

NORDMAN, C. E. & NAKATSU, K. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 353.
 RAMAN, S. & LIPSCOMB, W. N. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 314.
 SIMPSON, P. G., FOLTING, K., DOBROTT, R. D. & LIPSCOMB, W. N. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 2889. (There is an error in Fig. 3 of this paper. The labels of the *a* and *c*

axes should be interchanged. In the caption twofold screw axes should be at $x, z = 0, \frac{1}{4}; 0, \frac{3}{4}; 1, \frac{1}{4};$ and $1, \frac{3}{4}.$)
 SIMPSON, P. G. & LIPSCOMB, W. N. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 26.
 WOOLFSON, M. M. (1961). *Direct Methods in Crystallography*. Oxford Univ. Press.

Acta Cryst. (1965). **18**, 179

Structure de l' α -Naphthoquinone

PAR JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

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

(Reçu le 8 février 1964)

The crystal structure of α -naphthoquinone, $C_{10}O_2H_6$, has been determined and refined by an analysis of three-dimensional X-ray diffraction data. The crystals are monoclinic with space group $P2_1/c$. The cell dimensions are:

$$a = 8,27 \pm 0,02, \quad b = 7,76 \pm 0,02, \quad c = 11,71 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad \beta = 99^\circ 30' \pm 20'.$$

The structure consists of piles of parallel molecules; details of the molecular geometry and dimensions, and of the intermolecular separations, have been obtained.

Introduction

La détermination de la structure de l' α -naphthoquinone de formule $C_{10}O_2H_6$ s'inscrit dans une série de recherches sur la structure moléculaire des vitamines et anti-vitamines K. Un certain nombre de dérivés mono et disubstitués de la 1,4-naphthoquinone et de la coumarine ont été étudiés ou sont en cours d'étude.

Une étude cristallographique de la 1,4-naphthoquinone faite par Caspari (1932) a donné les résultats suivants:

Groupe de symétrie monoclinique $P2_1/n$

$$a = 8,25, \quad b = 7,74, \quad c = 13,50 \text{ \AA}; \quad \beta = 120^\circ.$$

Données expérimentales

La naphthoquinone, par refroidissement lent d'une solution benzénique saturée, cristallise en prismes monocliniques, de couleur brune, allongés suivant la direction *a*.

Nous avons déterminé les paramètres de maille suivants:

$$a = 8,27 \pm 0,02, \quad b = 7,76 \pm 0,02, \quad c = 11,71 \pm 0,02 \text{ \AA}; \\ \beta = 99^\circ 30' \pm 20'; \quad V = 741 \text{ \AA}^3.$$

Densité calculée 1,417 pour 4 molécules dans la maille.

Densité mesurée 1,42.

Groupe spatial $P2_1/c$.

Cette maille correspond à celle de Caspari par le changement d'axe $[101] \leftrightarrow [100]$.

Les plans réciproques, pour *h* variant de 0 à 7 ont été photographiés successivement par le rétigraphe de De Jong avec la radiation $Cu K\alpha$.

Les intensités observées des 478 plans indépendants ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité et corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation (Gay, 1954). Aucune correction d'absorption n'a été effectuée, la section des mono-cristaux utilisés étant de l'ordre de $0,2 \times 0,3 \text{ mm}^2$.

Dans ce travail toutes les synthèses bidimensionnelles ont été obtenues à l'aide du photosommateur optique de von Eller (1955).

Détermination de la structure

La structure a été résolue par l'étude de la fonction de Patterson.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique*

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (\AA^2)
C(1)	0,3436	-0,0934	0,1536	3,6
C(2)	0,2800	-0,2715	0,1554	3,8
C(3)	0,1759	-0,3325	0,0680	3,8
C(4)	0,1316	-0,2230	-0,0327	3,5
C(5)	0,1478	0,0555	-0,1337	3,5
C(6)	0,2165	0,2229	-0,1417	4,4
C(7)	0,3253	0,2845	-0,0496	4,3
C(8)	0,3591	0,1842	0,0520	3,4
C(9)	0,2984	0,0173	0,0561	3,1
C(10)	0,1935	-0,0471	-0,0395	3,3
O(1)	0,4312	-0,0387	0,2387	4,6
O(4)	0,0381	-0,2808	-0,1150	4,4

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	F_c	$F_o - F_c$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	F_c	$F_o - F_c$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	F_c	$F_o - F_c$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_o $	F_c	$F_o - F_c$
0	0	0	46.11	53.62	-7.51	1	4	4	6.29	6.29	0	2	0	2	11.46	-13.24	-1.77	0	0	0	9.75	12.57	-3.81
0	0	0	18.62	-31.57	-49.99	1	4	5	7.20	7.20	0	2	0	2	11.46	-13.24	-1.77	0	0	0	9.75	12.57	-3.81
0	0	0	8.55	-7.13	-15.68	1	4	6	7.21	5.75	1.45	0	0	0	12.32	11.92	0.39	0	0	0	2.93	2.98	-0.34
0	0	0	32.06	-20.54	-52.60	1	4	7	6.73	6.51	0.21	0	0	0	12.22	11.18	1.03	0	0	0	7.51	7.81	-0.30
0	0	0	11.29	-8.53	-2.76	1	4	8	6.34	6.23	0.11	0	0	0	12.22	11.18	1.03	0	0	0	10.41	11.06	-0.65
0	0	0	51.61	59.51	-7.89	1	5	3	6.81	-6.40	-0.45	2	7	-10	3.60	-4.87	-1.27	0	0	0	9.78	-10.18	-4.0
0	0	1	28.04	28.04	0	1	5	4	11.14	11.65	-0.48	2	7	-8	6.69	6.36	0.33	0	0	0	4.24	-3.30	0.94
0	0	1	9.83	-7.13	-2.99	1	5	5	13.32	23.66	-12.35	2	7	-7	7.04	7.03	0.00	0	0	0	4.47	4.47	0
0	0	1	31.99	-29.55	-61.54	1	5	6	10.50	10.10	0.40	2	7	-2	17.15	15.68	1.45	0	0	0	1.70	1.70	0
0	0	1	12.18	8.56	3.62	1	5	7	0.50	0.40	0.10	2	7	-3	15.53	12.68	2.85	5	2	-4	12.86	14.27	-1.40
0	0	1	7.94	-9.00	-1.46	1	5	8	13.55	-0.73	-14.28	2	7	-4	7.07	5.70	-1.37	5	2	-3	9.41	9.52	-0.20
0	0	1	4.39	1.56	2.83	1	5	9	1.55	0.73	0.82	2	7	-5	9.73	-10.58	-1.85	5	2	-2	8.79	8.79	0
0	0	1	6.04	-7.50	-1.46	1	5	10	7.27	-8.80	-1.52	2	7	-6	8.44	11.18	-2.75	5	2	-1	11.14	-11.66	-5.2
0	0	1	6.77	-7.96	-1.18	1	5	11	3.57	3.77	-0.20	2	7	-7	15.08	-22.52	-7.44	5	2	0	3.00	3.00	0
0	0	1	12.33	-12.73	-0.39	1	5	12	14.09	14.96	-0.87	2	7	-8	10.28	-12.37	-1.98	5	2	1	11.14	-11.66	-5.2
0	0	1	11.51	-13.15	-1.55	1	5	13	14.52	13.70	0.82	2	7	-9	9.89	9.86	0.04	5	2	2	8.79	8.79	0
0	0	1	39.09	-35.30	-7.78	1	5	14	10.23	10.53	-0.30	2	7	-10	16.75	15.35	1.40	5	2	3	5.05	-5.21	-1.15
0	0	1	21.46	-32.92	-5.45	1	5	15	15.29	-25.75	-11.46	2	7	-11	10.28	-12.37	-1.98	5	2	4	8.79	8.79	0
0	0	1	21.46	-32.92	-5.45	1	5	16	14.29	-15.23	-1.04	2	7	-12	9.89	9.86	0.04	5	2	5	11.14	-11.66	-5.2
0	0	1	37.11	-37.05	-0.05	1	5	17	10.23	10.53	-0.30	2	7	-13	16.75	15.35	1.40	5	2	6	8.79	8.79	0
0	0	1	35.36	-31.12	-4.23	1	5	18	15.29	-25.75	-11.46	2	7	-14	10.28	-12.37	-1.98	5	2	7	8.79	8.79	0
0	0	1	43.18	-37.81	-5.36	1	5	19	7.67	-9.01	-1.34	2	7	-15	9.89	9.86	0.04	5	2	8	11.14	-11.66	-5.2
0	0	1	13.21	-13.27	-0.06	1	5	20	14.29	-15.23	-1.04	2	7	-16	16.75	15.35	1.40	5	2	9	8.79	8.79	0
0	0	1	6.47	-6.47	0	1	7	0	6.50	-3.15	-9.65	3	1	-1	19.95	20.07	-0.11	6	1	-1	6.32	4.05	2.87
0	0	1	51.69	51.69	0	1	7	1	0.29	-5.09	-4.87	3	1	-2	17.95	17.26	-0.68	6	1	-2	6.66	5.97	-0.69
0	0	1	13.68	-11.88	-2.79	1	7	2	0.29	-5.09	-4.87	3	1	-3	20.51	-19.73	-0.77	6	1	-3	7.14	-2.53	-4.60
0	0	1	5.80	-5.80	0	1	7	3	5.94	-0.58	-6.52	3	1	-4	14.26	-12.69	-1.56	6	1	-4	8.53	10.45	-1.91
0	0	1	10.26	-8.94	-1.31	1	7	4	7.9	-8.00	-0.04	3	1	-5	13.91	-9.05	-1.86	6	1	-5	5.64	-6.73	-1.09
0	0	1	6.56	-6.56	0	1	7	5	7.5	7.91	0.41	3	1	-6	16.96	7.25	-9.71	6	1	-6	5.75	-4.37	-1.37
0	0	1	10.26	-8.94	-1.31	2	0	-12	6.95	7.71	0.76	3	1	-7	14.69	-11.14	-2.54	6	1	-7	9.89	-10.05	-1.15
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	-11	15.20	-17.45	-2.25	3	2	-8	5.75	-7.35	-1.60	5	5	1	6.33	7.76	-1.42
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	-10	15.20	-17.45	-2.25	3	2	-9	6.41	-10.67	-2.46	5	5	2	7.03	-4.33	-2.69
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	-9	87.59	-139.72	-41.16	3	2	-10	6.41	-10.67	-2.46	5	5	3	11.17	-7.91	-3.26
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	-8	26.42	22.27	4.15	3	2	-11	5.22	-4.81	-0.40	5	5	4	11.17	-7.91	-3.26
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	-7	26.42	22.27	4.15	3	2	-12	21.90	-21.01	0.89	5	5	5	6.33	7.76	-1.42
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	-6	18.57	-16.00	-2.57	3	2	-13	7.48	-8.90	-1.42	6	0	-8	5.45	-7.48	-2.03
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	-5	18.57	-16.00	-2.57	3	2	-14	9.17	9.55	-0.38	6	0	-6	5.45	-7.48	-2.03
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	-4	28.57	25.52	1.95	3	2	-15	7.82	3.99	-3.83	6	0	-5	5.18	9.54	-4.36
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	-3	28.57	25.52	1.95	3	2	-16	12.26	14.61	-2.35	6	0	-4	25.37	17.54	-7.82
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	-2	23.27	-22.28	0.99	3	2	-17	23.27	-22.28	0.99	6	0	-3	9.09	-7.97	-1.12
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	-1	8.23	10.44	-2.25	3	2	-18	4.37	-4.42	0.05	6	1	-6	6.56	-7.83	-1.26
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	0	4.28	-11.90	-16.18	3	2	-19	1.68	-9.70	-8.02	6	1	-5	12.45	-14.91	-2.45
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	1	5.55	-6.00	-1.44	3	2	-20	0.67	-4.74	-4.07	6	1	-4	4.53	-8.69	-4.18
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	2	8.05	6.48	-1.57	3	2	-21	1.68	-9.70	-8.02	6	1	-3	3.98	-11.54	-7.56
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	3	13.00	9.73	-3.27	3	2	-22	16.76	15.22	1.54	6	1	-2	4.92	-2.54	-2.38
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	4	14.19	-36.26	-2.07	3	2	-23	0.11	4.60	4.49	6	1	-1	2.32	-2.54	-0.22
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	5	13.58	-12.47	-9.11	3	2	-24	1.00	-8.12	-7.12	6	1	0	1.68	-4.62	-3.04
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	6	16.15	16.36	-0.21	3	2	-25	8.84	-8.66	0.18	6	1	1	5.85	-4.74	-1.11
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	7	29.39	-25.27	-4.31	3	2	-26	9.73	4.65	5.07	6	1	2	9.17	7.64	1.52
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	8	112.03	117.87	5.84	3	2	-27	12.52	-19.51	-7.29	6	1	3	11.39	-11.00	-22.69
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	9	76.37	-70.87	-4.50	3	4	-7	15.46	-19.51	-4.02	6	1	4	9.84	9.80	-0.04
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	10	41.55	40.77	0.78	3	4	-8	12.52	13.31	-0.79	6	1	5	5.14	-4.36	-0.79
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	11	26.18	26.62	0.44	3	5	-7	15.15	-14.25	-0.90	6	2	-7	4.90	-5.49	-0.58
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	12	11.52	18.85	-7.33	3	5	-6	18.60	-20.92	-2.31	6	2	-6	14.59	-13.98	-0.60
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	13	18.01	18.82	-0.81	3	5	-5	5.01	-6.76	-1.75	6	2	-5	16.05	-16.85	-0.80
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	14	22.92	19.60	3.32	3	5	-4	3.53	3.66	-0.16	6	2	-4	27.01	-27.45	-0.44
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	15	16.15	17.92	-1.75	3	5	-3	11.19	13.34	-2.15	6	2	-3	3.20	-5.09	-1.89
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	16	14.08	-17.23	-3.14	3	5	-2	11.00	-12.99	-1.99	6	2	-2	11.66	-11.19	-2.53
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	17	17.05	16.84	0.20	3	5	-1	7.89	7.99	-0.09	6	2	-1	3.32	-3.51	-0.19
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	18	8.87	11.51	-2.63	3	5	0	14.23	13.72	0.51	6	2	0	2.55	-2.83	-0.28
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	19	7.56	9.27	-1.71	3	5	1	8.43	3.09	-5.34	6	2	1	3.55	-4.27	-0.72
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	20	4.48	-2.25	-2.12	3	5	2	7.95	6.09	1.86	6	2	2	5.02	-5.00	0.01
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	21	11.43	-11.66	-0.23	3	6	1	6.24	-6.07	-0.17	6	2	3	9.31	6.07	3.24
0	0	1	6.56	-6.56	0	2	0	22	4.91	4.45	-0.45	3	6	2	15.38	16.39	-1.01	6	2	4			

Ce maximum permet de situer les centres de gravité des noyaux dans la maille.

Un pic important a été repéré en $x=a/2, z=0$ sur la projection (010) de la fonction de Patterson, en $x=a/2, y=0$ sur la projection (001), au point $y=0, z=0$ sur la section (100) faite au niveau 0,50. La position du centre du noyau naphthalène est donc $\frac{1}{2}, 0, 0$.

L'orientation des molécules a été définie par l'examen des projections (010) et (100) de l'espace de Patterson. Nous avons pu ainsi déterminer les coordonnées approchées des atomes. Ces positions ont été précisées par un affinement préliminaire effectué uniquement sur les taches $h0l, h2l, h4l$, en moyenne les plus intenses.

La structure a ensuite été affinée automatiquement par une méthode de moindres carrés écrite pour l'ordinateur IBM 1620. L'affinement a porté sur les positions atomiques, le coefficient d'échelle, les coefficients B_i d'agitation thermique isotrope de chacun des atomes. L'indice de reliabilité final est $R=0,13$ pour les 478 taches mesurées.

Le Tableau 1 donne les coordonnées finales et les coefficients thermiques des atomes (les atomes d'hydrogène n'ont pas été placés). Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs de structure observés et calculés.

Discussion

Les distances interatomiques intramoléculaires et les angles de liaison sont donnés dans la Fig. 1. Les Figs. 3 et 4 sont les projections de la structure sur les équateurs, la Fig. 5 la projection de deux molé-

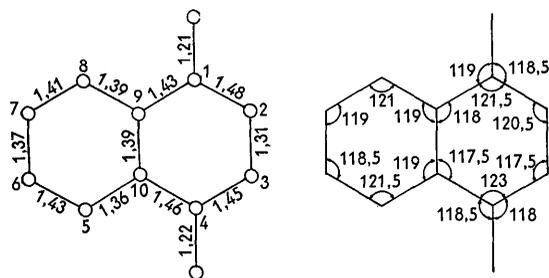


Fig. 1. Distances interatomiques intramoléculaires (Å) et angles de liaison (°)

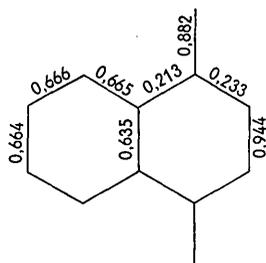


Fig. 2. Indices de liaison.

cules centrosymétriques sur le plan moyen de l'une d'elles. Les contacts de van der Waals sont donnés aux Figs. 4 et 5.

La distance C(2)-C(3) de 1,31 Å caractérise une double liaison C=C très localisée; les liaisons contiguës aux carbonyles sont plus proches de simples liaisons; les deux liaisons C=O sont équivalentes.

Il est intéressant de comparer ces résultats aux observations de Deschamps (1951) en spectroscopie infra-rouge sur l' α -naphthoquinone en solution. Les calculs effectués dans l'approximation classique de la méthode des orbitales moléculaires L.C.A.O. sur la base d'une molécule plane donnent les indices de liaison (Fig. 2). On note l'accord satisfaisant des résultats. On remarque que ces distances sont analogues à celles observées dans la benzoquinone (Trotter, 1960).

Le plan moyen des atomes de carbone, calculé par une méthode de moindres carrés, a pour équation dans le système d'axes orthonormés (0xyz'):

$$x - 0,4216y - 0,4574z' - 2,0483 = 0.$$

Les écarts en Å des atomes à ce plan sont donnés Fig. 5.

Nous avons accordé un intérêt particulier à l'arrangement des molécules dans cette structure.

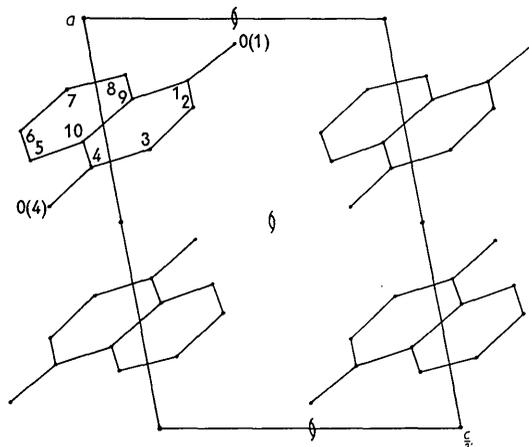


Fig. 3. Projection de la structure parallèlement à [010].

Il est caractérisé par des empilements de direction [100] de molécules parallèles et pratiquement équidistantes (Fig. 6). Pour ceux-ci les distances interatomiques carbone-carbone et carbone-oxygène les plus courtes sont représentées Fig. 5.

Les contacts de van der Waals entre molécules de deux empilements voisins sont plus étroits (Fig. 4); les distances les plus remarquables sont ici:

$$\begin{aligned} \text{O}(1)(\text{I}) \cdots \text{C}(2)(\text{III}) &= 3,27 \text{ \AA} \\ \text{O}(1)(\text{I}) \cdots \text{C}(6)(\text{IV}) &= 3,49 \\ \text{O}(4)(\text{II}) \cdots \text{C}(6)(\text{IV}) &= 3,31 \end{aligned}$$

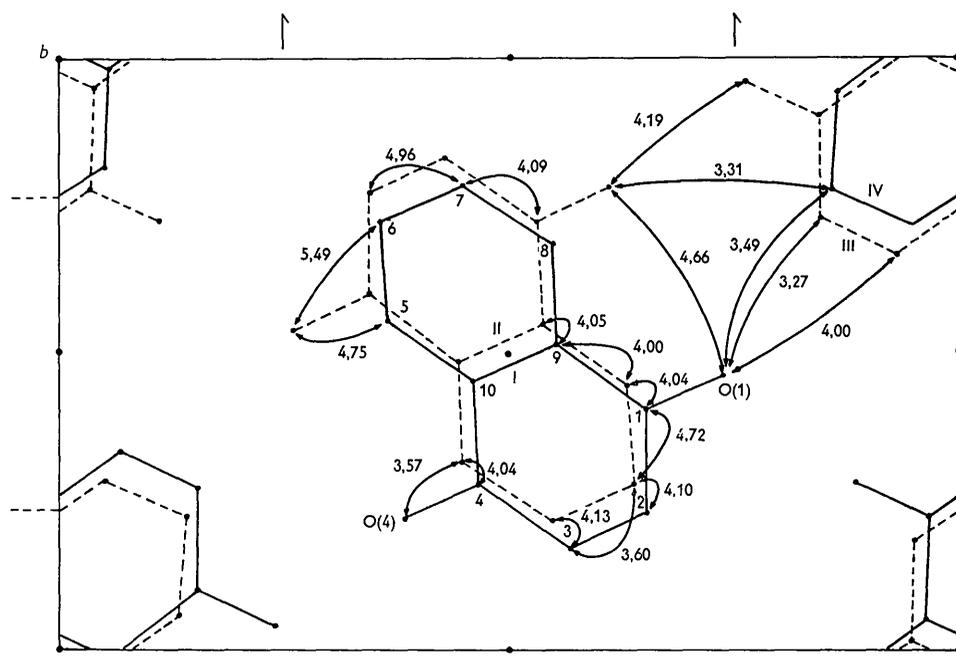


Fig. 4. Projection de la structure parallèlement à [100].

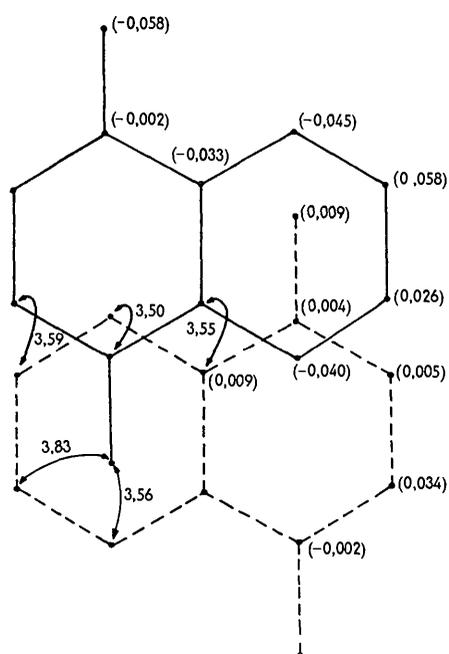


Fig. 5. Projection de deux molécules centrosymétriques sur un plan parallèle à leurs plans moyens et distances les plus courtes (Å); écarts au plan moyen (Å).

alors que les distances les plus courtes entre molécules superposées sont:

$$\begin{aligned} \text{C}(4) \text{ (I)} \cdots \text{C}(5) \text{ (II)} &= 3,50 \text{ \AA} \\ \text{C}(10) \text{ (I)} \cdots \text{C}(9) \text{ (II)} &= 3,55 \\ \text{O}(4) \text{ (I)} \cdots \text{C}(8) \text{ (II)} &= 3,56 \end{aligned}$$

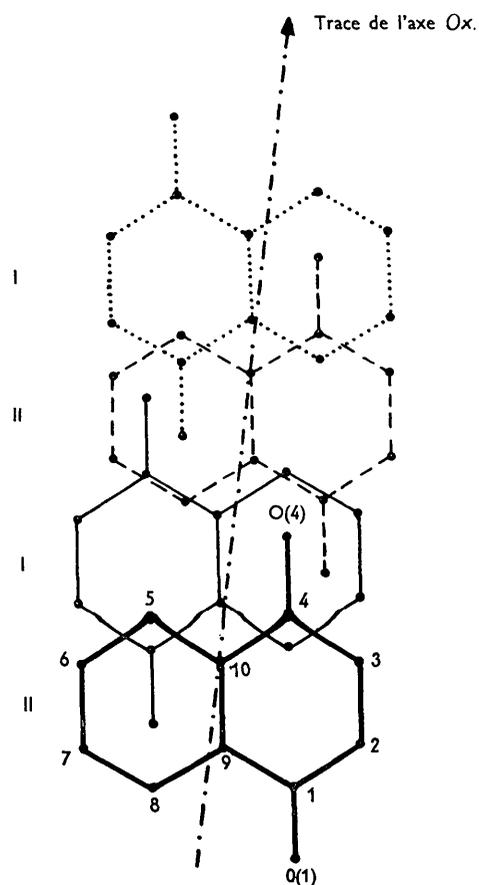


Fig. 6. Empilement des molécules parallèles de 1,4-naphthoquinone.

On peut comparer cet assemblage à celui que présente la 1,4-anthraquinone (Fig. 7). Dans la 1,4-anthraquinone (Alleaume, 1962) les distances les plus courtes (Fig. 8) entre les molécules d'empilements voisins sont:

$$O(1)(I) \cdots C(2)(III) = 3,37 \text{ \AA}$$

$$O(1)(I) \cdots C(3)(III) = 3,74$$

$$O(2)(I') \cdots C(6)(IV) = 4,23$$

Dans ces 2 structures les molécules superposées sont alternativement retournées de manière que le cycle benzénique terminal d'une molécule (I) soit pris entre les groupes $C(1)=O(1)$ et $C(4)=O(4)$ des molécules (II) et (II') qui l'encadrent.

Mais alors que les plans moyens des molécules d'une même pile sont rigoureusement équidistants dans l'antraquinone (3,75 Å), on constate ici une alternance régulière de deux distances légèrement différentes (3,48 Å et 3,55 Å).

Références

- ALLEAUME, M. (1962). Thèse, Bordeaux.
 CASPARI, W. A. (1932). *Proc. Roy. Soc. A*, **136**, 82.
 DESCHAMPS, J. (1956). Thèse, Bordeaux.
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
 GAY, R. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 1330.
 TROTTER, J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 86.

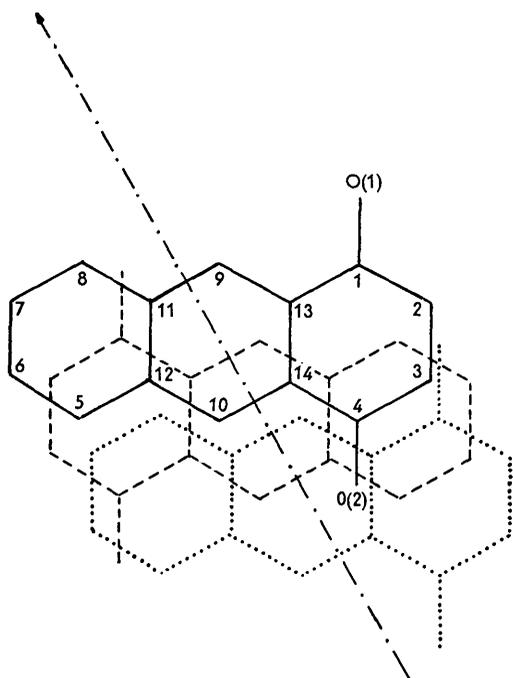


Fig. 7. Empilement des molécules parallèles de 1,4-anthraquinone.

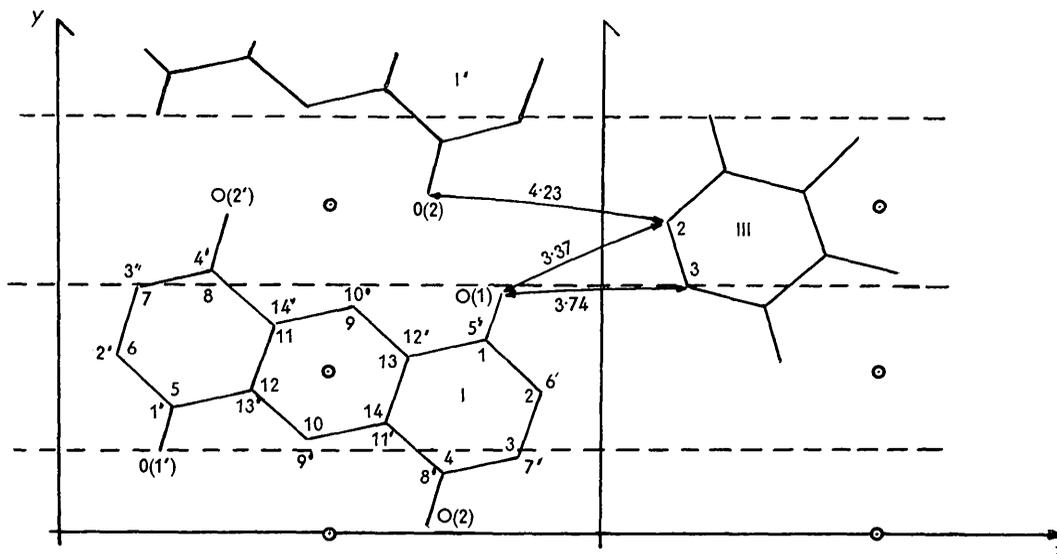


Fig. 8. Contacts de van der Waals dans la 1,4-anthraquinone.