

- DAVIS, M. & HASSEL, O. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181.
- DUNITZ, J. D. & ROLLETT, J. S. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 327.
- HAAKE, P. C. & WESTHEIMER, F. H. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1102.
- HAMILTON, W. C., LA PLACA, S. J., RAMIREZ, F. & SMITH, C. P. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2268.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1964). *A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. Oak Ridge National Laboratory, ORNL-3794.
- KHORANA, H. G., TENER, G. M., WRIGHT, R. S. & MOF-FATT, J. G. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 430.
- KUMAMOTO, J., COX, J. R., JR & WESTHEIMER, F. H. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4858.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd. edition. Ithaca: Cornell University Press.
- SPRATLEY, R. D., HAMILTON, W. C. & LADELL, J. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2272.
- STEITZ, T. A. & LIPSCOMB, W. N. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2488.
- WESTHEIMER, F. H. (1957). In Special Publication No. 8, p. 1. London: The Chemical Society.
- WILLIAMS, D. E. & RUNDLE, R. E. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1660.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 419

Structures Cristallines des Dérivés 2 et 2,3 de la Naphtoquinone-1,4.

IX. Amino-3-naphtoquinone-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)

The crystalline structure of 3-amino-1,4-naphthoquinone has been determined by X-ray diffraction methods. The crystals are monoclinic ($P2_1/c$). Three-dimensional integrated intensity data were collected on retigrams and operated by computers. The hydrogen bonds were deduced both from the location of the hydrogen atoms and from the distance between possible acceptors and donors. The distances between N(3) and the nearest oxygen atoms are 2.89₉ Å and 3.05₂ Å. The structure consists of piles of parallel molecules; the interplanar spacing within the column is short (3.49 Å).

Données expérimentales

Nous avons utilisé l'amino-3-naphtoquinone-1,4 pure des laboratoires Eastman Kodak. Cristallisé par sublimation très lente au voisinage de sa température de fusion ($F=210^\circ$) ce composé forme de belles aiguilles rouge-orangées de section propre à une étude radiocristallographique (0,1 mm²).

Le groupe spatial et les dimensions de la maille ont été déterminés respectivement sur diagrammes de De Jong et de Bragg, la rotation du cristal s'effectuant autour de l'axe d'allongement b .

Données cristallographiques

Système monoclinique.

$$\begin{aligned} a &= 17,03 \pm 0,02 \text{ \AA} , \\ b &= 3,96 \pm 0,01 , & \beta &= 125^\circ 30' . \\ c &= 14,72 \pm 0,02 . \end{aligned}$$

Volume de la maille: 808 Å³,

Groupe spatial: $P2_1/c$,

Nombre de molécule par maille: 4,

Densité calculée: 1,42 g.cm⁻³,

$F(000) = 360$.

Nous avons obtenu au moyen du rétigraphe de De Jong (radiation Cu $K\alpha$) les quatre plans réciproques

contenus dans la sphère de résolution et portant les réflexions $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$. Les intensités de 953 réflexions ont été retenues et mesurées par comparaison visuelle avec une échelle étalon. Ce nombre représente 50% environ du nombre total de réflexions contenues dans la sphère de rayon $2/\lambda_{Cu K\alpha}$.

Les facteurs de diffusion atomiques employés ont été calculés à partir des coefficients donnés par Brusentsev (1963).

Détermination de la structure

La détermination a pu être effectuée uniquement à partir des projections de la fonction de Patterson réalisées au moyen du photosommateur harmonique de von Eller.

Etude de la projection (010)

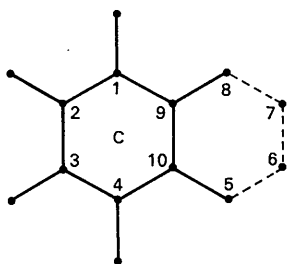
La projection (010) est de type $P2$ et contient deux molécules centrosymétriques dans la demi maille a , $c/2$.

La projection de la fonction de Patterson 'sur ponctualisée' par l'application des fonctions modifiées* fait apparaître au voisinage de l'origine quelques pseudo

* James (1948), Abrahamson & Maslen (1963), Waser & Schomaker (1953).

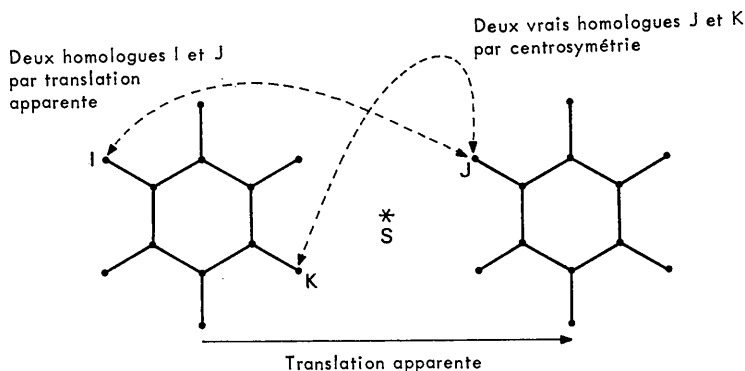
atomes intenses définissant, sans ambiguïté, orientation et grandeur des cycles de la molécule.

La localisation des centres moléculaires peut se faire en remarquant que, abstraction faite des atomes de carbone C(6) et C(7), la molécule est formée d'une distribution centrosymétrique de douze atomes de nombres atomiques voisins.



La correspondance entre deux molécules homologues par un centre cristallographique est l'analogie d'une translation; le vecteur translation de barycentre à barycentre est matérialisé par la très forte intensité du pseudo atome de poids:

$$\sum_1^{12} Z_i Z_j \approx 12 \times 6 \times 6 = 432 e^2.$$



La petitesse de la maille cristalline dans la direction **b** (3,96 Å) interdit tout recouvrement des molécules dans cette direction et aussi toute approche trop étroite des atomes sur la projection.

Nous avons alors donné à la molécule son encombrement maximal, obtenu en remplaçant chaque centre atomique par la trace de la sphère de van der Waals correspondant à l'espèce atomique.

Quatre hypothèses ont été testées par le calcul. Pour l'une d'elles le facteur de reliabilité de valeur initiale $R=0,42$ a pu être abaissé à la valeur $R=0,20$ après deux cycles d'affinement des positions atomiques.

Etude de la projection suivant [100]

Deux réflexions très intenses ont retenu notre attention: 011 et 012. La réflexion 012 détermine avec

une bonne précision la pente de la molécule sur cette projection. La réflexion 011 détermine la position du centre moléculaire qui doit se trouver en projection non loin d'un centre cristallographique.

Après quelques essais le facteur de reliabilité pour les seules réflexions $0kl$ était $R=0,34$.

Affinement tridimensionnel

Nous avons alors envisagé l'affinement des trois coordonnées x/a , y/b , z/c des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène de la molécule en tenant compte de l'ensemble des réflexions observées.

En un premier temps nous avons adopté un coefficient moyen d'agitation de Debye-Waller $B=3,5 \text{ \AA}^2$, puis nous avons donné à chaque atome un coefficient d'agitation indépendant isotrope; ces paramètres ont été à leur tour affinés.

Les atomes d'hydrogène ont alors été placés dans leurs positions théoriques proches des positions décelées par les cartes de densité des fonctions différences. Ceux des groupements C-H dans le plan moléculaire et dans une direction radiale depuis les centres de cycle - ceux du groupement NH_2 dans les directions $\text{N} \cdots \text{O}$ des deux groupements cétoniques voisins. Arbitrairement nous avons adopté pour ces hydrogènes un coefficient de Debye-Waller $B_{\text{H}}=2 \text{ \AA}^2$.

Les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène ont ensuite été affectés d'une agitation thermique aniso-

trope:

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

Les coefficients β_{ij} ont été affinés par une méthode des moindres carrés. Tous ces calculs ont été traités par un ordinateur IBM.1620.

Trois cycles terminaux d'affinement de l'ensemble des paramètres ont été effectués sur l'ordinateur IBM. 7044 de l'Institut de calcul de Toulouse en usant du programme de Busing-Levy. Le facteur de reliabilité final ne tenant pas compte des taches non mesurables est $R=0,08$.

Les calculs ont été conduits d'abord avec les valeurs pondérées pour lesquelles:

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

Table with 15 columns: M, K, L, Y(OBS), Y(CALC), and 10 columns of factor loadings. The table contains numerical data for various items and factors, with some cells containing symbols like '<' or '>'.

Tableau 1 (suite)

-6	1	17	3.7300	3.2800	-7	2	3	24.2800	21.2644	-1	2	6	3.3500	-1.9438	5	3	1	12.3100	-13.0095	-5	3	5	3.2590	-0.7964
-5	1	17	4.1250	3.5229	-6	2	3	19.1200	17.6647	0	2	6	3.1500	10.9074	6	3	1	3.7188	-4.0885	-4	3	5	3.1800	-2.0495
-15	1	18	4.0100	-4.4441	-5	2	3	14.7400	-12.2405	1	2	6	3.7100	0.0660	7	3	1	12.9900	14.9727	-3	3	5	3.4688	-4.8588
-14	1	18	4.1770	-2.3886	-4	2	3	14.7000	-15.1652	2	2	6	3.9100	2.1591	-10	3	2	7.1876	-8.5265	-2	3	5	3.4500	-16.5060
-13	1	18	4.1800	3.7887	-3	2	3	17.9500	-16.9653	-11	2	7	10.8751	10.6236	-9	3	2	7.7600	-7.5625	-1	3	5	3.2600	-2.9543
-12	1	18	4.1920	-1.0232	-2	2	3	19.9900	18.9636	-10	2	7	3.9500	-3.9805	-8	3	2	9.8000	8.6617	0	3	5	16.5300	-15.2603
-11	1	18	4.2700	4.7233	-1	2	3	15.3100	-9.3100	-9	2	7	3.4500	-2.6728	-4	3	2	3.5400	0.0988	1	3	5	16.5000	14.9521
-10	1	18	4.1720	-1.1909	0	2	3	25.0898	-24.5419	-8	2	7	3.2500	-5.7154	-6	3	2	3.2500	-3.9826	2	3	5	6.9131	7.1876
-9	1	18	4.1370	-4.0717	1	2	3	57.7200	49.5582	-7	2	7	6.0900	-5.9920	-5	3	2	2.9688	-3.1953	-11	3	6	3.9688	3.0616
1	2	0	18.3200	18.9675	3	2	3	2.8800	-2.8739	-5	2	7	3.4500	6.7825	-4	3	2	3.2188	-3.4871	-10	3	6	3.9300	4.4483
2	2	0	4.9200	-2.4633	3	2	3	12.4100	-12.6385	-5	2	7	3.7500	-3.1087	-3	3	2	12.3100	-12.9664	-9	3	6	3.8600	4.3183
3	2	0	7.2300	-7.5505	4	2	3	6.8300	-9.0745	-4	2	7	11.2500	9.1701	-2	3	2	17.3600	17.0106	-3	3	6	3.7500	-3.0713
4	2	0	6.7000	5.4841	5	2	3	4.0500	6.7875	-3	2	7	3.4800	2.3447	-1	3	2	2.1100	2.4763	-6	3	6	4.1800	4.0556
5	2	0	8.7100	-9.1529	6	2	3	15.0100	17.5857	-2	2	7	6.2800	5.9805	0	3	2	15.4800	-12.9664	-6	3	6	3.9400	9.9161
6	2	0	3.2100	0.6700	7	2	3	17.6500	-20.9970	-1	2	7	3.7100	-2.0001	1	3	2	2.8200	-5.0307	-5	3	6	3.4688	-2.4531
7	2	0	7.4539	-7.4539	-11	2	4	5.6600	-3.9303	-11	2	8	5.6600	6.7288	2	3	2	13.0600	-11.8872	-4	3	6	3.4688	-0.7430
8	2	0	6.3300	5.5182	-10	2	4	4.6500	-3.1213	-10	2	8	4.0200	1.3344	3	3	2	28.5600	-23.3371	-3	3	6	3.9688	1.4456
9	2	0	4.4500	5.7110	-9	2	4	24.7900	21.0859	-9	2	8	4.2800	4.4246	4	3	2	4.5400	4.9830	-2	3	6	4.2600	6.2271
10	2	0	2.2070	-2.0170	-8	2	4	3.3800	0.3992	-8	2	8	3.8100	4.4131	5	3	2	30.2100	26.8026	-1	3	6	3.6500	-0.3769
-9	2	1	3.5100	-2.9061	-7	2	4	3.1400	-0.2765	-7	2	8	3.7500	0.0450	6	3	2	11.5900	14.0607	0	3	6	4.0510	-3.3373
-8	2	1	4.5200	-3.6460	-6	2	4	23.7500	24.1977	-6	2	8	12.7300	-3.17704	7	3	2	5.4750	-7.7804	1	3	6	3.8600	2.7184
-7	2	1	3.3500	-4.0730	-5	2	4	2.7100	0.0032	-5	2	8	3.6800	-3.6669	-10	3	3	3.9688	-2.0856	-11	3	7	3.9688	-2.0807
-6	2	1	6.3000	-9.3516	-4	2	4	9.0100	-9.8732	-4	2	8	9.3100	6.7390	-9	3	3	16.0150	13.9648	-10	3	7	3.9688	2.5565
-5	2	1	13.1200	-16.4272	-2	2	4	4.9200	-4.7335	-3	2	8	3.7800	1.6425	-8	3	3	3.6800	-0.7740	-9	3	7	3.9000	-0.8930
-4	2	1	14.7000	14.8133	-2	2	4	14.2000	-14.9975	-11	2	8	11.3200	12.2311	-7	3	3	3.4688	2.7473	-8	3	7	6.0500	7.2707
-3	2	1	27.1600	26.2434	-1	2	4	56.5700	-45.7220	-10	2	9	4.1500	2.7987	-6	3	3	12.1699	12.1439	-7	3	7	3.7500	4.4056
-2	2	1	6.7600	-6.9553	0	2	4	3.0600	-2.8691	-9	2	9	4.0500	2.0036	-5	3	3	19.4000	-18.0164	-6	3	7	3.7188	3.0070
-1	2	1	9.3751	-9.5927	1	2	4	36.9100	31.6728	-8	2	9	9.5400	-9.3555	-4	3	3	10.0500	-9.6998	-5	3	7	3.6800	-2.7255
0	2	1	1.5000	1.6851	2	2	4	17.8800	15.9760	-7	2	9	14.2300	14.0757	-3	3	3	16.7500	15.2644	-4	3	7	3.6800	0.8119
1	2	1	1.7700	-0.9993	3	2	4	7.6000	9.3731	-6	2	9	6.3200	9.3779	-5	3	3	17.7200	-17.3689	-6	3	7	3.7188	-0.0700
2	2	1	50.4100	-41.9823	2	2	4	11.5500	14.0212	-5	2	9	10.3500	-9.6974	-1	3	3	2.8200	-3.1051	-2	3	7	4.1500	-6.2000
3	2	1	18.2500	-17.6108	5	2	4	3.9800	-0.0613	-4	2	9	4.8200	6.4748	0	3	3	3.0000	5.5220	-1	3	7	3.8600	1.0820
4	2	1	31.7900	30.2500	0	2	4	28.4000	-31.7180	-10	2	10	15.2700	-16.6179	1	3	3	28.0600	23.8717	0	3	7	3.9300	-1.9300
5	2	1	3.1400	-2.8682	-11	2	5	12.1600	12.0198	-9	2	10	16.5400	-17.3127	2	3	3	3.2500	3.5951	11	3	8	13.0300	11.2132
6	2	1	7.5300	9.7819	-10	2	5	16.2100	16.3052	-8	2	10	21.6000	27.1151	3	3	3	28.5300	-23.9499	10	3	8	5.7200	7.5326
7	2	1	4.1200	5.8741	-9	2	5	7.5700	-7.8707	-7	2	10	31.0200	24.2125	4	3	3	27.6300	26.1510	3	3	8	14.2100	-13.2081
8	2	1	4.3800	-5.9765	-8	2	5	11.1800	-9.1505	-8	2	10	4.1500	0.6055	5	3	3	6.0500	-11.6971	-8	3	8	13.9000	-18.2525
-10	2	2	4.0500	-2.9716	-7	2	5	3.5100	4.0311	1	3	0	1.7900	-1.3661	6	3	3	12.4199	-14.6956	-7	3	8	3.9000	4.4722
-9	2	2	4.9500	5.5617	-6	2	5	12.4900	-12.0978	2	3	0	4.2100	-3.0020	-11	3	4	9.9100	11.7479	-2	3	8	3.9300	-2.1308
-8	2	2	3.5100	2.3366	-5	2	5	11.1800	-11.1792	3	3	0	4.7900	-6.5559	-4	3	4	3.3300	2.9936	-1	3	8	3.2000	-11.6526
-7	2	2	4.8200	4.3565	-4	2	5	4.0500	3.7202	4	3	0	2.9300	-0.0404	-9	3	4	3.8300	-2.0474	-11	3	9	13.9199	11.2521
-6	2	2	11.9900	-9.7097	-3	2	5	22.7400	-19.3497	5	3	0	3.2500	1.0982	-8	3	4	3.6500	2.7268	-10	3	9	16.7900	-16.2856
-5	2	2	27.4300	-28.3847	-2	2	5	8.6000	6.5976	6	3	0	3.5400	-6.5976	-3	3	4	3.4688	-0.6431	-6	3	9	5.7200	-6.0771
-4	2	2	16.6800	-16.6808	-1	2	5	15.5100	15.9164	7	3	0	3.7500	-3.4247	-6	3	4	12.6251	11.6807	-8	3	9	21.5500	19.5433
-3	2	2	5.9500	-6.2388	0	2	5	9.3100	11.2273	8	3	0	3.9300	1.9453	-5	3	4	3.3600	-4.7024	-7	3	9	3.9688	0.2761
-2	2	2	4.7700	0.3854	1	2	5	4.2000	4.6480	9	3	0	3.9688	6.6927	-4	3	4	25.1300	-23.9346	-6	3	9	3.9688	2.0818
1	2	2	1.5800	8.9068	2	2	5	5.1500	-5.5480	-9	3	1	4.9700	6.0543	3	4	4	16.2500	-15.9780	-5	3	9	3.9688	-2.6882
0	2	2	37.8900	36.9525	3	2	5	6.5900	6.6936	-8	3	1	3.8300	-0.7209	-2	3	4	4.1500	5.9503	-4	3	9	3.9688	4.8929
1	2	2	49.6400	44.0208	4	2	5	16.9900	-22.4675	-7	3	1	3.4500	-2.1591	-1	3	4	3.5019	6.3387	-7	3	9	3.9688	-3.4243
2	2	2	14.7000	-18.2422	-9	2	6	3.3100	1.2327	-3	3	1	3.4000	-0.9281	0	3	4	3.1500	1.0522	-2	3	9	3.9688	-0.7751
3	2	2	25.6900	-22.6199	-11	2	6	4.4500	3.0592	-5	3	1	4.0000	4.6558	1	4	4	31.4300	-29.3992	-10	3	10	26.3100	24.1333
4	2	2	3.7500	-6.6261	-10	2	6	13.7000	-13.1672	-4	3	1	3.9688	-4.8319	2	4	4	20.1900	16.4508	-9	3	10	17.8600	15.4083
5	2	2	36.1100	-33.5630	-9	2	6	3.2100	2.0560	1	3	1	3.1876	-1.5052	3	4	4	3.3600	-17.6226	-8	3	10	15.3000	-14.0761
6	2	2	8.4700	-10.1058	-8	2	6	5.0500	6.3724	-2	3	1	8.4800	-8.0043	4	4	4	23.0500	-23.3325	-7	3	10	3.9688	5.4300
7	2	2	14.6300	16.9252	-7	2	6	12.0200	12.7575	0	3	1	14.7100	11.5862	-11	3	5	3.9688	-1.3885	-6	3	10	3.9688	-3.5925
8	2	2	18.0500	20.8377	-6	2	6	3.3100	2.0560	1	3	1	11.0600	-12.4495	-10	3	5	3.9300	-3.8300	-7	3	10	3.9688	4.8929
-11	2	3	7.2100	-7.6955	-5	2	6	11.0800	-10.7232	-1	3	1	12.9199	12.4402	-9	3	5	4.2100	-4.4256	-6	3	8	7.1100	6.0715
-10	2	3	3.9500	-2.4461	-4	2	6	3.1100	0.8248	2	3	1	14.9199	12.8486	-8	3	5	3.6800	1.5796	-5	3	8	3.8600	-1.3143
-9	2	3	4.0500	0.6767	-2	2	6	3.1400	1.4676															

Tableau 3. Paramètres d'agitation thermique

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	0,0038	0,0133	0,0054	0,0033	0,0034	0,0043
C(2)	0,0043	0,0107	0,0054	0,0010	0,0034	0,0016
C(3)	0,0038	0,0105	0,0046	0,0054	0,0026	0,0046
C(4)	0,0041	0,0114	0,0055	0,0036	0,0032	0,0020
C(5)	0,0030	0,0135	0,0068	0,0028	0,0022	0,0049
C(6)	0,0039	0,0150	0,0078	0,0016	0,0021	0,0012
C(7)	0,0062	0,0109	0,0071	0,0028	0,0032	0,0023
C(8)	0,0044	0,0191	0,0048	0,0038	0,0025	0,0013
C(9)	0,0034	0,0106	0,0052	0,0039	0,0025	0,0030
C(10)	0,0038	0,0106	0,0053	0,0017	0,0028	0,0034
O(1)	0,0049	0,0625	0,0062	0,0015	0,0044	0,0016
O(4)	0,0066	0,0609	0,0091	0,0016	0,0065	0,0006
N(3)	0,0049	0,0637	0,0057	0,0005	0,0037	0,0035

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	3,61	0,811	0,299	0,501
	2	0,56	0,240	-0,953	0,180
	3	1,78	0,530	-0,026	-0,847
C(2)	1	3,49	0,923	0,100	0,371
	2	0,63	0,065	-0,992	0,106
	3	2,24	0,378	-0,073	-0,922
C(3)	1	3,44	0,909	0,397	0,124
	2	0,13	0,389	-0,917	0,083
	3	2,44	0,144	-0,026	-0,989
C(4)	1	3,50	0,903	0,243	0,352
	2	0,46	0,292	-0,952	-0,091
	3	2,54	0,314	0,185	-0,930
C(5)	1	4,66	0,113	0,197	0,973
	2	0,52	0,311	-0,937	0,154
	3	2,46	0,943	0,285	-0,168
C(6)	1	5,90	0,145	0,004	-0,989
	2	0,88	0,167	-0,985	0,020
	3	2,99	0,975	0,168	0,143
C(7)	1	5,62	0,702	0,073	-0,707
	2	0,58	0,154	-0,986	0,051
	3	4,09	0,694	0,145	0,704
C(8)	1	3,88	0,842	0,309	-0,441
	2	0,90	0,307	-0,948	-0,078
	3	2,76	0,444	0,069	0,893
C(9)	1	3,12	0,669	0,257	0,696
	2	0,34	0,352	-0,935	0,008
	3	2,73	0,654	0,240	-0,716
C(10)	1	3,23	0,715	0,238	0,656
	2	0,50	0,132	-0,969	0,208
	3	2,67	0,683	-0,062	-0,726
O(1)	1	4,42	0,746	0,576	0,333
	2	1,75	0,406	-0,004	-0,913
	3	3,66	0,525	-0,816	0,240
O(4)	1	6,02	0,874	0,125	0,468
	2	1,95	0,482	-0,120	-0,867
	3	3,81	0,053	-0,984	0,169
N(3)	1	4,39	0,360	0,841	0,401
	2	2,19	0,168	0,364	-0,915
	3	3,72	0,948	-0,316	0,008

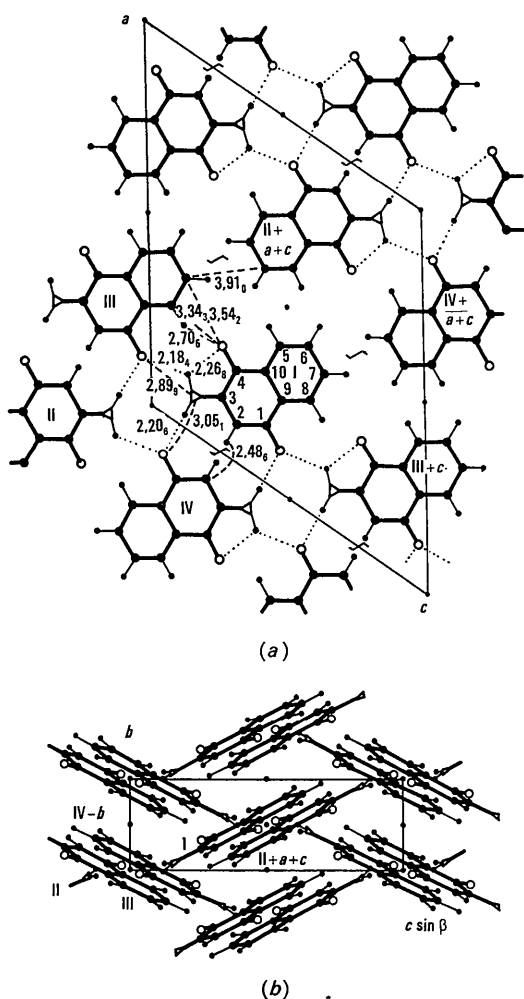


Fig. 1. Projections de la structure suivant [010] et [100].

(2) Les liaisons intramoléculaires

(a) Celles du cycle benzénique

Remarquons, de suite, que la liaison C(9)–C(10) est invariable dans tous les dérivés de la naphtoquinone-1,4 étudiés et peut être considérée comme faisant partie du noyau benzénique.

tier & Hauw, 1965a). Par contre la présence simultanée en 2 et 3 de groupements méthyle et amine (ou hydroxyle) ne rompt pas de façon significative cette symétrie (Gaultier & Hauw, 1966b, 1965c).

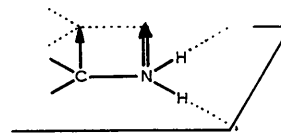
La liaison C(2)-C(3) qui vaut ici 1,34, Å est remarquablement constante dans tous les dérivés mono-ou disubstitués de la naphtoquinone-1,4.

(c) Les substituants

La différence entre les liaisons carbonyles 1,20₈ et 1,22₄ Å correspond à une valeur du test d'accord *t* égale à 2,3. La probabilité pour qu'une telle différence soit fortuite est supérieure à 1%. Nous ne retiendrons donc pas cette différence comme valable et la valeur moyenne de la liaison carbonyle est ici 1,216 Å ± 0,005 Å.

La liaison C-N = 1,35₆ Å est celle que l'on retrouve pour tous les autres dérivés aminés de la naphtoquinone-1,4. Cette courte liaison est caractéristique d'une

forte conjugaison des électrons du doublet de l'azote et des électrons π des carbones sp² du noyau.



Cette conjugaison est particulièrement forte lorsque le plan de tricoordination de l'azote est confondu avec celui du cycle.† Ici cette coplanéité est assurée par la chélation NH...O entre radicaux voisins.

Quant aux liaisons C-H nous remarquerons qu'elles sont notablement plus longues (1,01 ± 0,03 Å en moyenne) que les liaisons (N-H ≈ 0,87 ± 0,05 Å).

(3) Les angles de valence

(a) Ceux du cycle benzénique

Au niveau du cycle benzénique la symétrie longitudinale de la molécule de naphtoquinone est remarquablement conservée tant pour les angles C-C-C que pour les angles C-C-H. Aucun des angles valentiels C-C-C de ce cycle n'est significativement différent de la valeur moyenne calculée (120°).

(b) Ceux du cycle paraquinonique

Les angles C-C(O)-C de valeur moyenne 118° 10' sont en accord avec les données expérimentales d'autres auteurs (Murty, 1960; Trotter, 1960). Ils indiquent un étirement de la molécule dans la direction O(1)...O(4). Il est à noter toutefois que ces écarts de 2° à la valeur de 120° ne se traduisent que par des modifications très faibles des énergies de transition; Leibovici (1967) a montré que pour la benzoquinone un tel écart angulaire se soldait par une variation de 0,02 eV seulement.

Nous noterons encore la contraction des trois angles internes au pseudo-cycle O(4)-C(4)-C(3)-N-H(3-2) dont la somme ne vaut que 348° 40'. Cette déformation paraît être la conséquence de l'existence d'une chélation NH...O fermant ce pseudocycle.

Des observations identiques avaient déjà été faites sur les autres dérivés aminés ou hydroxylés de la naphtoquinone-1,4.

Interactions moléculaires et organisation de la structure

Les distances interatomiques les plus courtes (exceptant les hydrogène) figurent dans le Tableau 6.

(1) Les liaisons hydrogène

Ce sont les liaisons établies entre groupements amine et cétonique: les distances N(H)...O de 2,89₉ Å et 3,05₂ Å attestent l'existence de deux liaisons hydrogène

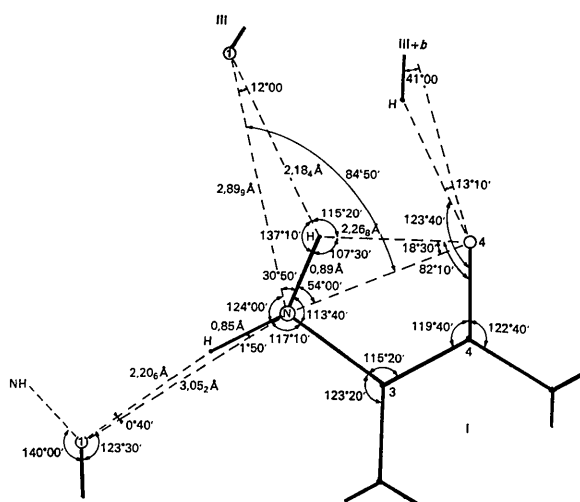


Fig. 4. Environnement du groupement NH₂.

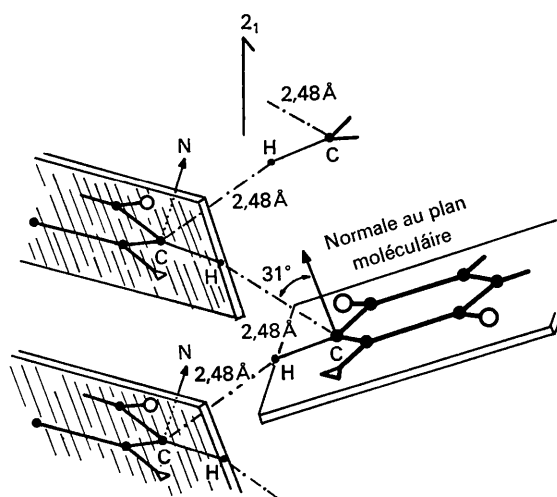


Fig. 5. Contacts CH...C.

† Elle reste possible lorsque le parallélisme n'est plus respecté mais l'intégrale d'échange est affaiblie par la fonction cos θ, θ étant l'angle dièdre des plans NH₂ et moléculaires (Julg, 1964).

intermoléculaires par groupement NH_2 . A celles-ci s'ajoute la chélation mettant en jeu l'hydrogène H(3.2) de ce groupement. La Fig. 4 représente l'environnement du groupement NH_2 et les liaisons qu'il suggère. Notons que de telles liaisons hydrogène bifide ont déjà été rencontrées dans les autres dérivés aminés-3 ou hydroxylés-3 de la naphtoquinone-1,4.

(2) Contacts latéraux

Ces contacts sont de deux sortes $\text{CH}\cdots\text{O}$ et $\text{CH}\cdots\text{C}$. L'oxygène O(1) est lié à deux groupements amine; seul l'oxygène O(4) peut être situé à proximité d'un groupement C-H. Nous observons $\text{C}(8, \text{III}+b)\cdots\text{O}(4, \text{I}) = 3,34, \text{ \AA}$. La distance $\text{H}(8)\cdots\text{O}(4, \text{I})$ correspondante est $2,70 \text{ \AA}$. La distance $2,70 \text{ \AA}$ est égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène. Cette liaison $\text{CH}\cdots\text{O}$ est assimilable à une liaison de van der Waals à très faible caractère hydrogène.

Les contacts $\text{CH}\cdots\text{C}$ sont très nombreux, parmi ceux-ci le contact $\text{C}(2, \text{I})\text{-H}\cdots\text{C}(2, \text{IV}-b)$ autour d'un axe 2_1 est particulièrement intéressant. La distance entre ces carbones est de $3,53 \text{ \AA}$. En l'absence de l'hydrogène interposé entre eux, cette distance représenterait un contact normal de van der Waals entre atomes de carbone, or, l'hydrogène H(2, I) vient se placer au voisinage de l'axe $\text{C}(2, \text{I})\cdots\text{C}(2, \text{IV}-b)$ la distance $\text{H}\cdots\text{C}$ correspondante est $2,48 \text{ \AA}$. La Fig. 5 représente la disposition des atomes et les principaux contacts qui intéressent cette liaison intermoléculaire. Le carbone C(2) est un carbone hybride sp^2 la normale

au plan du cycle représente la direction de l'orbitale π de cet atome.

Nous remarquons que la somme des rayons de van der Waals du carbone et de l'hydrogène, placerait le contact de ces deux atomes à 3 \AA mais qu'il a déjà été signalé des contacts $\text{C}\cdots\text{H}$ à $2,83$ et $2,85 \text{ \AA}$ (Hirshfeld & Rabinovitch, 1965) et à $2,88$ et $2,96 \text{ \AA}$ (Gantzel & Trueblood, 1965).

Un contact à $2,48 \text{ \AA}$ est donc anormalement étroit et nous sommes en droit de lui donner valeur de liaison dirigée.

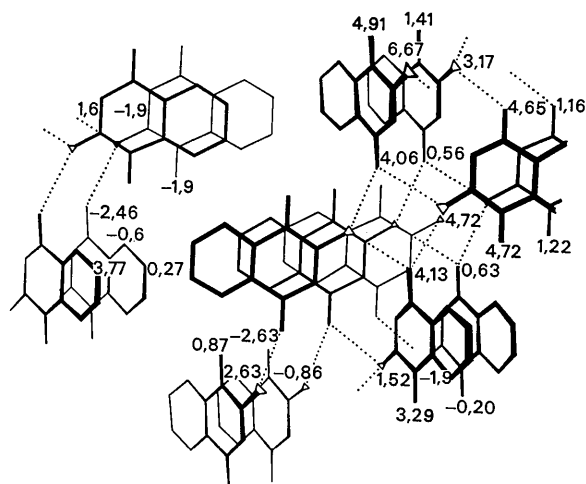


Fig. 6. Projection de la structure sur le plan moyen d'une molécule (cotes en Å).

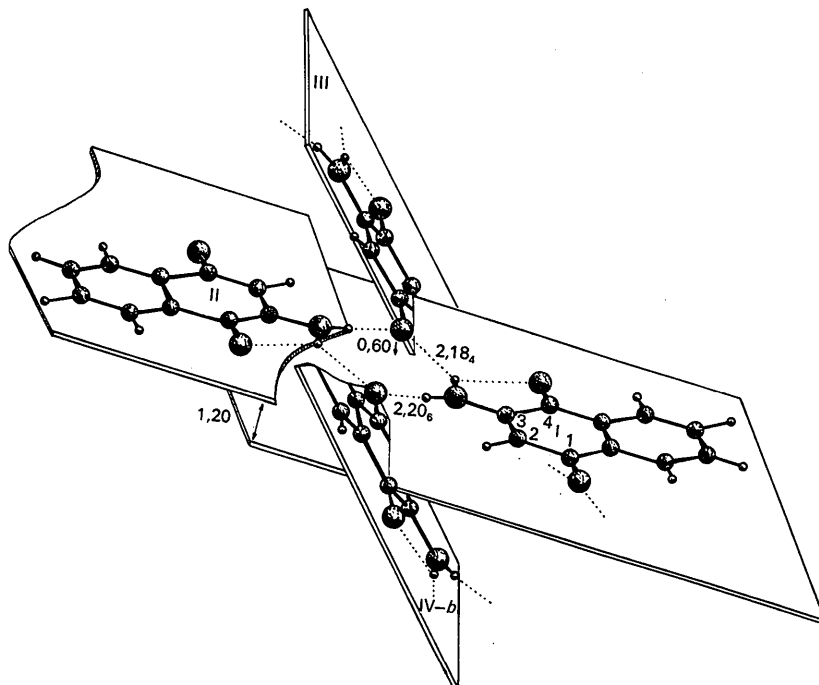


Fig. 7. Enchainements moléculaires par liaisons hydrogène autour d'un centre de symétrie.

(3) *Contacts entre molécules superposées*

Les molécules parallèles superposées par la translation **b** forment des piles (Fig. 6); les molécules sont inclinées de 28° sur l'axe de la pile. L'équidistance entre les plans moyens des molécules est de 3,49 Å. Nous observons à l'intérieur d'une pile deux proximités de carbone et d'azote (3,57 Å) et surtout un grand nombre de contacts entre atomes de carbone (10 proximités C...C comprises entre 3,53 et 3,60 Å) conférant à ces empilements une certaine rigidité.

(4) *Organisation de la structure*

La cohésion entre piles est assurée par les nombreuses liaisons hydrogène observées Fig. 7 (2 liaisons

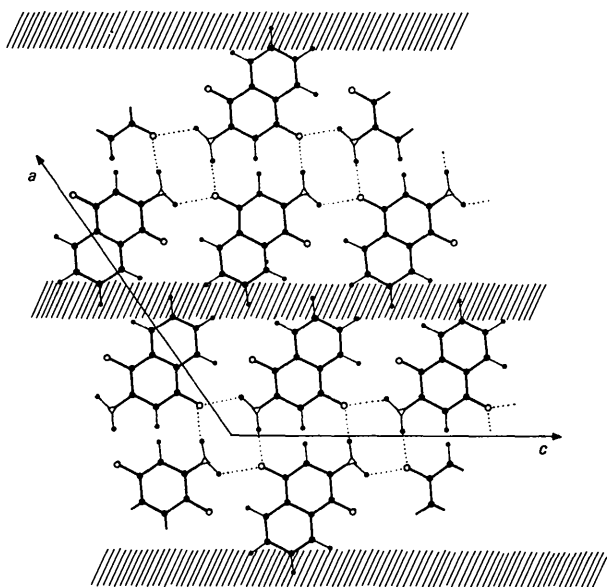


Fig. 8. Les feuillets moléculaires (sont hachurées les zones de liaisons intermoléculaires faibles).

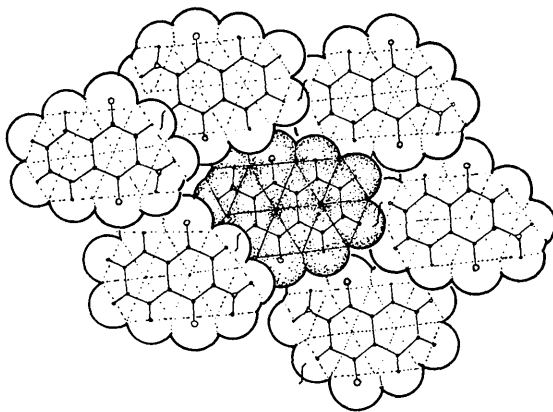


Fig. 9. L'assemblage compact des piles.

NH...O et 2 liaisons O...HN par molécule). Chaque pile est reliée par les liaisons de ce type à trois piles voisines. L'ensemble de ces piles forme des feuillets complexes (100) très cohérents, vraisemblablement responsables du haut point de fusion de ce composé (203°).

Les feuillets consécutifs, distants de la période *a* (Fig. 8) ne sont liés par aucune force dirigée importante. La cohésion du cristal dans cette direction serait due à l'effet coopératif des interactions entre atomes voisins tel que le définit le principe de l'assemblage compact de Kitaigorodskii (1961).

Les cristaux d' amino-3-naphtoquinone-1,4 sont très aplatis dans la direction cristallographique **a**. Cette face d'aplatissement (100) est l'équivalent d'une face *F* de Hartman & Perdok (1952): l'un des P.B.C. (périodic bond chain) est celui du 'stacking', l'autre celui des liaisons hydrogène NH...O tous deux responsables de la formation des feuillets complexes.

Malgré la mise en évidence de liaisons dirigées parmi les forces qui assurent la cohésion des feuillets. Il apparaît que les colonnes moléculaires ou piles sont arrangées suivant un 'close-packing' moléculaire: chaque colonne est entourée de 6 colonnes identiques (Fig. 9).

Références

- ABRAHAMSON, S. & MASLEN, E. N. (1963). *Z. Kristallogr.* **118**, S. 1-32.
- ALMENNINGEN, A., BASTIANSEN, O. & FERNHOLT, L. (1958). *Norske Videnskab, Skrifter*, no. 3, 1.
- BRUSENTEV, F. A. (1963). *Soviet Phys. Cryst.* **8**, 263.
- COX, E. G., CRUICKSHANK, D. W. J. & SMITH, J. A. S. (1958). *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 1.
- GANTZEL, P. K. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 958.
- GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965a). *Acta Cryst.* **19**, 580.
- GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 585.
- GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965c). *Acta Cryst.* **19**, 919.
- GAULTIER, J. & HAUW, C. (1966a). *Acta Cryst.* **20**, 620.
- GAULTIER, J. & HAUW, C. (1966b). *Acta Cryst.* **21**, 694.
- HARTMAN, P. & PERDOK W. G. (1952). *Proc. Acad. Sci. Amst.*, **B 55**, 134.
- HIRSHELD, F. L. & RABINOVITCH, D. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 235.
- JAMES, R. W. (1948). *The Crystalline State*. Vol. II, p. 180. London: Bell.
- JULG, A. (1964). *Chimie Théorique*. Paris: Dunod.
- KIMURA, K. & KUBO, M. (1960). *J. Chem. Phys.* **32**, 1776.
- KITAGORODSKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- LEBOVICI, C. (1967). Thèse, Bordeaux.
- MURTY, B. V. R. (1960). *Z. Kristallogr.* **113**, 445.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
- STOICHEFF, B. P. (1954). *Cand. J. Phys.* **32**, 339.
- TROTTER, J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 86.
- WASER, J. & SCHOMAKER, V. (1953). *Rev. Mod. Phys.* **25**, 671.