

Structure Cristalline de l'Isoundigo

PAR HÉLÈNE VON ELLER-PANDRAUD

Laboratoire de Chimie Cristallographique du C.N.R.S., 1, rue Victor Cousin, Paris, France

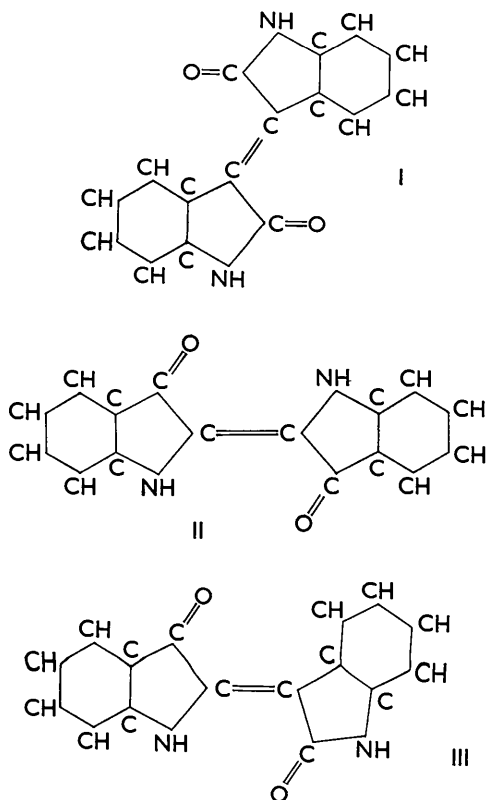
(Reçu le 18 février 1960)

Isoundigo crystallizes in monoclinic system, space group $C2/m$, with the following cell dimensions:

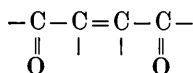
$$a = 8.03, b = 6.40, c = 13.25 \text{ \AA}, \beta = 116^\circ; z = 2.$$

The molecules are planar and in trans configuration. The structure, found by trial and error, has been refined by electron-density sections and differential synthesis. Intramolecular distances are to be compared to those of indigo and isatin molecules. Hydrogen bonds play an important part in the crystal edification.

L'étude structurale de l'isoundigo se rattache à une étude d'ensemble des colorants indigoïdes que nous avons entreprise au moyen des rayons X (H. von Eller-Pandraud, 1955*a, b, c, d*). L'isoundigo (I) est l'un des deux isomères les plus connus de l'indigo (II), l'autre étant l'indirubine (III).



Ces trois molécules renferment le groupe chromophorique de Frieslander



caractéristique des indigoïdes et deux auxochromes de même nature constitués par les groupes imines. Seules varient les positions relatives occupées par ces groupements actifs lorsque l'on passe de l'un à l'autre de ces composés. Par leur étude structurale, on pouvait espérer mettre en évidence — du moins dans l'état cristallin — le parallélisme entre ces molécules appartenant à une même famille chimique, et aussi les divergences causées par une répartition différente des groupements fonctionnels. Nous réservons pour une publication ultérieure l'exposé de la structure cristalline de l'indirubine et la comparaison détaillée des structures des trois composés.

Les cristaux, obtenus par sublimation à l'air dans une petite capsule, se présentent sous forme de plaquettes (2 à $3 \cdot 10^{-2}$ mm. d'épaisseur sur 1 à $2 \cdot 10^{-1}$ mm. de large) dont l'extinction entre nicols croisés est parallèle à l'allongement. La maille monoclinique a les dimensions suivantes:

$$a = 8,03 \pm 0,02, b = 6,40 \pm 0,02, c = 13,25 \pm 0,03 \text{ \AA}, \\ \beta = 116^\circ \pm 30', V = 612 \text{ \AA}^3.$$

La densité, calculée avec l'hypothèse de deux molécules par maille est de $1,41 \text{ g.cm.}^{-3}$, valeur expérimentalement contrôlée. Les réflexions observables:

$$\begin{array}{l} h0l \text{ pour } h=2n \\ 0k0 \text{ pour } k=2n \\ hkl \text{ pour } h+k=2n \end{array}$$

caractérisent trois groupes spatiaux $C2(C_2^3)$, $Cm(C_2^3)$ et $C2/m(C_2^3)$ parmi lesquels seul le dernier $C2/m$ s'est avéré correct. La maille est centrée et contient huit unités asymétriques diffractantes. Les molécules, au nombre de deux dans la maille, doivent posséder, outre un centre d'inversion, la symétrie d'un plan miroir vrai. Elles sont donc en configuration trans et rigoureusement planes.

La recherche de la structure a été effectuée par essais et erreurs en utilisant tous les renseignements fournis par l'étude antérieure de composés indigoïdes. Les nombreux calculs impliqués par cette méthode —

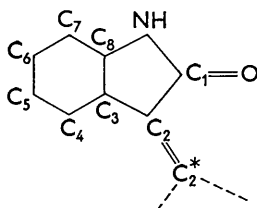
tant calculs de densité électronique que de facteurs de structure jusqu'à l'obtention des phases correctes — ont pu être menés à bien par l'emploi systématique du photosommateur harmonique (G. von Eller, 1955). A partir du moment où un accord satisfaisant a été obtenu entre les facteurs de structure expérimentaux et théoriques, le raffinement s'est poursuivi par le calcul de sections de densité électronique dans le plan miroir $y=0$, c'est-à-dire le plan-même de la molécule (Fig. 1). Plusieurs cycles de calculs quantitatifs de facteurs de structure* et de calculs optiques de séries différence ($\rho_o - \rho_c$) ont amélioré les positions atomiques.

Dans le but d'estimer la précision atteinte, le coefficient de corrélation linéaire entre F_o et F_c a été calculé selon la méthode préconisée par Caticha-Ellis & Rimsky (1958). Il est égal à 0,95 pour la strate $h0l$ et à 0,97 pour $h1l$. On en déduit l'erreur quadratique moyenne sur les facteurs de structure observés:

$$\begin{aligned}\sigma(F_o) &= 2,3 \text{ pour } h0l \\ \sigma(F_o) &= 1,9 \text{ pour } h1l.\end{aligned}$$

A partir de ces valeurs, les formules établies par Booth permettent le calcul de l'erreur quadratique moyenne sur les coordonnées x et z . La borne supérieure de l'erreur sur les positions atomiques est comprise entre 2 et $3 \cdot 10^{-2}$ Å.

Les coordonnées atomiques obtenues en dernier lieu sont données dans le Tableau 1 avec les conventions suivantes de numérotage:



Les atomes appartenant à la seconde moitié de la molécule sont affectés d'un astérisque.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques*

	x/a	z/c	y/b
C ₁	-0,237	0,013	0
C ₂	-0,036	0,037	—
C ₃	0,048	0,158	—
C ₄	0,232	0,246	—
C ₅	0,257	0,360	—
C ₆	0,116	0,388	—
C ₇	-0,070	0,3055	—
C ₈	-0,090	0,196	—
N	-0,262	0,106	—
O	-0,373	-0,083	—

On en déduit les distances entre atomes et les angles de valence rassemblés dans le Tableau 2.

* Les calculs quantitatifs de facteurs de structure ont été effectués par Mme Jacqueline Maire au centre de calcul de l'Institut Henri Poincaré.

Tableau 2. *Distances entre atomes et angles de valence*

C ₁ -C ₂	1,50 Å	C ₇ -C ₈	1,39 Å
C ₂ -C ₃	1,45	C ₃ -C ₈	1,40
C ₃ -C ₄	1,43	C ₈ -N	1,38
C ₄ -C ₅	1,44	C ₁ -N	1,33
C ₅ -C ₆	1,34	C ₁ -O	1,27
C ₆ -C ₇	1,42	C ₂ -C ₂ *	1,34
(N-C ₁ -O)	121°	(C ₂ -C ₃ -C ₄)	137°
(O-C ₁ -C ₂)	126	(C ₂ -C ₃ -C ₈)	110
(C ₂ -C ₁ -N)	113	(C ₄ -C ₃ -C ₈)	114
(C ₁ -C ₂ -C ₂ *	128	(C ₃ -C ₄ -C ₅)	119
(C ₂ *-C ₂ -C ₃)	132	(C ₄ -C ₅ -C ₆)	123
(C ₁ -C ₂ -C ₃)	100	(C ₅ -C ₆ -C ₇)	121
(C ₆ -C ₇ -C ₈)	114	(C ₃ -C ₈ -N)	110
(C ₇ -C ₈ -N)	129	(C ₈ -N-C ₁)	108
(C ₇ -C ₈ -N)	121		

Les remarques suivantes peuvent être faites:

Dans le noyau benzénique, les liaisons diffèrent peu de la valeur de 1,39-1,40 Å généralement admise, à l'exception de C₅-C₆ nettement plus courte. On observe, par ailleurs,

— l'allongement de la liaison cétonique,

— le raccourcissement sensible des liaisons carbone-azote par rapport à leur valeur théorique de liaison simple (1,47 Å), l'écart étant très accentué pour C₁-N. Il en est de même pour les distances entre atomes de carbone, C₁-C₂ et C₂-C₃, nettement inférieures à 1,54 Å, valeur théorique de liaison simple.

En laissant de côté ce qui concerne le noyau benzénique, on voit, d'après la Fig. 2, que ces mêmes conclusions peuvent être étendues aux molécules voisines de l'isatine (Goldsmid & Llewellyn, 1950) et de

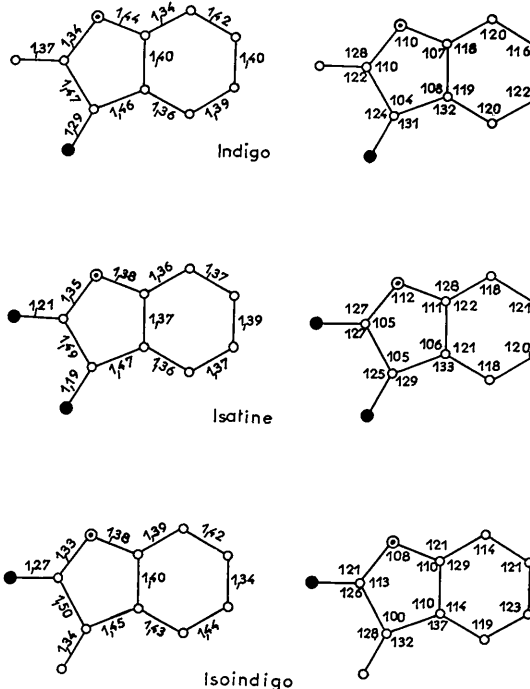
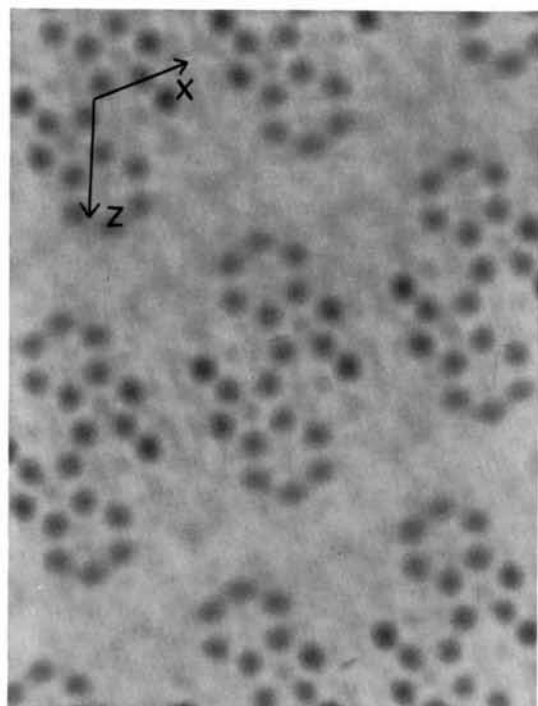
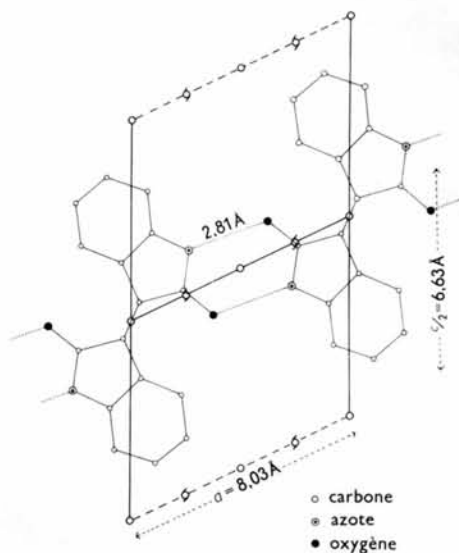


Fig. 2. Distances interatomiques et angles de valence dans les molécules d'indigo, d'isatine et d'isoindigo.



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Section de densité électronique dans le plan $y=0$, calculée au moyen du photosommateur harmonique. (b) Représentation de la structure dans le plan $y=0$. En pointillés sont indiquées les liaisons hydrogène entre atomes d'oxygène et d'azote.

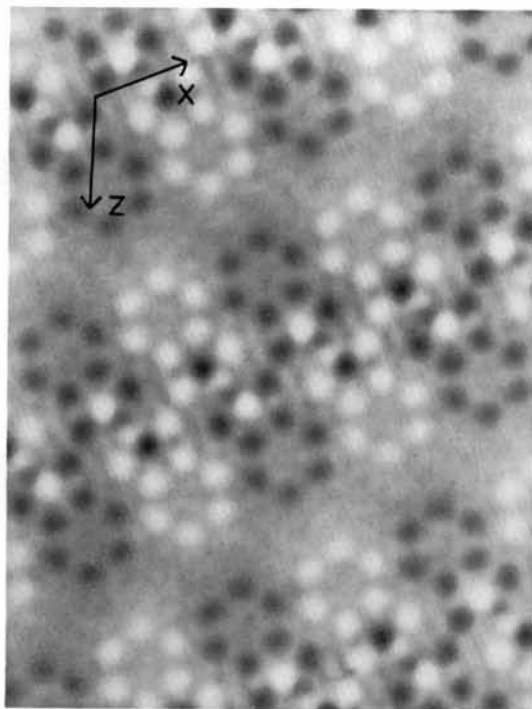
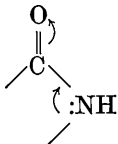


Fig. 3. Projection généralisée calculée avec les facteurs de structure d'indices $h1l$. En noir, atomes situés dans le plan $y=0$, en blanc, atomes appartenant au plan $y=1/2$. b.

l'indigo. La répartition des liaisons dans les cycles pentagonaux est vraisemblablement conditionnée par le transfert d'électrons qui s'opère du groupe imine, donneur, à l'oxygène cétonique, accepteur. Pour l'isoindigo, de même que pour l'isatine, ce transfert s'opère entre groupes situés en ortho l'un de l'autre, suivant le schéma symbolique le plus probable (Knott, 1951):



Pour l'indigo, ce même transfert d'électrons a lieu, mais de façon plus complexe puisque un ou deux atomes de carbone s'intercalent entre les groupes cétoniques et imines (H. von Eller-Pandraud, 1955). Les charges négatives qui se manifestent ainsi sur les atomes d'oxygène favorisent leur participation aux liaisons hydrogène rencontrées pour tous ces composés.

Une dernière remarque sur la molécule d'isoindigo concerne la très courte distance O-C₄^{*}, dont la dimension 2,84 Å implique au moins un contact de van der Waals, sinon la possibilité d'une liaison hydrogène, entre l'atome d'oxygène et le groupe CH benzénique.

Les molécules d'isoindigo se situent dans les plans de la maille $y=0$ ou $y=\frac{1}{2}.b$. La valeur de l'intervalle $b/2=3,20$ Å rend impossible une interaction quelle qu'elle soit entre atomes de couches voisines, hormis les forces de van der Waals. Les molécules coplanaires se disposent les unes par rapport aux autres de telle manière que des liaisons hydrogène (2,81 Å) s'établissent autour des centres d'inversion parallèlement à l'axe OX, entre groupes imines et atomes d'oxygène cétonique (Fig. 1b). Ces liaisons assurent une forte cohésion suivant cet axe qui coïncide avec la direction d'allongement du cristal.

La Fig. 3 représente la projection généralisée calculée avec les facteurs de structure d'indices $h1l$. La

densité électronique des atomes situés dans le plan $y=0$, multipliée par le coefficient $\cos 2\pi ky=+1$, apparaît en noir tandis que se détache en blanc celle des atomes pour lesquels $y=\pm\frac{1}{2}.b$, puisque multipliée par le coefficient $\cos 2\pi ky=-1$. On y voit de façon claire l'édification du cristal: les molécules appartenant à une couche se disposent en face des lacunes des couches voisines de manière à réaliser un encombrement minimum, donc une structure stratifiée très compacte.

Nous devons à l'obligeance du Docteur S. J. Holt (Courtauld Institute of Biochemistry, Londres) d'avoir pu entreprendre la structure de l'isoindigo à partir d'un échantillon qu'il a aimablement mis à notre disposition. Qu'il veuille bien trouver ici nos sincères remerciements.

Cette étude se place dans le cadre général d'étude structurale de colorants sur laquelle est axé le laboratoire de Chimie Cristallographique, dirigé par M^{lle} C. Stora. Nous lui sommes particulièrement reconnaissant de son appui et de l'intérêt constant qu'elle a toujours manifesté pour notre travail.

Bibliographie

- CATICHA-ELLIS, S. & RIMSKY, A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 481.
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **78**, 275.
 ELLER-PANDRAUD, H. VON (1955a). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1429.
 ELLER-PANDRAUD, H. VON (1955b). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1433.
 ELLER-PANDRAUD, H. VON (1955c). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1438.
 ELLER-PANDRAUD, H. VON (1955d). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **246**, 787.
 ELLER-PANDRAUD, H. VON (1955). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1444.
 GOLDSMIDT, GERTRUD H. & LLEWELLYN, F. J. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 294.
 KNOTT, E. B. (1951). *J. Soc. Dyers Colourists*, **67**, 302.