

in a change in stacking arrangement, with a single 11-keto  $17\alpha$ -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,  $3\beta$ -hydroxyl. In both compounds there are two hydrogen bonds:  $3\beta$ -hydroxyl to 11-keto oxygen and  $3\beta$ -hydroxyl to  $17\alpha$ -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  $\alpha$ - $\beta$ (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  $3\beta$ -hydroxyl oxygen atom to the  $17\alpha$ -hydroxyl oxygen atom is of the head-to-tail type wherein the bonded molecules are related by one unit-cell translation in the  $\alpha$  direction. The  $3\beta$ -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  $17\alpha$ -hydroxyl oxygen and the 11-keto oxygen is of a modified paired tail-to-tail type resulting in an  $\alpha$ - $\alpha$ (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  $\beta$ - $\beta$ (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 HEJKOOP, 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-naphthohydroquinone-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 *P*2<sub>1</sub>/c with four molecules in a unit cell of dimensions *a*=13.50 *b*=4.49 *c*=14.83 Å  $\beta$ =104°. 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 OH...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-naphthohydroquinone-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 refroi-

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 naphtalène-diol-1,4 (Gaultier & 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 naphtyle; la présence de motifs analogues aux positions  $a/2$  et  $(a+c)/2$  implique la répétition par translation d'un

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

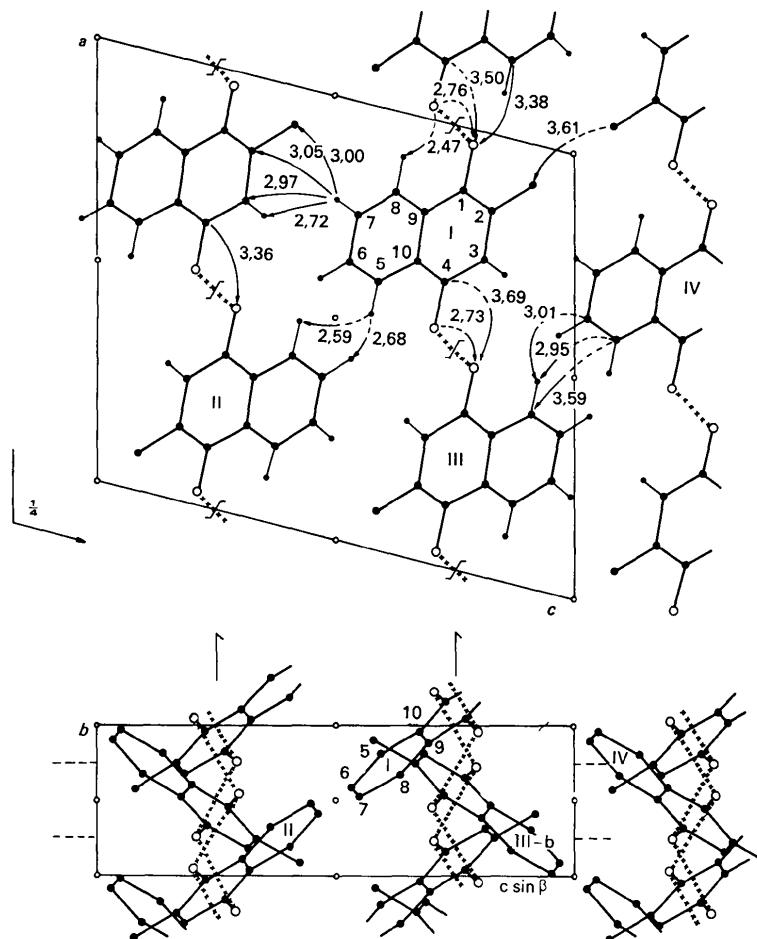


Fig. 1. Projections de la structure parallèlement à [010] et [100].

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

R	K	L	Y(OBS)	Y(CALC)	2	0	4	23.1600	26.5061	-8	0	10	<4.4500	0.2071	1	0	16	3.2188	1.1037	10	1	2	30.0000	-30.2612	
1	0	0	10.8100	17.5873	10	0	4	3.7700	-10.4200	-7	0	10	<4.3500	-0.1147	1	0	16	<2.8400	-1.0291	11	1	3	7.4100	-7.3042	
2	0	0	42.6500	-46.1239	11	0	4	4.5200	-0.2645	1	0	10	6.5900	-0.1147	2	0	16	5.2000	3.4358	-11	1	3	<1.1000	-2.1456	
3	0	0	<3.8600	2.3350	12	0	4	<4.2400	-1.7742	2	0	10	6.5900	-0.1147	3	0	16	5.2000	3.4358	-11	1	3	<1.1000	-2.1456	
4	0	0	10.0000	-1.1800	13	0	4	4.4200	-0.2046	1	0	10	7.2600	4.9540	4	1	16	5.2000	3.4358	-11	1	3	4.7400	-4.1289	
5	0	0	1.3751	-11.5264	13	0	4	4.4200	-0.2046	1	0	10	7.2600	4.9540	5	1	16	5.2000	3.4358	-11	1	3	7.1000	-7.5645	
6	0	0	14.3300	11.4973	13	0	4	4.5000	3.9517	5	0	10	9.0200	-7.3408	1	1	16	5.2000	3.4358	-11	1	3	61.4600	67.5045	
7	0	0	14.8800	14.1920	11	0	4	4.5200	-2.1736	6	0	10	5.4200	-7.3408	2	1	16	5.0800	-9.0111	-10	1	3	40.3600	42.9144	
8	0	0	9.3300	-8.6662	10	0	4	13.7200	0	7	0	10	<5.5800	-1.9888	3	1	16	<4.8000	-2.7131	1	1	3	13.1500	-12.6378	
9	0	0	4.4200	-1.0000	11	0	4	11.2800	1.1585	8	0	10	7.0000	-1.7000	4	1	16	4.3700	-5.3493	2	1	3	2.6000	-2.6370	
10	0	0	11.6800	-11.4574	8	0	4	10.4900	-0.9473	11	0	12	6.0000	4.4900	14.4675	14	1	16	1.0000	-11.0000	3	1	3	24.0000	-24.0000
11	0	0	6.2100	-7.0319	7	0	4	10.4900	-0.9473	11	0	12	6.0000	4.4900	6.8878	11	1	16	5.1500	1.2497	4	1	3	20.9500	4.6274
12	0	0	13.6500	-11.6266	6	0	4	23.3700	23.3393	10	0	12	6.3500	4.4900	4.9872	9	1	16	4.5200	-2.3712	5	1	3	3.8800	0.5103
13	0	0	4.3500	-3.2154	5	0	4	<5.5800	2.6118	12	0	12	6.5200	4.5200	-0.9748	8	1	16	4.8200	-1.4142	6	1	3	5.8700	4.4284
14	0	0	7.0000	-1.0000	4	0	4	24.4000	-4.1820	13	0	12	6.8000	4.9540	8.4923	7	1	16	4.2500	-4.7400	4	1	3	21.0300	-20.8483
15	0	0	<1.1000	-1.0677	3	0	4	24.4000	-4.1820	13	0	12	6.8000	4.9540	-0.9482	8	1	16	4.2500	-4.7400	4	1	3	21.0300	-20.8483
16	0	0	7.7200	8.1164	2	0	4	8.5200	-7.7345	6	0	12	8.2100	-7.0691	6	1	16	26.5700	24.1046	9	1	3	5.5400	3.3876	
17	0	0	17.9700	17.2040	1	0	4	12.2400	9.4779	5	0	12	8.2100	-7.9380	12	1	16	<4.8000	-3.7271	10	1	3	4.2731	4.2144	
18	0	0	5.3700	-4.1023	0	0	4	17.9700	-19.4299	6	0	12	8.7851	-8.5862	4	1	16	20.5000	21.2732	12	1	4	<5.1200	1.2731	
19	0	0	12.0000	-12.0000	1	0	4	6.2100	6.1567	5	0	12	8.7851	-8.5862	2.3646	14	1	16	19.1000	-2.2126	11	1	4	6.0000	3.1014
20	0	0	4.7700	3.3786	2	0	4	8.8400	-6.2177	5	0	12	8.7851	-8.5862	1.4035	11	1	16	14.8000	-1.4035	10	1	4	4.9200	4.3232
21	0	0	48.0500	44.0462	3	0	4	7.5000	-6.1512	1	0	12	8.7851	-8.5862	-2.0977	11	1	16	36.3700	-4.6040	9	1	4	4.5200	3.5019
22	0	0	7.2600	-3.4920	4	0	4	13.7200	13.3102	12	0	12	8.7851	-8.5862	3.4176	1	1	16	12.0900	<8.8338	-8	1	4	21.1400	-21.2923
23	0	0	6.7050	-55.4200	5	0	4	3.8200	-2.1558	1	0	12	8.7851	-8.5862	-4.6812	10	1	16	44.8200	-1.4142	6	1	3	13.3400	12.3537
24	0	0	5.5000	-1.0000	6	0	4	4.2400	-0.9473	11	0	12	8.7851	-8.5862	4.4900	11	1	16	4.8200	-1.4142	6	1	3	4.2500	-4.7400
25	0	0	1.3751	-1.0677	7	0	4	24.4000	-4.1820	12	0	12	8.7851	-8.5862	-0.9482	8	1	16	4.2500	-4.7400	4	1	3	21.0300	-20.8483
26	0	0	17.1400	-16.4036	8	0	4	13.7200	13.3102	12	0	12	8.7851	-8.5862	3.4176	1	1	16	12.0900	-12.3971	-6	1	4	4.9200	-4.3237
27	0	0	25.8600	-23.2729	8	0	4	14.7000	-24.7013	4	0	12	10.2100	-9.7714	4	1	16	4.2300	-7.7703	-4	1	4	11.1900	-12.3093	
28	0	0	45.0300	37.4567	9	0	4	19.6900	-19.3867	5	0	12	<4.4500	0.8962	-5	1	16	6.8900	-5.6187	10	1	3	3.6100	-2.4194	
29	0	0	43.1300	54.1330	10	0	4	4.4000	4.4292	6	0	12	10.2100	-9.4988	6	1	16	20.5000	-27.0669	-2	1	4	38.8200	-41.3206	
30	0	0	7.0000	-1.0000	11	0	4	11.2800	1.0637	7	0	12	10.2100	-9.4988	0.9427	7	1	16	19.1000	-20.3661	-1	1	4	40.6000	-45.7555
31	0	0	13.1100	-19.4675	12	0	4	4.4000	-0.9473	11	0	12	10.2100	-9.4988	-0.9427	7	1	16	19.1000	-20.3661	1	1	4	11.9700	-11.3333
32	0	0	6.7490	-6.6260	11	0	4	7.2300	-7.0768	-10	0	14	3.7900	-1.0224	1.0224	9	1	16	15.9800	17.7566	1	1	4	7.3800	-7.8084
33	0	0	2.3500	-6.6660	10	0	4	16.9500	-18.0615	-15	0	14	4.4200	-0.8495	10	1	16	15.9800	-17.7566	1	1	4	21.5200	-20.9145	
34	0	0	47.6600	-44.2631	9	0	4	8.2800	7.3448	-8	0	14	4.4200	-0.8495	11	1	16	12.0900	-12.3971	-1	1	4	24.0400	-24.2376	
35	0	0	5.0000	-1.0000	10	0	4	4.2400	-0.9473	11	0	14	4.4200	-0.8495	12	1	16	12.0900	-12.3971	-1	1	4	4.2500	-4.4284	
36	0	0	12.6800	-12.7864	11	0	4	4.0000	-4.1820	12	0	14	4.4200	-0.8495	13	1	16	12.0900	-12.3971	-1	1	4	4.2500	-4.4284	
37	0	0	3.6100	-3.1025	12	0	4	6.0300	4.8306	-5	0	14	4.4200	-0.8495	-0.5622	13	1	16	4.0400	-9.3718	0	1	4	7.1200	-7.1743
38	0	0	4.2600	3.8383	5	0	4	7.6100	-6.4650	-6	0	14	4.4200	-0.8495	-1.3212	12	1	16	5.8700	-5.0086	7	1	4	6.0400	-7.1351
39	0	0	4.2400	-4.9284	6	0	4	51.0300	-53.7339	-3	0	14	4.4200	-0.8495	10	1	16	3.8500	-5.0563	8	1	4	5.3800	-7.1482	
40	0	0	17.3000	-14.2600	-3	0	4	3.4688	1.1102	-2	0	14	26.5000	25.1856	-10	1	16	5.5000	4.4670	4	1	4	4.9700	-4.5404	
41	0	0	2.4500	-1.0000	14	0	4	4.2400	-0.9473	15	0	14	26.5000	25.1856	-10	1	16	5.5000	4.4670	4	1	4	4.9700	-4.5404	
42	0	0	5.0000	-1.0000	15	0	4	4.2400	-0.9473	16	0	14	26.5000	25.1856	-10	1	16	5.5000	4.4670	4	1	4	4.9700	-4.5404	
43	0	0	4.4000	-1.0000	16	0	4	4.2400	-0.9473	17	0	14	26.5000	25.1856	-10	1	16	5.5000	4.4670	4	1	4	4.9700	-4.5404	
44	0	0	4.4000	-1.0000	18	0	4	4.2400	-0.9473	19	0	14	26.5000	25.1856	-10	1	16	5.5000	4.4670	4	1	4	4.9700	-4.5404	
45	0	0	4.4000	-1.0000	20	0	4	4.2400	-0.9473	21	0	14	26.5000	25.1856	-10	1	16	5.5000	4.4670	4	1	4	4.9700	-4.5404	
46	0	0	4.4000	-1.0000	22	0	4	4.2400	-0.9473	23	0	14	26.5000	25.1856	-10	1	16	5.5000	4.4670	4	1	4	4.9700	-4.5404	
47	0	0	4.4000	-1.0000	24	0	4	4.2400	-0.9473	25	0	14	26.5000	25.1856	-10	1	16	5.5000	4.4670	4	1	4	4.9700	-4.5404	
48	0	0	4.4000	-1.0000	26	0	4	4.2400	-0.9473	27	0	14	26.5000	25.1856	-10	1	16	5.5000	4.4670	4	1	4	4.9700	-4.5404	
49	0	0	4.4000	-1.0000	28	0	4	4.2400	-0.9473	29	0	14	26.5000	25.1856	-10	1	16	5.5000	4.4670	4	1	4	4.9700	-4.5404	
50	0	0	4.4000	-1.0000	30	0	4	4.2400	-0.9473	31	0	14	26.5000	25.1856	-10	1	16	5.5000	4.4670	4	1	4	4.9700	-4.5404	
51	0	0	4.4000	-1.0000	32	0	4	4.2400																	

Tableau 1 (suite)

-5	2	8	11.1500	9.4078	0	2	13	5.0100	4.9280	-3	3	4	3.3800	3.5038	3	4	0	4.2.7000	4.1346	-4	4	5	4.2.700	-0.4875		
-3	2	8	12.3751	12.4508	2	3	0	15.3100	15.9551	-1	3	4	7.4000	6.8934	4	0	0	3.3400	3.2607	-5	4	5	4.2.1188	0.4371		
-2	2	9	4.4000	6.8000	3	3	0	6.3500	6.0875	0	3	4	<2.2900	0.6005	6	4	0	<2.5300	0.5571	-4	4	5	4.2.1500	0.4019		
-1	2	8	5.0800	5.5271	4	3	0	6.0000	6.0845	1	3	4	2.4000	3.0200	7	4	0	11.5200	10.6833	-3	5	5	5.1800	-5.6700		
0	2	8	3.1000	2.0252	5	3	0	17.2800	-1.0400	3	3	4	3.2600	3.7870	8	4	0	12.1000	10.6910	-2	4	5	4.0330	-0.9239		
1	2	8	15.3751	-16.5336	6	3	0	2.9900	-1.0085	3	3	4	4.4100	3.7070	-9	4	1	1.0175	-1.1400	-1	5	5	5.2000	-0.1535		
2	2	8	6.2400	5.7200	7	3	0	<3.2300	-2.5185	4	3	4	2.9900	7.6100	1.9287	-8	4	2.7000	2.6349	1	5	5	5.2760	-2.1860		
3	2	8	4.4300	4.2274	8	3	0	5.3800	-6.2449	5	3	4	7.6100	4.4100	-1.4209	-7	4	1	9.8200	10.0720	2	4	5	7.5500	13.5902	
4	2	8	4.4800	4.4712	-9	3	0	4.0138	4.5340	6	3	4	4.4100	-1.4209	-6	4	0	3.4900	4.2957	3	5	5	6.3800	-6.3774		
5	2	8	4.4800	-0.0407	-8	3	1	1.4000	1.4000	0	3	4	3.2000	3.2000	4.4200	4.9276	-4	4	1	1.9100	1.8020	-6	4	5	3.7000	-0.4849
6	2	8	4.4800	1.5670	-8	3	1	12.0200	-1.1174	-6	3	4	4.5200	4.9276	-4	4	1	1.9100	1.8020	-6	4	5	3.7000	-0.4849		
7	2	8	15.2000	-17.4909	-6	3	1	9.0200	7.6004	5	3	4	<3.2600	-1.8379	-3	4	1	1.6700	0.3217	-5	4	5	<2.4400	1.4285		
8	2	8	4.4500	-0.9902	-5	3	1	4.6400	-4.3989	-6	3	4	9.8100	9.1838	-2	4	1	1.4300	-2.5931	-4	4	5	2.1100	-2.7566		
-2	2	9	4.4100	-2.4141	1	3	1	13.7500	14.4164	-3	3	4	2.6700	-2.7564	-1	4	1	1.1700	0.0267	-3	4	5	<2.1700	0.3054		
-4	2	9	4.4876	9.6467	3	3	1	20.0000	5.4229	-2	3	4	12.0000	12.4500	0	4	1	4.7117	-2	4	4	5	2.1500	-2.2200		
-3	2	9	4.0038	3.6840	-2	3	1	20.0000	1.0221	-2	3	4	4.4100	4.8223	1	4	1	1.0200	1.0200	-3	4	5	3.4000	-0.1010		
-2	2	9	5.4300	6.3088	-1	3	1	14.2500	-1.4276	0	3	4	<2.5019	1.9367	1	4	1	1.5500	1.1999	0	4	5	4.0000	4.0723		
-1	2	9	4.4038	0.6183	0	3	1	2.1100	-1.8995	1	3	4	5.3500	-5.5755	3	4	1	1.7500	-1.6941	1	4	5	6.2900	6.5222		
1	2	9	1.9000	-2.0500	-2	3	1	8.0275	8.2609	2	3	4	8.0275	8.4055	4	4	1	1.9800	0.3555	2	4	5	7.8800	-7.8022		
2	2	9	5.3900	3.3622	2	3	1	4.2000	4.2000	0	3	4	2.9800	2.9800	4	4	1	1.5500	1.5500	2	4	5	4.7330	-5.3592		
1	2	9	6.4300	7.6750	3	3	1	2.2000	0.7571	4	3	4	7.5300	8.1160	7	4	1	1.1200	1.1798	8	4	5	6.4300	-6.3581		
3	2	9	4.5100	1.9917	4	3	1	14.2800	-14.2679	5	3	4	6.9000	6.8069	8	4	1	3.5600	4.0932	-6	4	5	2.6100	2.7916		
4	2	9	4.5800	4.3108	5	3	1	5.3200	6.3059	6	3	4	<3.4300	-0.1300	-8	4	2	3.6100	8.8521	-5	4	5	3.6100	-4.2925		
5	2	9	4.5500	4.3100	5	3	1	3.0500	-4.5042	-5	3	4	2.7650	-2.7650	-7	4	2	10.2800	5.6924	-4	4	5	2.6000	-3.4158		
6	2	9	4.4500	4.4724	7	3	1	3.2000	3.2000	0	3	4	3.5019	3.5019	0	4	2	4.2000	4.6464	-3	4	5	4.2700	-3.9200		
7	2	9	4.4100	-2.7134	8	3	1	4.9400	-2.2421	-3	3	4	14.9300	-15.3402	5	3	4	4.8500	-4.8505	-2	4	5	2.1500	-0.9800		
8	2	9	4.8100	-10.5085	-9	3	1	13.0500	8.4907	-2	3	4	12.2000	-11.3484	-6	4	2	3.1800	3.1426	-1	4	5	2.2400	-0.0923		
-9	2	10	6.1000	5.3474	-8	3	2	20.3390	-14.7400	-1	3	4	8.0500	10.1864	-3	4	2	1.7200	0.0479	0	4	5	3.2500	2.9098		
-2	2	10	4.4600	-0.4604	-8	3	2	7.5800	8.0151	0	3	4	8.9000	8.9000	-4	4	2	4.0100	4.3348	1	4	5	3.5019	-3.7093		
-7	2	10	9.1400	-8.7408	-6	3	2	8.0000	8.0000	0	3	4	12.3375	-12.0400	3	4	2	1.0200	1.1780	-3	4	5	2.2900	-0.4000		
-6	2	10	4.4500	1.6874	3	2	2	10.8100	-12.0238	2	3	4	12.9400	13.6934	0	4	2	17.8100	-15.5888	-3	4	5	1.3000	-2.3845		
-5	2	10	4.4800	-1.7510	-4	3	2	7.2300	-7.9890	3	3	4	3.2000	-2.0502	1	4	2	11.5000	5.0542	-6	4	5	6.7620	-7.1858		
-4	2	10	4.4100	-3.1290	-3	3	2	3.4900	2.2352	4	3	4	9.9300	-10.1624	2	4	2	1.6900	-2.9866	-5	4	5	3.4600	-4.7446		
-3	2	10	4.4600	-2.4300	-2	3	2	10.5800	-9.9238	5	3	4	5.3700	-5.3736	3	4	2	1.9100	0.5106	-6	4	5	4.0038	-4.1322		
-2	2	10	4.4300	2.9548	-1	3	2	13.0000	-1.0241	-5	3	4	3.7000	-3.7000	1	4	2	2.1900	0.4418	-2	4	5	4.1500	-5.9595		
-1	2	10	18.4500	-19.1870	0	3	2	5.8500	-7.1837	-4	3	4	9.0200	10.8712	5	3	4	2.1900	0.4418	-2	4	5	3.8190	-2.4487		
0	2	10	7.0200	-7.3017	1	3	2	1.7500	2.0266	-3	3	4	9.2300	8.2064	6	4	2	4.7300	5.3509	-1	4	5	3.4140	-2.2900		
1	2	10	16.4800	18.2116	2	3	2	(2.0019	0.3995	-2	3	4	22.1300	-22.6198	-7	4	3	4.3200	-3.5524	0	4	5	2.9000	1.3750		
2	2	10	4.4200	0.4200	4	3	2	2.0000	4.0200	4	3	4	2.7000	-2.7000	7	4	3	4.2000	3.9450	1	4	5	2.2300	-1.3112		
3	2	10	4.4200	4.4212	5	3	2	(2.9100	-0.0734	1	3	4	8.6400	8.5248	-2	4	3	1.9800	-2.3999	2	4	5	2.2700	-4.4000		
4	2	10	4.4200	-2.4795	6	3	2	6.2600	7.5792	2	3	4	15.3700	14.6438	-3	4	3	1.8400	-2.3718	4	4	5	4.1700	-5.1263		
7	2	10	4.5100	-6.8428	7	3	2	6.3500	-5.3512	3	3	4	4.4100	3.9462	-2	4	3	1.6900	-2.6993	-5	4	5	3.9300	-3.1986		
2	2	10	12.1000	12.1626	3	3	2	12.1400	-11.4999	4	3	4	7.34300	-1.9292	-1	4	3	1.6200	1.8273	-6	4	5	3.9200	-3.5988		
-4	2	11	4.4100	8.4561	9	3	2	21.0000	-21.4501	-7	3	4	5.3000	-5.3000	0	4	2	1.9200	-0.5336	-3	4	5	1.4500	-6.7218		
-5	2	11	4.6200	0.1730	-7	3	2	4.8200	-3.9488	5	3	4	3.4300	3.0741	1	4	2	1.8000	-0.5336	-3	4	5	2.1200	-1.1594		
-4	2	11	4.5800	-4.8024	-6	3	2	5.0138	4.1070	-5	3	4	3.3500	0.0428	2	4	2	1.8800	-2.1506	-1	4	5	2.1700	-3.6821		
-3	2	11	4.5500	2.1096	-5	3	2	8.2300	6.4566	-4	3	4	11.5500	-12.6471	3	4	3	7.9800	8.4040	0	4	5	2.2700	1.4557		
-2	2	11	6.6400	-8.7745	4	3	2	3.8200	-1.6315	-5	3	4	9.1400	3.6769	-2	4	3	1.2500	-1.2500	1	4	5	4.8700	-5.0061		
1	2	11	12.1000	-1.1380	5	3	3	6.4600	-6.6264	-4	3	4	9.5200	-9.4626	-1	4	3	1.8594	-2.1595	2	4	5	4.27447	(39)		
0	2	12	4.6500	-3.5166	6	3	3	6.7900	5.4423	-3	3	4	10.3700	-10.7246	0	4	4	4.0400	3.7124	-4	4	5	4.21837	(34)		
1	2	12	6.1400	-6.1040	-8	3	4	7.0500	-9.9887	-1	3	4	9.4100	0.7212	2	4	4	20.8000	18.9001	-4	4	5	4.03860	-4.4752		
1	2	12	5.0800	-3.5554	-7	3	4	9.0200	5.5621	0	3	4	12.5200	12.1059	3	4	4	<2.1200	1.1123	-	4	5	4.0400	-3.5848		
2	2	12	4.6200	-0.8144	-6	3	4	4.8200	-4.7227	1	3	4	3.4300	3.4300	-4	4	4	<2.2100	0.1364	-	4	5	0.7155	-0.8479		
-8	2	13	6.9100	-6.6212	5	3	4	4.93																		

naphtohydroquinone 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:

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

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

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

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

(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 fiabilité 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

	$i$	$B_i$	$q_{ix}$	$q_{iy}$	$q_{iz}$
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

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C(1)	0,00326	$42,10^{-5}$	$0,03964$	$359,10^{-5}$	0,00620	$45,10^{-5}$
C(2)	0,00461	(47)	0,05160	(429)	0,00499	(43)
C(3)	0,00472	(45)	0,05245	(438)	0,00466	(36)
C(4)	0,00409	(44)	0,04958	(393)	0,00587	(46)
C(5)	0,00424	(44)	0,05411	(437)	0,00555	(45)
C(6)	0,00668	(57)	0,06236	(488)	0,00583	(48)
C(7)	0,00501	(48)	0,07297	(504)	0,00637	(48)
C(8)	0,00347	(44)	0,05494	(408)	0,00551	(44)
C(9)	0,00431	(44)	0,00385	(380)	0,00523	(42)
C(10)	0,00539	(48)	0,04006	(357)	0,00509	(42)
C(H3)	0,00677	(56)	0,08200	(575)	0,00639	(50)
O(1)	0,00347	(27)	0,05739	(285)	0,00831	(33)
O(4)	0,00397	(28)	0,05550	(283)	0,00930	(36)

Tableau 5. Longueurs de liaisons et déviations standard – moyennes pondérées ( $\text{\AA}$ )

C(1)–C(2)	1,383	(0,003)		
C(3)–C(4)	1,390	(0,009)	1,386	(0,006)
C(1)–C(9)	1,418	(0,008)		
C(4)–C(10)	1,409	(0,009)	1,414	(0,006)
C(8)–C(9)	1,416	(0,009)		
C(5)–C(10)	1,423	(0,009)	1,418	(0,006)
C(7)–C(8)	1,363	(0,010)		
C(5)–C(6)	1,357	(0,010)	1,365	(0,007)
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 naphtohydroquinone non substituée qui appartient au groupe d'espace *Pnma* (Gaultier & 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  $\chi^2$  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  $\chi^2$  supérieur ou égal à

\* Sauf C(H<sub>3</sub>). Les coordonnées des atomes intervenant dans le calcul sont affectés de poids égaux.

Tableau 6. Angles de liaisons et déviations standard – moyennes pondérées ( $\text{\AA}$ )

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')		
C(10)–C(4)–O(4)	116°13'	(32')	115°45'	(23')
C(2)–C(1)–O(1)	121°30'	(32')		
C(3)–C(4)–O(4)	120°53'	(33')	121°11'	(23')
C(1)–C(2)–C(H <sub>3</sub> )	123°29'			
C(4)–C(3)–H(3)	124°15'	(3°37')		
C(3)–C(2)–C(H <sub>3</sub> )	118°00'			
C(2)–C(3)–H(3)	116°28'	(3°37')		
C(10)–C(5)–H(5)	114°26'	(3°47')		
C(9)–C(8)–H(8)	112°57'	(3°44')	113°42'	(2°40')
C(6)–C(5)–H(5)	124°53'	(3°47')		
C(7)–C(8)–H(8)	125°33'	(3°44')	125°13'	(2°40')
C(5)–C(6)–H(6)	127°49'	(3°47')		
C(8)–C(7)–H(7)	124°49'	(3°44')	126°19'	(2°40')
C(7)–C(6)–H(6)	111°25'	(3°47')		
C(6)–C(7)–H(7)	114°26'	(3°44')	112°55'	(2°40')
C(1)–O(1)–H(1)	119°27'	(4°01')		
C(4)–O(4)–H(4)	119°04'	(3°50')		

cette valeur pour des atomes appartenant effectivement au plan calculé est inférieure à 0,001. L'ensemble ne peut donc être considéré comme plan.

Tableau 7. Écarts aux plans moyens du diol et du noyau naphtalène

(a)	(b)
C(1)	-0,015 Å
C(2)	-0,004
C(3)	0,013
C(4)	0,001
C(5)	0,003
C(6)	0,012
C(7)	0,009
C(8)	-0,015
C(9)	-0,014
C(10)	-0,017
O(1)	0,024
O(4)	0,001
C(1)	-0,003 Å
C(2)	0,005
C(3)	0,014
C(4)	-0,002
C(5)	-0,003
C(6)	0,008
C(7)	0,013
C(8)	-0,006
C(9)	-0,007
C(10)	-0,018
C(H3)	-0,019
O(1)	0,044
O(4)	-0,010

Le plan moyen du noyau naphtalénique a pour équation:

$$0,2451x + 0,7902y - 0,5615z' + 0,7888 = 0.$$

A la valeur 20 pour la variable  $\chi^2$  correspond, pour 8 degrés de liberté, une probabilité très voisine de 0,01; les écarts des atomes de carbone, portés Tableau 7(b), ne sont donc pas significatifs. L'atome d'oxygène O(1) s'écarte indiscutablement du plan moléculaire; l'effet stérique bien connu du groupement méthyle est pour partie responsable du phénomène (méthyle et oxygène sont de part et d'autre du plan à -0,019 et 0,044 Å; la distance carbone-oxygène est 2,84 Å pour la somme 3,20 Å des rayons de van der Waals). Cependant, cet écart très important a déjà été observé pour la naphto-

hydroquinone; il pourrait s'expliquer par les tensions dues aux liaisons hydrogène.

(b) *L'influence du méthyle. Comparaison à la naphtohydroquinone*

Le noyau naphtalène a perdu, semble-t-il, le troisième plan  $m$  de la symétrie originale. Cela se marque surtout dans la différence de 0,021 Å entre les longueurs moyennes des liaisons C(1)-C(2) et C(7)-C(8); la différence du même ordre observée entre les liaisons C(2)-C(3) et C(7)-C(6) est moins significative, compte tenu de la valeur plus élevée de la variance.

On remarquera l'identité des longueurs des liaisons C(8)-C(9) et C(1)-C(9) contrairement à ce que nous avons admis pour la naphtohydroquinone. Il n'est pas impossible que cette dernière conclusion puisse être remise en question car l'application du test de Student crée un intervalle d'écart non fortuit mais dans lequel l'évènement pourra, quand même, se produire exceptionnellement. Il ne nous paraît pas cependant raisonnable de choisir une probabilité plus faible, sans risquer de masquer certains phénomènes réels.

Le groupement méthyle ne modifie pas de façon très sensible la conformation de la molécule cristalline de naphtohydroquinone:

(i) Les écarts observés sur les longueurs et angle de liaisons du cycle phényle non substitué, inférieurs à 0,02 Å et 40° sont trop faibles pour être significatifs bien qu'ils traduisent une tendance à la dilatation du cycle.

(ii) Les longueurs de liaisons de l'enchainement du cycle phényle substitué O(1)C(1)C(2)C(3)C(4)O(4) sont nettement allongées: 0,01 Å pour la liaison carbonyle, 0,03 Å pour les liaisons entre atomes de carbone. On notera que si la longueur de la liaison carbonyle moyenne est identique à celle trouvée récemment dans des composés comme l'hydroquinone  $\gamma$  (Maartmann-Moe, 1966) ou la quinhydrone triclinique (Sakurai, 1965), les longueurs des liaisons C(1)-C(2) et C(2)-C(3) sont supérieures à celles trouvées dans le naphtalène substitué ou non substitué (Cruickshank, 1957).

(iii) La liaison covalente moyenne C-H est du même ordre de grandeur que celle observée dans la naphtohydroquinone (0,97 Å); par contre, les liaisons O-H sont toutes deux allongées de plus 0,10 Å (1,08 pour 0,95 Å); il n'est cependant pas possible d'affirmer que la différence est vraiment significative. Les liaisons carbonyles sont situées de part et d'autre du plan moléculaire; les écarts angulaires importants sont de 26°, alors qu'ils n'étaient que de 13° dans la naphtohydroquinone. Si l'on se souvient que le couplage entre orbitales  $\pi$  est d'autant plus élevé que leurs axes sont parallèles et qu'il décroît quand augmente le cosinus de l'angle qu'ils forment, on rapprochera l'allongement des liaisons carbonyles de la rotation observée.

*Interactions moléculaires et organisation de la structure*

Les distances interatomiques inférieures à la somme des rayons de van der Waals sont données Tableau 8.

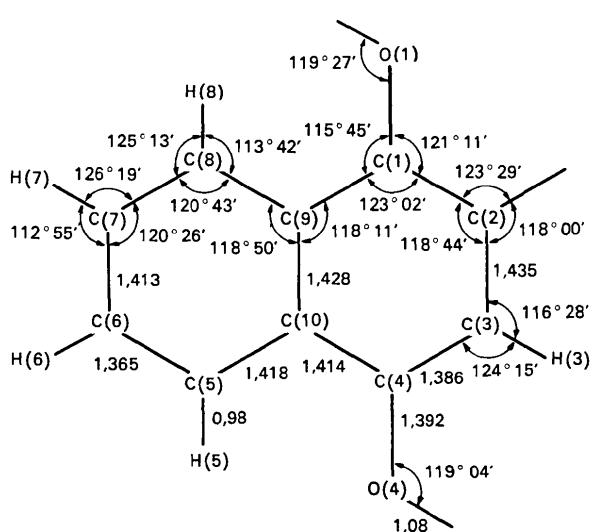


Fig. 2. Longueurs et angles des liaisons intramoléculaires. Valeurs moyennes.

(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 naphtohydroquinone: 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...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 naphtohydroquinone.

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...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  $\nu OH$  dans la région  $3300 \text{ cm}^{-1}$ .

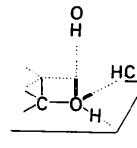
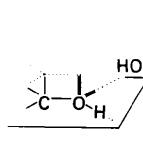
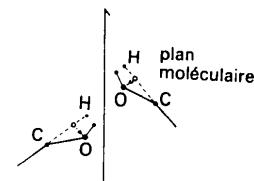


Fig. 3. Liaisons hydrogène du groupe carbonyle. (a) Cas général (b) Les naphtohydroquinones.

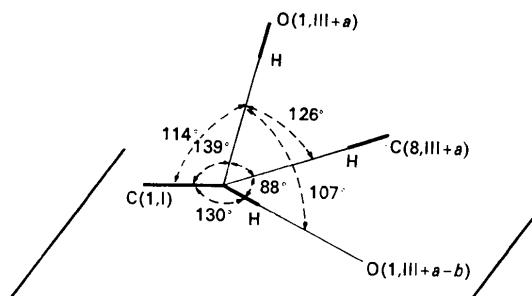


Fig. 4. Géométrie des liaisons établies par l'atome d'oxygène O(1).

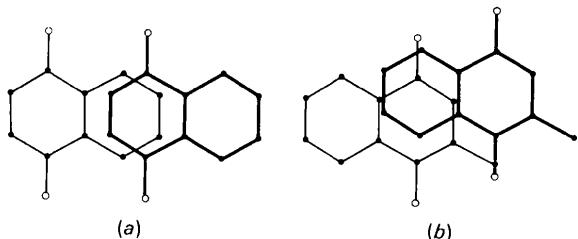


Fig. 5. Les recouvrements moléculaires. (a) Naphtohydroquinone (b) Méthyl-naphtohydroquinone.

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

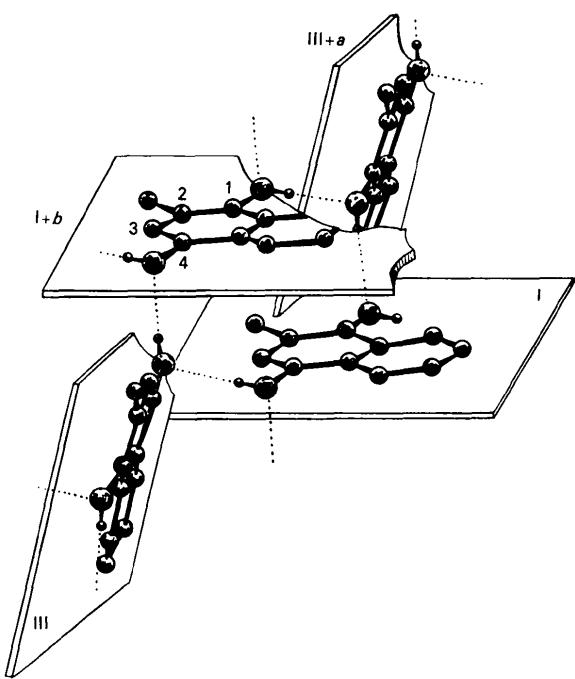


Fig. 6. Enchainements moléculaires par liaisons hydrogène.

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  $\pi$  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.

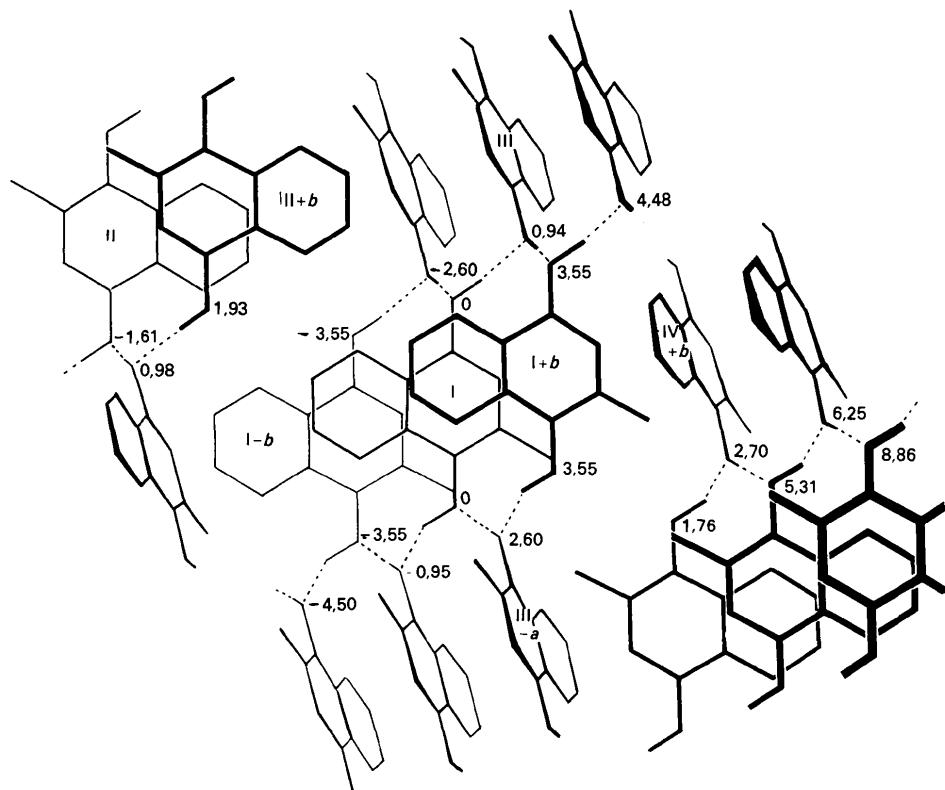


Fig. 7. Environnement de la molécule et cotes des atomes rapportées au plan moyen.

(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 groupe-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... relient, 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.  
 BRUSENTSEV, 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, $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$

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,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ , 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  $P2_1/n$ ,  $\rho_c = 1.63 \text{ g.cm}^{-3}$ , and  $Z = 2$ . Three-dimensional data (3151 reflections) were used and the structure solved by the heavy atom method. The  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$  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 ( $3.193 \times 2.711$  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  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$  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  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$  were grown by evaporation of an aqueous solution of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  and 2,2'-biimidazole. The data for the space group determination and the preliminary cell dimensions were ob-