

Structure Cristalline de l'Éthyl 9-Bromo 10-Anthracène

PAR CHRISTIAN HAUW

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie Faculté des Sciences de Bordeaux, France

(Reçu le 28 juin 1959)

The crystal structure of ethyl 9-bromo 10-anthracene was determined by means of electron-density projections on the (001) and (010) planes. The crystal is orthorhombic; the unit-cell dimensions are:

$$a = 16.78, b = 14.47, c = 5.13 \text{ \AA}.$$

The space group is $P2_12_12_1$. The unit cell includes four molecules. The $C_{10}-C_{15}$ (ethyl) bond length is relatively short, whereas tetrahedron angle of C_{15} is large (124°).

Introduction

Les études de structure de composés de substitution de l'anthracène sont encore peu nombreuses; nous pouvons citer: la 9-10 anthraquinone par Sen (1948), le 1-5 dichloroanthracène par Kitaigorodskij & Kabalkina (1951), les 9-10 dibromo, dichloro et dinitroanthracène par Trotter (1958), le 9 cyananthracène par Clastre & Mlle. Rabaud (1959).

Nous nous sommes proposé d'étudier la structure de l'éthyl 9-bromo 10-anthracène.

Techniques expérimentales

Obtention des cristaux

L'éthyl 9-bromo 10-anthracène, obtenu par Lalande (1957) sous l'aspect de fines paillettes jaunes à partir d'une solution alcool-benzène, cristallise par refroidissement lent ($0,5^\circ$ par heure) d'une solution saturée dans l'acétone sous forme de petites plaquettes de symétrie orthorhombique; ces plaquettes d'épaisseur convenable ($0,3 \text{ mm.}$) se clivent assez facilement dans leur direction d'allongement. Nous avons ainsi obtenu de petits prismes de section carrée de $0,3 \text{ mm.}$ de côté. Un autre clivage plus délicat permet de tailler des aiguilles allongées dans une direction perpendiculaire à la première.

La direction de clivage facile sera désignée par [001] (cristal I).

La direction de clivage difficile par [010] (cristal II).

Données cristallographiques

Les dimensions de la maille ont été déterminées sur les diagrammes de Bragg de ces deux cristaux et sur le rétigramme du plan réciproque $hk0$ obtenu au moyen du rétigraphe de De Jong. Le rayonnement utilisé était celui du cuivre $Cu K\alpha$ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Les dimensions de la maille sont:

$$a = 16,78 \pm 0,07, b = 14,47 \pm 0,03, c = 5,13 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Groupe spatial

Le cristal étant orthorhombique nous avons pu mesurer quatre fois l'intensité d'une tache sur chaque cliché. Une même tache se retrouvant sur deux ou trois clichés successifs superposés, nous avons pris comme valeur d'intensité, la valeur moyenne entre huit ou douze mesures. Les intensités étaient estimées visuellement par comparaison avec une échelle d'intensité fabriquée de telle sorte que les taches de l'échelle présentent la même forme que les taches de diffraction. L'étude des extinctions systématiques nous permet de déterminer le groupe spatial $P2_12_12_1$ (hémiedrie énantiomorphe).

La densité observée est $1,43 \text{ g.cm.}^{-3}$: la maille cristalline contient quatre molécules ($d_c = 1,50 \text{ g.cm.}^{-3}$).

Etude des projections (001) et (010)

Les positions de l'atome de brome ont été facilement déterminées par la méthode des superpositions. La méthode de l'atome lourd n'a pas permis de déterminer avec certitude la position de la molécule par rapport aux atomes de brome. La structure de départ a été déterminée par essais successifs au moyen de l'appareil de Robertson (1943). Cet appareil permet de construire rapidement la fonction de Patterson d'une structure atomique. Nous avons essayé plusieurs structures possibles et nous nous sommes arrêté à celle dont la fonction de Patterson se rapprochait le plus de la fonction:

$$p(uv) = \sum \sum |F(hk0)|^2 \cos 2\pi(hx + ky),$$

obtenue à partir des données expérimentales $|F(hk0)|^2$. Ce calcul, comme toutes les synthèses de Fourier, avait été effectué à l'aide du Photosommateur de v. Eller.

Les positions atomiques ainsi fixées ont été améliorées par la méthode des fonctions différence de Cochran. Cette méthode permet en outre de déterminer les facteurs thermiques relatifs à chacun des atomes.

Au cours des fonctions-différence successives nous avons pu ramener la valeur du facteur de reliabilité

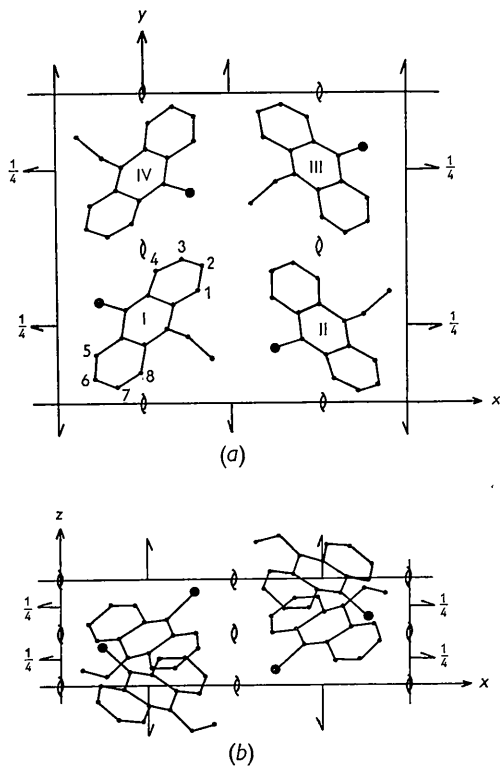


Fig. 1. (a) Projection (001) et (b) projection (010) de la structure.

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}$$

de

$R = 0,27$ (initial) à $R = 0,113$ (final) (projection (001))

et de

$R = 0,275$ (initial) à $R = 0,139$ (final) (projection (010)).

Coordonnées atomiques et coeff. d'agitation thermique

| | x/a | y/b | z/c | |
|-----------------|--------|--------|--------|---------|
| C ₁ | 0,154 | 0,360 | 0,914 | } |
| C ₂ | 0,168 | 0,437 | 0,070 | |
| C ₃ | 0,108 | 0,464 | 0,259 | |
| C ₄ | 0,033 | 0,420 | 0,259 | |
| C ₅ | 0,860 | 0,157 | 0,000 | |
| C ₆ | 0,857 | 0,079 | 0,849 | |
| C ₇ | 0,919 | 0,047 | 0,677 | |
| C ₈ | 0,990 | 0,100 | 0,660 | |
| C ₉ | 0,066 | 0,239 | 0,755 | |
| C ₁₀ | 0,946 | 0,293 | 0,121 | |
| C ₁₁ | 0,998 | 0,181 | 0,814 | |
| C ₁₂ | 0,930 | 0,214 | 0,962 | |
| C ₁₃ | 0,080 | 0,312 | 0,940 | |
| C ₁₄ | 0,014 | 0,346 | 0,090 | |
| C ₁₅ | 0,125 | 0,209 | 0,570 | |
| C ₁₆ | 0,193 | 0,141 | 0,635 | |
| Br | 0,8675 | 0,3230 | 0,3710 | B = 3,8 |
| | | | | B = 4,6 |

Remarques et discussions

Le raffinement de la projection (010) a été effectué à partir des valeurs mesurées sur les rétigrammes du

crystal II. Les valeurs obtenues en prenant les taches $h00, h01, \dots, h0l$ des différents clichés $hk0, hk1, \dots, hk4$ (rétigrammes du cristal I) différaient sensiblement des valeurs de la série de mesures obtenues par le cristal II: 20% sur certaines taches. Nous avons calculé les fonctions-différence à partir des données du cristal I et nous les avons comparées avec les premières; les amas de densité électronique se situaient aux mêmes endroits, dans l'une et l'autre fonction-différence, mais leurs valeurs en densité étaient différentes.

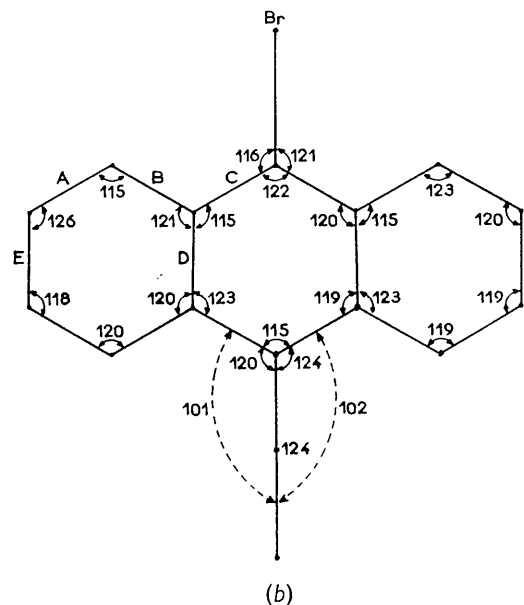
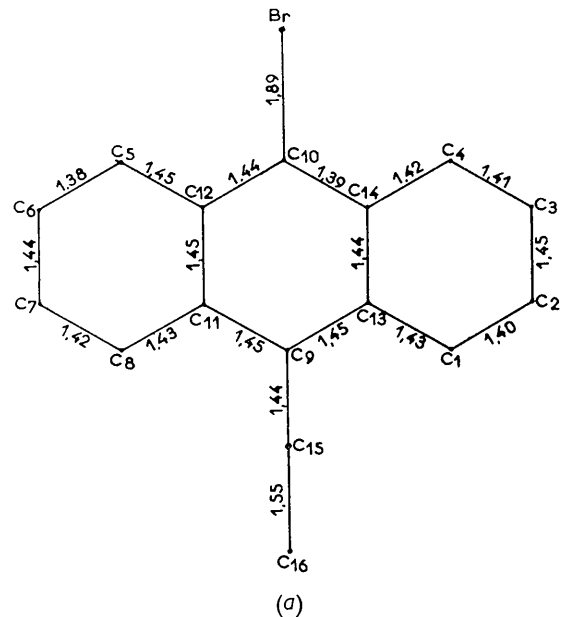


Fig. 2. (a) Distances interratomiques intramoléculaires. (b) Angles de liaisons.

Tableau (cont.)

| <i>hkl</i> | F_o | F_c | | <i>hkl</i> | F_o | F_c | | <i>hkl</i> | F_o | F_c | |
|------------|--------|--------|-------|------------|--------|--------|-------|------------|--------|--------|-------|
| 303 | 8,88 | - 9,77 | 0,89 | 11,0,3 | < 3,93 | - 1,58 | | 204 | < 3,81 | - 2,19 | |
| 4 | < 3,27 | 0,45 | | 12 | < 3,96 | - 2,25 | | 3 | < 3,81 | - 1,29 | |
| 5 | 9,28 | - 8,94 | -0,34 | 13 | 7,08 | - 5,99 | -1,09 | 4 | 10,16 | 9,63 | 0,53 |
| 6 | 13,25 | 10,79 | 2,46 | 14 | 5,88 | 5,06 | 0,82 | 5 | < 3,90 | - 1,63 | |
| 7 | 5,20 | 6,12 | -0,92 | | | | | 6 | 6,88 | 6,04 | 0,84 |
| 8 | < 3,69 | 2,21 | | 004 | 14,17 | -12,87 | -1,30 | 7 | 6,00 | 4,88 | 1,11 |
| 9 | 10,52 | - 9,53 | -0,99 | 1 | < 3,78 | - 0,97 | | 8 | 10,44 | - 8,70 | -1,74 |
| 10 | 8,96 | - 8,23 | -0,73 | | | | | | | | |

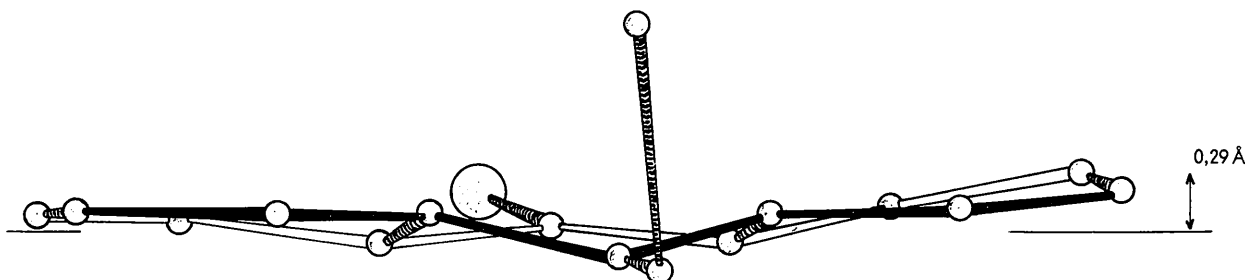


Fig. 3. La structure de la molécule.

Nous pouvons donc affirmer que le raffinement de la projection (010), à partir des données expérimentales du cristal I, aurait conduit à une solution très proche de celle que nous avons trouvée. Le fait d'avoir pris l'une ou l'autre série de facteurs observés aurait eu pour seule conséquence une variation de la valeur finale du facteur de reliabilité.

Précision des résultats

La précision des positions des atomes est estimée directement sur les fonctions différence; elle correspond au déplacement de l'atome qui produit le plus petit effet visible sur la fonction différence.

La précision sur l'atome de brome est excellente et peut être estimée à 0,005 Å. Pour les atomes légers elle est beaucoup moins bonne; pour les atomes de carbone nous l'estimons à 0,04 Å. Le calcul de l'erreur de position par la formule de Cruickshank (1949) nous conduirait à une évaluation beaucoup plus stricte (0,015 Å).

Molécule éthyl 9-bromo 10-anthracène

Toutes les longueurs peuvent nous sembler fortes au regard de la valeur moyenne généralement admise (1,40 Å). Cependant les valeurs que nous avons trouvées souffrent la comparaison avec les résultats de Robertson relatifs à l'anthracène.

| Anthracène | Ethyl 9-bromo 10-anthracène |
|------------------------|--------------------------------|
| $A = 1,37 \text{ \AA}$ | $A = 1,40 \text{ \AA}$ |
| $B = 1,42$ | $B = 1,43$ |
| $C = 1,40$ | $C = 1,43$ |
| $D = 1,44$ | $D = 1,45$ |
| $E = 1,41$ | $E = 1,44$ |

Dans les deux structures, les liaisons A sont les plus

courtes, les liaisons D sont les plus longues. La longueur de la liaison $\text{Br}-\text{C}_{10} = 1,89 \text{ \AA}$ correspond à la valeur moyenne admise dans les dérivés bromés des molécules cycliques.

La très faible longueur $\text{C}_9-\text{C}_{15} = 1,44 \text{ \AA}$ doit s'expliquer par la présence du Br en tant que substituant (Fig. 2(a)). Il est intéressant de remarquer que J. Clastre avait trouvé dans le 9-cyananthracène une valeur analogue pour la liaison C_9-CN (1,43 Å).

La liaison $\text{C}_{15}-\text{C}_{16} = 1,55 \text{ \AA}$ est incontestablement du type liaison simple.

L'angle de 124° des liaisons du C_{15} dans le groupe éthyl est probablement en rapport avec le caractère double-liaison de C_9-C_{15} (Fig. 2(b)).

La molécule est presque 'coplanaire'; le cycle central est légèrement déformé en chaise et les cycles latéraux sont presque dans le plan médian du cycle central (Fig. 3).

L'atome de brome paraît affecté d'une agitation thermique anisotrope, le grand axe étant approximativement perpendiculaire à la liaison et dans le plan moyen de la molécule.

Tableau des distances interatomiques extramoléculeaires

| | | |
|----|-------------------------|---|
| II | C_7-III | $\text{C}_8 = 3,62$ et $3,75 \text{ \AA}$ |
| II | C_8-III | $\text{C}_7 = 3,75$ et $3,62$ |
| I | C_3-IV | $\text{C}_4 = 3,65$ et $3,65$ |
| I | C_4-IV | $\text{C}_3 = 3,65$ et $3,65$ |
| I | C_3-II | $\text{C}_1 = 4,10$ et $4,60$ |
| I | C_6-II | $\text{C}_2 = 3,84$ et $4,50$ |
| IV | $\text{Br}-\text{I}$ | $\text{C}_3 = 4,40$ et $3,70$ |
| IV | $\text{Br}-\text{III}$ | $\text{C}_{16} = 3,91$ et $3,95$ |

Les liaisons de van der Waals les plus courtes sont entre les atomes C_7 et C_8 d'une part, et les atomes C_3 et C_4 d'autre part. Elles rendent l'arrangement des molécules symétrique par rapport à l'axe binaire.

Références

- CLASTRE, J. & RABAUD, H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 911.
 CLASTRE, J. (1958). Thèse. Bordeaux.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
 KITAÏGORODSKIJ, A. & KABALKINE, S. S. (1951), *Zhur. fiz. Khim.* **25**, 185.
 LALANDE, R. (1957). Thèse. Bordeaux.
 ROBERTSON, M. J. (1943). *Nature, Lond.*, **152**, 411.
 SEN, (1948). *Indian. J. Phys.* **22**, 347.
 TROTTER, J. (1958), *Acta Cryst.* **11**, 803.
 TROTTER, J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 54.
 TROTTER, J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 232.

Acta Cryst. (1960). **13**, 104

Direct Determination of the Structure of L-Cystine Dihydrobromide

BY JUANITA PETERSON, L. K. STEINRAUF* AND L. H. JENSEN

The Departments of Anatomy and Biochemistry of the University of Washington, Seattle 5, Washington, U.S.A.

(Received 1 June 1959)

The structure of L-cystine dihydrobromide has been determined by a statistical method and refined by means of two-dimensional difference syntheses. The unit cell is orthorhombic with

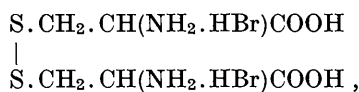
$$a = 17.85, b = 5.35, c = 7.48 \text{ \AA},$$

space group $P2_12_1$. The precision of the structure has been evaluated, and the general features compared with those of other structures containing the cystinyl group.

Aqueous acid solutions of cystine have an unusually high specific rotatory power (Toennies, Lavine & Bennett, 1936). The configuration of the cystinyl group in solids may give information bearing on this anomalous behavior. Furthermore, the possible configurations of this group under varying conditions will be helpful in protein model building. For these reasons we have determined the crystal structure of L-cystine dihydrobromide.

Experimental

Crystals of L-cystine dihydrobromide,



satisfactory for collecting X-ray diffraction data were grown from an aqueous HBr solution of L-cystine by slow evaporation of the solvent at room temperature. The crystals frequently grow as needles elongated along b , outlined by $\{101\}$ and $\{100\}$ and terminated by $\{110\}$ and $\{010\}$.

Unit-cell parameters were determined from Weissenberg and oscillation photographs and found to be:

$$a = 17.85, b = 5.35, c = 7.48 \text{ \AA},$$

based on $\text{Cu } K\alpha \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. The unconventional orientation to which this choice of axes corresponds was used to preserve simplicity in comparing with

L-cystine dihydrochloride (Steinrauf, Peterson & Jensen, 1958).

The only systematic absences of reflections were $h00$ for h odd and $00l$ for l odd. It was assumed, therefore, that the space group is $P2_12_1$. For 2 molecules per unit cell the calculated density is 1.869 g.cm.^{-3} ; observed by flotation, 1.870 g.cm.^{-3} .

Intensities on unidimensionally integrated Weissenberg photographs were measured with a microdensitometer (Jensen, 1954) and recorded with a logarithmic slide wire recorder. Within the linear response range of the film, the area under the recorder tracing is proportional to the integrated intensity.

The crystals are elongated along b and are of sufficiently uniform cross section as obtained from solution so that specimens may be chosen which yield satisfactory $h0l$ data. To obtain good $hk0$ data, however, it was necessary to cut the needles. This was done by cutting a rough section with a razor blade and trimming with the solvent saw shown in Fig. 1. Elaborate devices have been described (Maddin & Asher, 1950; McGuire, 1949), but the ease of cutting, the general versatility and the small expenditure of time necessary to set up a simple apparatus are probably not generally appreciated. Only about two hours were required to assemble the necessary pieces of apparatus, and about half an hour was sufficient to cut a good cylinder 0.2 mm. in diameter. Because of the relative hardness, grinding would probably have worked equally well for crystals of L-cystine dihydrobromide, but for soft crystals such as many paraffin chain compounds grinding fails completely while the solvent saw works well.

* Present address: Cavendish Laboratory, Cambridge University, Cambridge, England.