1	2	11	7.2300	-7.8200	-3	3	3	7.5800	8.4275	-2	3	8	14.9000	15.1934	5	4	3	2.2400	-2.3097	-4	4	10	12.4000	12.9753
0	2	11	4.6200	0.1897	-2	3	3	9.7400	-9.9071	-1	3	8	10.6499	-11.9109	6	4	3	12.2900	1.3302	-3	4	10	3.0300	-0.4752
1	2	11	4.6200	5.3708	-1	3	3	2.4400	-2.5575	0	3	8	6.8200	6.4413	7	4	3	5.4200	-5.4225	-2	4	10	3.5848	3.5848
2	2	11	6.7000	7.0902	0	3	3	8.7000	-8.5714	1	3	8	15.0500	16.2434	-6	4	4	9.6800	-10.6476	-1	4	10	2.1900	0.7155
3	2	11	4.6100	-0.0182	1	3	3	12.1100	0.0999	2	3	8	4.4300	-0.4002	5	4	4	12.1900	0.6840	0	4	10	2.1700	-0.8679
4	2	11	4.5800	3.1583	2	3	3	2.3500	-2.2241	3	3	8	3.17900	-2.2251	-4	4	4	12.0500	1.4385	6	4	1	2.2400	-1.9897
5	2	11	4.4800	2.3644	3	3	3	2.5019	1.2781	-6	3	8	6.0200	7.8708	-3	4	4	11.9600	-0.2013	-4	4	1	2.2400	-1.9897
6	2	11	4.5800	-6.7625	4	3	3	2.8200	1.6315	-5	3	9	4.1400	3.6789	-2	4	4	11.8594	-2.1195	-3	4	1	2.2400	-1.9897
-7	2	11	4.5200	-1.1380	5	3	3	6.9600	-6.9600	-4	3	9	4.5200	-4.6424	1	4	4	11.8000	0.0164	-2	4			

naphthohydroquinone et son dérivé méthylé: (a) Par un affinement préliminaire des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope des atomes de carbone et d'oxygène, utilisant l'approximation diagonale, exécuté sur ordinateur IBM 1620. Les calculs ont été effectués avec les valeurs pondérées pour lesquelles:

$$W = F^*2 / F_o^2 \text{ si } F_o^2 > F^*2 \left(F^*2 = \frac{F_{o\max}^2}{10} \right),$$

$$W = 1 \text{ si } F_o^2 < F^*2,$$

$$W = 0 \text{ pour les taches inobservées telles que } F_{\text{cal}}^2 < \frac{1}{L_p},$$

$$W = 1 \text{ pour les taches inobservées telles que } F_{\text{cal}}^2 > \frac{1}{L_p}.$$

(b) Par un affinement complémentaire des paramètres de position de l'ensemble des atomes de la structure† et d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène, utilisant le programme à matrice complète de Busing & Lévy, exécuté sur IBM 7044. La pondération relative aux taches inobservées a été modifiée par adoption de la valeur $\frac{1}{3}$ pour W . La valeur finale du facteur de reliabilité est 0,086.

Le Tableau 1 donne les indices hkl , les modules des facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés. Les Tableaux 2 et 3 donnent les paramètres finaux et leurs déviations standard; le Tableau 4, l'amplitude et l'orientation des ellipsoïdes de vibration dans le référentiel cristallin O_{xyz} .

Discussion

Symétries et conformation moléculaire

Les longueurs et angles des liaisons, leurs déviations standard sont rassemblés dans les Tableaux 5 et 6. Les atomes d'hydrogène du groupement méthyle n'ont pas été placés, aussi la position retenue pour l'atome de carbone n'entrera pas dans la discussion ci-après.

† Seuls les atomes d'hydrogène du groupement CH_3 n'ont pas été placés.

Tableau 4. *Magnitudes et cosinus directeurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration*

	<i>i</i>	<i>B_i</i>	<i>q_{ix}</i>	<i>q_{iy}</i>	<i>q_{iz}</i>
C(1)	1	5,21	0,092	0,052	0,994
	2	0,26	0,148	0,986	-0,065
	3	2,28	0,984	-0,153	-0,083
C(2)	1	4,99	0,231	-0,681	-0,694
	2	3,03	0,912	0,407	0,019
	3	3,52	0,205	-0,669	0,713
C(3)	1	4,24	0,075	-0,984	-0,160
	2	3,22	0,996	0,073	0,035
	3	3,93	0,006	0,047	-0,998
C(4)	1	5,46	0,159	0,538	0,827
	2	2,46	0,856	0,341	-0,387
	3	3,58	0,492	-0,769	0,406
C(5)	1	5,01	0,105	-0,331	-0,937
	2	2,65	0,935	-0,285	0,209
	3	4,44	0,340	0,896	-0,284
C(6)	1	5,63	0,673	-0,545	-0,498
	2	3,80	0,751	0,519	0,406
	3	5,37	0,032	-0,915	0,402
C(7)	1	6,13	0,078	-0,879	0,469
	2	3,26	0,953	-0,070	-0,291
	3	5,06	0,290	0,468	0,834
C(8)	1	4,97	0,286	0,498	-0,817
	2	2,00	0,928	-0,356	0,106
	3	4,70	0,239	0,797	0,553
C(9)	1	4,39	0,131	0,267	0,954
	2	2,47	0,716	0,638	-0,279
	3	3,42	0,689	-0,716	0,107
C(10)	1	5,02	0,720	0,062	0,690
	2	0,30	0,003	-0,995	0,094
	3	2,27	0,693	-0,059	-0,718
CH ₃	1	7,17	0,377	-0,913	0,153
	2	3,78	0,836	0,408	0,315
	3	5,87	0,312	0,008	-0,949
O(1)	1	7,12	0,012	0,016	0,999
	2	2,39	0,998	0,052	-0,013
	3	4,63	0,053	-0,998	0,015
O(4)	1	7,76	0,253	-0,134	0,958
	2	2,26	0,936	-0,213	-0,277
	3	4,51	0,243	0,967	0,072

Tableau 3. *Paramètres d'agitation thermique et déviations standard*

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	0,00326 42,10 ⁻⁵	0,03964 359,10 ⁻⁵	0,00620 45,10 ⁻⁵	-0,00122 114,10 ⁻⁵	0,00110 37,10 ⁻⁵	0,00078 120,10 ⁻⁵
C(2)	0,00461 (47)	0,05160 (429)	0,00499 (43)	-0,00158 (127)	0,00069 (38)	0,00224 (131)
C(3)	0,00472 (45)	0,05245 (438)	0,00466 (36)	-0,00031 (128)	0,00101 (35)	0,00011 (114)
C(4)	0,00409 (44)	0,04958 (393)	0,00587 (46)	-0,00068 (123)	0,00170 (39)	0,00353 (121)
C(5)	0,00424 (44)	0,05411 (437)	0,00555 (45)	0,00193 (123)	0,00041 (39)	0,00150 (127)
C(6)	0,00668 (57)	0,06236 (488)	0,00583 (48)	-0,00298 (143)	0,00077 (44)	-0,00166 (138)
C(7)	0,00501 (48)	0,07297 (504)	0,00637 (48)	0,00022 (144)	0,00181 (41)	-0,00176 (136)
C(8)	0,00347 (44)	0,05494 (408)	0,00551 (44)	0,00396 (117)	0,00034 (37)	0,00085 (124)
C(9)	0,00431 (44)	0,00385 (380)	0,00523 (42)	-0,00167 (117)	0,00134 (38)	0,00116 (116)
C(10)	0,00539 (48)	0,04006 (357)	0,00509 (42)	0,00055 (116)	0,00294 (39)	0,00121 (117)
C(H3)	0,00677 (56)	0,08200 (575)	0,00639 (50)	-0,00498 (153)	0,00074 (45)	-0,00293 (148)
O(1)	0,00347 (27)	0,05739 (285)	0,00831 (33)	-0,00049 (82)	0,00086 (25)	0,00003 (89)
O(4)	0,00397 (28)	0,05550 (283)	0,00930 (36)	0,00143 (84)	0,00263 (27)	-0,00176 (93)

Tableau 5. Longueurs de liaisons et déviations standard – moyennes pondérées (Å)

C(1)–C(2)	1,383	(0,003)	1,386	(0,006)
C(3)–C(4)	1,390	(0,009)		
C(1)–C(9)	1,418	(0,008)	1,414	(0,006)
C(4)–C(10)	1,409	(0,009)		
C(8)–C(9)	1,416	(0,009)	1,418	(0,006)
C(5)–C(10)	1,423	(0,009)		
C(7)–C(8)	1,363	(0,010)	1,365	(0,007)
C(5)–C(6)	1,357	(0,010)		
C(2)–C(3)	1,435	(0,009)		
C(9)–C(10)	1,428	(0,008)		
C(6)–C(7)	1,413	(0,010)		
C(1)–O(1)	1,392	(0,008)	1,392	(0,005)
C(4)–O(4)	1,393	(0,003)		
C(2)–C(H)	1,550			
C(3)–H(3)	1,00	(0,06)		
C(5)–H(5)	1,03	(0,06)		
C(6)–H(6)	0,98	(0,06)	0,98	(0,03)
C(7)–H(7)	1,01	(0,06)		
C(8)–H(8)	0,93	(0,06)		
O(1)–H(1)	1,06	(0,06)	1,08	(0,05)
O(4)–H(4)	1,10	(0,06)		

(a) La symétrie *m.m* du noyau

La naphthohydroquinone non substituée qui appartient au groupe d'espace *Pnma* (Gautier & Hauw, 1967) cristallise avec deux molécules par maille, cette répartition traduisant la présence d'un plan de symétrie cristallin perpendiculaire au plan moléculaire.

La substitution d'un groupe méthyle à un atome d'hydrogène en position 2 entraîne, bien entendu, la disparition du plan de symétrie cristallin; cependant, elle n'entraîne pas obligatoirement la disparition de la symétrie 'longitudinale' pour les 10 atomes de carbone

et les 2 atomes d'oxygène du noyau. Dans le but de vérifier la persistance de cette symétrie, nous avons comparé les groupes de liaisons du type C(1)–C(2), C(3)–C(4) par l'intermédiaire de la variable $t = \delta l / \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ du test de Student et, comme pour le diol non substitué, nous avons choisi comme seuil de signification la probabilité 0,01. Chacune des 5 valeurs calculées pour t est très inférieure à l'unité: les liaisons ne sont donc pas significativement différentes. La comparaison des couples d'angles, développée de façon identique ne permet pas non plus de conclure à une absence de symétrie [t atteint la valeur maximum 1,24 pour les couples C(9)–C(1)–O(1), C(10)–C(4)–O(4)]. L'application du test d'hypothèse a été étendue aux longueurs et angles des liaisons carbone–hydrogène et aussi aux longueurs de liaisons carbone–oxygène bien que leur orientation relative soit indépendante de tout élément de symétrie. Les valeurs moyennes qui expriment la conformation la plus vraisemblable du noyau sont rassemblées dans la Fig. 2.

Le plan moyen de l'ensemble des atomes de carbone et d'oxygène* de la molécule calculé par la méthode de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959) aurait pour équation:

$$0,2393x + 0,7908y - 0,5632z' + 0,7746 = 0.$$

La variable χ^2 calculée à partir des écarts à ce plan [Tableau 7(a)] a pour valeur 57; la probabilité d'obtenir pour 10 degrés de liberté, un χ^2 supérieur ou égal à

* Sauf C(H₃). Les coordonnées des atomes intervenant dans le calcul sont affectés de poids égaux.

Tableau 6. Angles de liaisons et déviations standard – moyennes pondérées (Å)

C(2)–C(1)–C(9)	123° 09'	(33')	123° 02'	(24')
C(3)–C(4)–C(10)	122° 53'	(34')		
C(1)–C(2)–C(3)	118° 29'	(34')	118° 44'	(24')
C(4)–C(3)–C(2)	118° 57'	(35')		
C(1)–C(9)–C(10)	118° 01'	(32')	118° 11'	(23')
C(4)–C(10)–C(9)	118° 27'	(34')		
C(8)–C(9)–C(10)	118° 42'	(35')	118° 50'	(25')
C(5)–C(10)–C(9)	118° 56'	(35')		
C(7)–C(8)–C(9)	120° 49'	(38')	120° 43'	(27')
C(6)–C(5)–C(10)	120° 38'	(38')		
C(8)–C(7)–C(6)	120° 45'	(40')	120° 26'	(28')
C(5)–C(6)–C(7)	120° 07'	(41')		
C(9)–C(1)–O(1)	115° 17'	(32')	115° 45'	(23')
C(10)–C(4)–O(4)	116° 13'	(32')		
C(2)–C(1)–O(1)	121° 30'	(32')	121° 11'	(23')
C(3)–C(4)–O(4)	120° 53'	(33')		
C(1)–C(2)–C(H ₃)	123° 29'			
C(4)–C(3)–H(3)	124° 15'	(3° 37')		
C(3)–C(2)–C(H ₃)	118° 00'			
C(2)–C(3)–H(3)	116° 28'	(3° 37')		
C(10)–C(5)–H(5)	114° 26'	(3° 47')	113° 42'	(2° 40')
C(9)–C(8)–H(8)	112° 57'	(3° 44')		
C(6)–C(5)–H(5)	124° 53'	(3° 47')	125° 13'	(2° 40')
C(7)–C(8)–H(8)	125° 33'	(3° 44')		
C(5)–C(6)–H(6)	127° 49'	(3° 47')	126° 19'	(2° 40')
C(8)–C(7)–H(7)	124° 49'	(3° 44')		
C(7)–C(6)–H(6)	111° 25'	(3° 47')	112° 55'	(2° 40')
C(6)–C(7)–H(7)	114° 26'	(3° 44')		
C(1)–O(1)–H(1)	119° 27'	(4° 01')		
C(4)–O(4)–H(4)	119° 04'	(3° 50')		

(a) *Liaisons dirigées*

Ce sont d'abord des liaisons hydrogène établies entre groupements hydroxyles homologues par l'axe hélicoïdal; les distances entre oxygènes en position (1) ou en position (4) sont identiques (2,73 et 2,76 Å) et du même ordre de grandeur que celles observées dans la naphthohydroquinone: le groupement méthyle n'influe donc pas sur la possibilité qu'ont les groupes OH de former des liaisons.*

Les liaisons covalentes O-H font avec la direction $O \cdots O$ un angle de 5° et avec la normale au plan C-OH un angle de 24° . Cette répartition des liaisons n'est pas celle que l'on rencontre habituellement dans les cristaux où l'oxygène hybride sp^2 est conjugué par l'intermédiaire d'un de ses doublets avec un système insaturé: dans ce cas [Fig. 3(a)] les deux liaisons covalentes et la liaison hydrogène sont sensiblement dans le plan moléculaire (Julg, 1967). Ici la liaison hydrogène se fait dans la direction de l'orbitale non hybride qui décrit le doublet de l'oxygène [Fig. 3(b)]. L'orbitale hybride n'est donc pas utilisée. Nous avons déjà observé une répartition analogue dans la structure de la naphthohydroquinone.

Cette géométrie explique dans les deux cas l'écart angulaire de la liaison carbonyle au plan moléculaire. Nous verrons par la suite que les molécules liées sont presque perpendiculaires: dans ces conditions, les oxygènes homologues qui s'écartent normalement du plan tendent à se rapprocher de l'axe hélicoïdal, la distance de l'hydrogène au plan de la molécule homologue ne varie pratiquement pas mais la distance $H \cdots O$ tend à se raccourcir.

Le groupe CH en position 8 participe, semble-t-il, à une liaison dirigée d'un type très voisin. L'arrangement est défini comme suit (Fig. 7):

$$\begin{aligned} C(8, I) \cdots O(1, III + a) &= 3,38 \text{ \AA} & C-H \cdots O &= 167^\circ \\ H(8, I) \cdots O(1, III + a) &= 2,47 & H-C \cdots O &= 10^\circ \\ C(1) - O(1) \cdots H(8) &= 139^\circ. \end{aligned}$$

* Le spectre d'absorption infrarouge à l'état solide montre en effet l'existence d'une seule bande d'absorption ν_{OH} dans la région 3300 cm^{-1} .

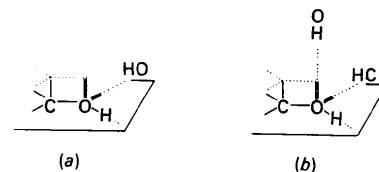
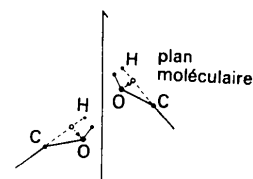


Fig. 3. Liaisons hydrogène du groupe carbonyle. (a) Cas général (b) Les naphthohydroquinones.

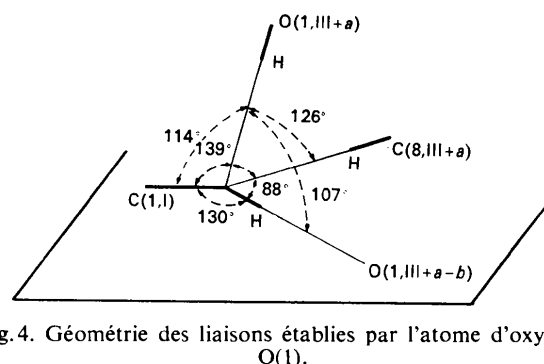


Fig. 4. Géométrie des liaisons établies par l'atome d'oxygène O(1).

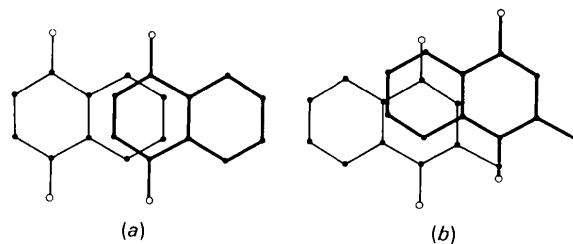


Fig. 5. Les recouvrements moléculaires. (a) Naphthohydroquinone (b) Méthyl-naphthohydroquinone.

Tableau 8. Distances interatomiques les plus courtes (Å)

O(1, I) ... O(1, III + a - b)	= 2,76 Å	C(5, I) ... H(5, II + b)	= 2,95 Å
O(4, I) ... O(4, III + a - b)	= 2,73	C(3, I) ... H(7, IV)	= 2,97
H(1, I) ... O(1, III + a - b)	= 1,66	C(H3, I) ... H(7, IV)	= 3,00
H(1, I) ... H(1, III + a - b)	= 2,30	C(6, I) ... H(5, II + b)	= 3,01
H(1, I) ... C(1, III + a - b)	= 2,57	C(2, I) ... H(7, II + b)	= 3,05
H(1, I) ... C(2, III + a - b)	= 3,13	C(8, I) ... O(1, III + a - b)	= 3,38
H(1, I) ... C(H3, III + a - b)	= 3,20	C(5, I) ... C(5, II + b)	= 3,59
H(4, I) ... O(4, III)	= 1,64	C(H3, I) ... C(H3, II + a + 2b + c)	= 3,61
H(4, I) ... H(4, III)	= 2,20	C(3, I) ... C(9, I + b)	= 3,56
H(4, I) ... C(4, III)	= 2,45	C(10, I) ... C(7, I + b)	= 3,61
H(4, I) ... C(10, III)	= 3,10	C(3, I) ... C(10, I + b)	= 3,64
H(4, I) ... C(5, III)	= 3,22	C(2, I) ... C(9, I + b)	= 3,66
H(5, I) ... H(5, II + b)	= 2,59	C(1, I) ... C(8, I + b)	= 3,67
H(8, I) ... O(1, III + a - b)	= 2,47	C(4, I) ... C(5, I + b)	= 3,68
		C(6, I) ... C(10, I + b)	= 3,70
		C(9, I) ... C(7, I + b)	= 3,70

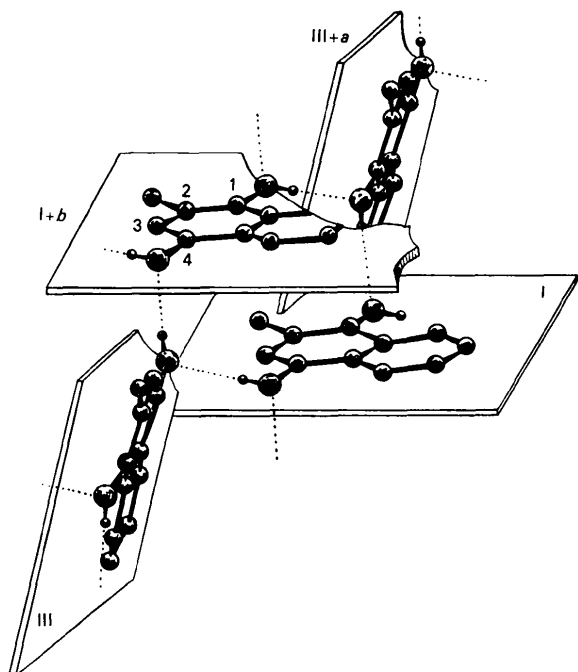


Fig.6. Enchainements moléculaires par liaisons hydrogène.

Ces distances sont très inférieures à la somme des rayons de van der Waals et l'atome d'hydrogène s'écarte peu de la direction C...O. La valeur de l'angle C-O...H indique que l'axe de la liaison C-H est approximativement celui de l'orbitale hybride décrivant le deuxième doublet de l'atome d'oxygène: il n'est pas douteux que nous soyons en présence d'une liaison de van der Waals à caractère hydrogène (Sutor, 1962, 1963). La répartition des liaisons autour de l'atome d'oxygène O(1) est schématisée dans la Fig.4. On notera que l'atome d'oxygène en position (4) ne présente pas de contact de ce type.

(b) *Contacts moléculaires*

Il n'existe pas de contacts de van der Waals très étroits dans cette structure si ce n'est H(1,I)...C(1,III+a+b) et H(4,I)...C(4,III) dont les valeurs (2,45 et 2,57 Å) très inférieures à la somme des rayons des atomes d'hydrogène et de carbone sont liées à l'existence des ponts hydrogène. On remarquera toutefois que les liaisons O-H font un angle faible avec la direction de l'orbitale π des atomes de carbone C(1) et C(4).

Les contacts carbone-carbone s'observent presque uniquement entre molécules superposées homologues par la translation b ; les valeurs s'échelonnent entre 3,55 et 3,70 Å.

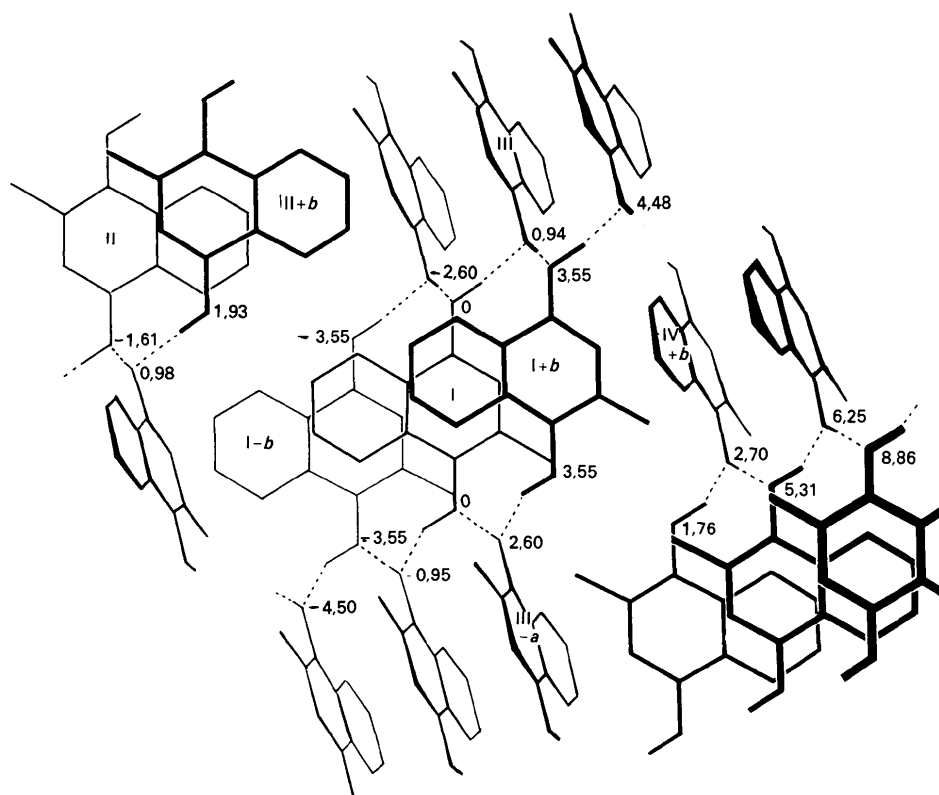


Fig.7. Environnement de la molécule et cotes des atomes rapportées au plan moyen.

(c) Organisation de la structure

Le cristal de méthyl-naphtohydroquinone est formé d'empilements des molécules parallèles de direction [010]; la distance entre plans est de 3,55 Å l'inclinaison sur l'axe de la pile est de 38°: le recouvrement moléculaire, s'il est notable, n'intéresse pas tout le noyau naphthalène mais se fait entre cycles benzéniques et noyaux phénols.

C'est un phénomène très voisin de celui mis en évidence dans la naphtohydroquinone; dans le dérivé substitué le recouvrement est modifié de manière à mettre en superposition atome d'oxygène et groupement méthyle d'une part, atome d'oxygène et carbone hybride sp^2 d'autre part (Fig. 5). Cette configuration pourrait expliquer l'intervalle plus important observé entre plans moléculaires (0,07 Å).

Les liaisons hydrogène O-H... relie, autour des axes hélicoïdaux, deux empilements pour créer des feuillets moléculaires parallèles au plan (001). Les molécules font entre elles un angle de 75° (Fig. 6).

Aucune autre liaison forte n'existe pour assurer la cohésion entre feuillets parallèles distants de $c/2$ (Fig. 7); ceux-ci sont arrangés suivant un close-packing classique pour lequel chaque colonne est entouré de six colonnes identiques.

Références

- ABRAHAMSON, S. & MASLEN, E. N. (1963). *Z. Kristallogr.* **118**, 1.
 BRUSENTEV, F. A. (1963). *Soviet Phys. Cryst.* **8**, 263.
 CRUICKSHANK, W. J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 504.
 FIESER, F. L. (1940). *J. Biol. Chem.* **133**, 391.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1016.
 JULG, A. (1967). *Chimie Quantique, Chimie Théorique*. Paris: Dunod.
 MAARTMANN-MOE, K. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 979.
 SAKURAI, T. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 320.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 SUTOR, J. (1962). *Nature, Lond.* **195**, 68.
 SUTOR, J. (1963). *J. Chem. Soc.* p. 1105.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 60

The Crystal and Molecular Structure of Diaquobis-(2,2'-biimidazole)nickel(II) Dinitrate, $Ni(C_6H_6N_4)_2(H_2O)_2(NO_3)_2$

BY ALAN D. MIGHELL, CURT W. REIMANN AND FLOYD A. MAUER

Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234, U.S.A.

(Received 7 December 1967)

The crystal and molecular structure of diaquobis-(2,2'-biimidazole)nickel(II) dinitrate, $Ni(C_6H_6N_4)_2(H_2O)_2(NO_3)_2$, was determined by single-crystal X-ray diffraction techniques. This compound crystallizes in the monoclinic system with $a = 10.3925 \pm 0.0004$ Å, $b = 9.6284 \pm 0.0004$ Å, $c = 9.9615 \pm 0.0003$ Å, $\beta = 96.308 \pm 0.003^\circ$, space group $P2_1/n$, $\rho_c = 1.63$ g. cm $^{-3}$, and $Z = 2$. Three-dimensional data (3151 reflections) were used and the structure solved by the heavy atom method. The $Ni(C_6H_6N_4)_2(H_2O)_2(NO_3)_2$ molecule is centrosymmetric with the nickel atom at the center of an octahedron formed by two water oxygen atoms and four nitrogen atoms. The four coordinating nitrogen atoms, two from each biimidazole molecule, form a parallelogram (3.193×2.711 Å) which is nearly a rectangle. The structure consists of these complex cations linked to one another by nitrate anions which are hydrogen bonded to the coordinated water molecules, and to the N-H groups in the biimidazole molecules. All hydrogen atoms in this structure were located in a difference map. Final refinement of this model by three-dimensional anisotropic least-squares analysis resulted in an R value of 5.2%.

Introduction

As part of a program in the investigation of the relationship between the detailed crystallographic environment and the spectra of transition element ions the complex, diaquobis-(2,2'-biimidazole)nickel(II) dinitrate, was prepared. From the chemical composition and preliminary unit cell data, it appeared likely that the nickel ion resides in a tetragonal or lower symmetry crystalline field. The presence of water in this complex, moreover, was taken as an indication that hydrogen bonding was present in the structure. The

structure determination of $Ni(C_6H_6N_4)_2(H_2O)_2(NO_3)_2$ was undertaken to provide the structural information required for an analysis of the polarized electronic absorption spectrum and to elaborate the details of the hydrogen bonding network.

Experimental

Crystals of $Ni(C_6H_6N_4)_2(H_2O)_2(NO_3)_2$ were grown by evaporation of an aqueous solution of $Ni(NO_3)_2$ and 2,2'-biimidazole. The data for the space group determination and the preliminary cell dimensions were ob-