

city of the atoms confirm the aromatic character of the 14-ring.

The hydrogen atoms have not been located with sufficient accuracy to merit discussion of bond lengths. The orientation of the internal methyl group is shown in Fig. 2(b). This is obviously a reasonable way for the group to accommodate itself to the 14- π -electron cloud (also speculatively outlined). Nevertheless the length of the bond C(7) C(9) (1.563 Å, e.s.d. 0.002 Å) indicates some crowding.

Intermolecular distances are reasonable. For the room-temperature structure the closest approach is 3.39 Å, a value which becomes 3.36 Å for the low-temperature structure.

The specimen material was supplied by Professor V. Boekelheide. Computations were carried out on IBM 650 and 1620 computers, under the supervision of Dr

F. R. Ahmed, using his programs and those of Dr G. A. Mair, Dr E. J. Gabe, and Mrs M. E. Pippy. Their assistance, and the continued encouragement of Dr W. H. Barnes, are gratefully acknowledged.

References

- BOEKELHEIDE, V. & PHILLIPS, J. B. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1545.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*. London: Pergamon Press.
 FREEMAN, A. J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 261.
 FURNAS, T. C. (1957). *Single Crystal Orienter Instruction Manual*. Milwaukee: General Electric Company.
 HODGSON, L. I. & ROLLETT, J. S. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 329.
 MAIR, G. A. (1963). Private communication.
 SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A61.

Acta Cryst. (1965). **18**, 604

Structure de la Bromo-2-naphthoquinone-1,4

PAR JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

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

(Reçu le 4 mai 1964)

2-Bromo-1,4-naphthoquinone, C₁₀O₂H₆, crystallizes in the monoclinic space group *P2₁/c* with cell dimensions:

$$a = 13.88 \pm 0.02, b = 3.98 \pm 0.02, c = 15.74 \pm 0.02 \text{ \AA}; \beta = 104^\circ \pm 30'$$

The structure was determined by the heavy atom method and geometrical considerations. Least-squares refinement has reduced the overall reliability index to 0.09.

Introduction

La détermination de la structure de la bromo-2-naphthoquinone-1,4 fait partie d'une étude sur les dérivés de l' α -naphthoquinone dont certains sont des vitamines ou des antivitaminés K.

Partie expérimentale

Les cristaux sont préparés par refroidissement lent d'une solution acétique sursaturée. La maille monoclinique est définie par les paramètres:

$$a = 13,88 \pm 0,02, b = 3,98 \pm 0,02, \\ c = 15,74 \pm 0,02 \text{ \AA}; \beta = 104^\circ \pm 30'$$

Groupe spatial *P2₁/c*

Nombre de molécules par maille: 4

La densité calculée (1,87) est en accord avec la densité mesurée.

Le cristal tournant autour de la direction d'allongement [010], nous avons obtenu, au moyen du

rétigraphe de De Jong (radiation Cu $K\alpha$), les quatre plans réciproques portant les taches *h0l*, *h1l*, *h2l*, *h3l* contenus dans la sphère de résolution.

Les intensités des 560 taches indépendantes 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 monocristaux utilisés est de $0,2 \times 0,3 \text{ mm}^2$.

Tous les calculs de séries de Fourier bidimensionnelles ont été effectués au moyen du photosommateur de von Eller (1955).

Détermination de la structure

Projection (010)

Les coordonnées *x* et *z* de l'atome de brome ont été déterminées par la méthode des superpositions appliquée à la projection de la fonction de Patterson, les coordonnées des atomes légers par la méthode classique de l'atome lourd.

La synthèse de Fourier réalisée avec 220 facteurs de structure F_{h0l} est formée de pics nettement séparés qui dessinent, sur un fond uniforme, la molécule avec une bonne précision.

La projection obtenue a été affinée progressivement au moyen des fonctions-différence de Cochran (1951); les corrections ont intéressé les positions et les facteurs thermiques de chacun des atomes, particulièrement la très nette anisotropie d'agitation de l'atome de brome.

Par cette méthode le facteur de reliabilité des taches $h0l$ est passé de 0,240 à 0,114.

Projections suivant [001] et [100]

Ces projections de la fonction de Patterson ne présentant que peu de maxima, sont difficilement interprétables; cependant, après étude des superpositions, nous avons retenu, pour coordonnée y de l'atome de brome, la valeur 0,25*b*.

La méthode de l'atome lourd n'est pas applicable et les coordonnées y des atomes de carbone et d'oxygène ont été approximativement déterminées par considérations géométriques.

Etude tridimensionnelle

Un premier affinement des coordonnées y des atomes légers a été effectué à l'aide des seules taches $h1l$ et $h2l$.

La structure a ensuite été affinée automatiquement par une méthode des moindres carrés écrite pour l'ordinateur IBM 1620; l'affinement a porté sur les positions atomiques, le coefficient d'échelle, les coefficients B d'agitation thermique isotrope de chacun des atomes légers, les coefficients β d'agitation thermique anisotrope de l'atome de brome. L'un des axes de l'ellipsoïde d'agitation est sensiblement parallèle à l'axe Ox .

Le facteur de reliabilité final est $R=0,09$.

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 Fig. 1. Les Figs. 2 et 3

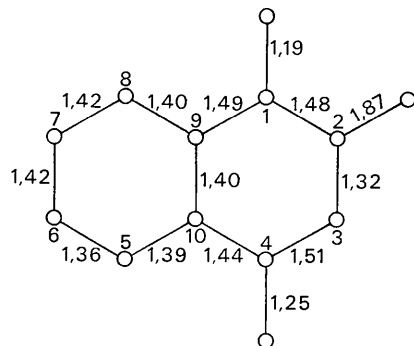


Fig. 1. Distances interatomiques intramoléculaires et angles de liaison.

sont les projections de la structure sur les équateurs, les Figs. 4 et 5 la projection des molécules parallèles sur le plan moyen de l'une d'elles.

Le plan moyen des atomes de carbone, calculé par une méthode de moindres carrés, a pour équation dans le système d'axes $(0 \ x \ y \ z')$:

$$x - 2,398y - 0,538z' - 3,752 = 0.$$

Les écarts en Å des atomes à ce plan sont donnés Fig. 4. La molécule est sensiblement plane, seuls les atomes d'oxygène et plus spécialement l'atome O(4) s'écartent de ce plan.

La liaison brome-carbone aromatique (1,87 Å) est normale.

La distance C(2)-C(3)=1,32 Å caractérise une double liaison C=C très localisée. Les liaisons carbone-carbone contigües aux carbonyles présentent un faible caractère de double liaison.

Le cycle benzénique ne montre pas d'anomalies notables, si ce n'est un raccourcissement de la liaison C(5)-C(6); un effet du même ordre intéresse la liaison C(4)-C(10) du cycle quinonique.

Les liaisons C=O ne sont pas équivalentes:

C(1)-O(1)=1,19 Å est analogue à la liaison cétonique.

C(4)-O(4)=1,25 Å est proche de la liaison carboxylique.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

	x/a	y/b	z/c	B
C(1)	0,7207	0,0005	0,5301	2,5 Å ²
C(2)	0,8265	0,1020	0,5491	2,5
C(3)	0,8879	0,0953	0,6280	3,2
C(4)	0,8486	-0,0351	0,7040	3,3
C(5)	0,7140	-0,3085	0,7542	3,1
C(6)	0,6201	-0,4309	0,7414	3,4
C(7)	0,5543	-0,4225	0,6566	3
C(8)	0,5872	-0,2708	0,5868	3,4
C(9)	0,6859	-0,1570	0,6037	2,6
C(10)	0,7482	-0,1555	0,6880	2,8
O(1)	0,6680	0,0209	0,4587	4
O(4)	0,9073	-0,0161	0,7780	3,9
Br	0,8690	0,2881	0,4553	

Paramètres d'agitation anisotrope du brome

β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}	β_{12}	β_{23}
0,0068	0,0519	0,0038	0,0041	0,0029	-0,0148

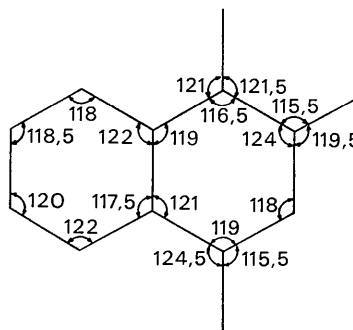


Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

Table with multiple columns containing numerical data for observed and calculated structure factors, organized in three main sections.

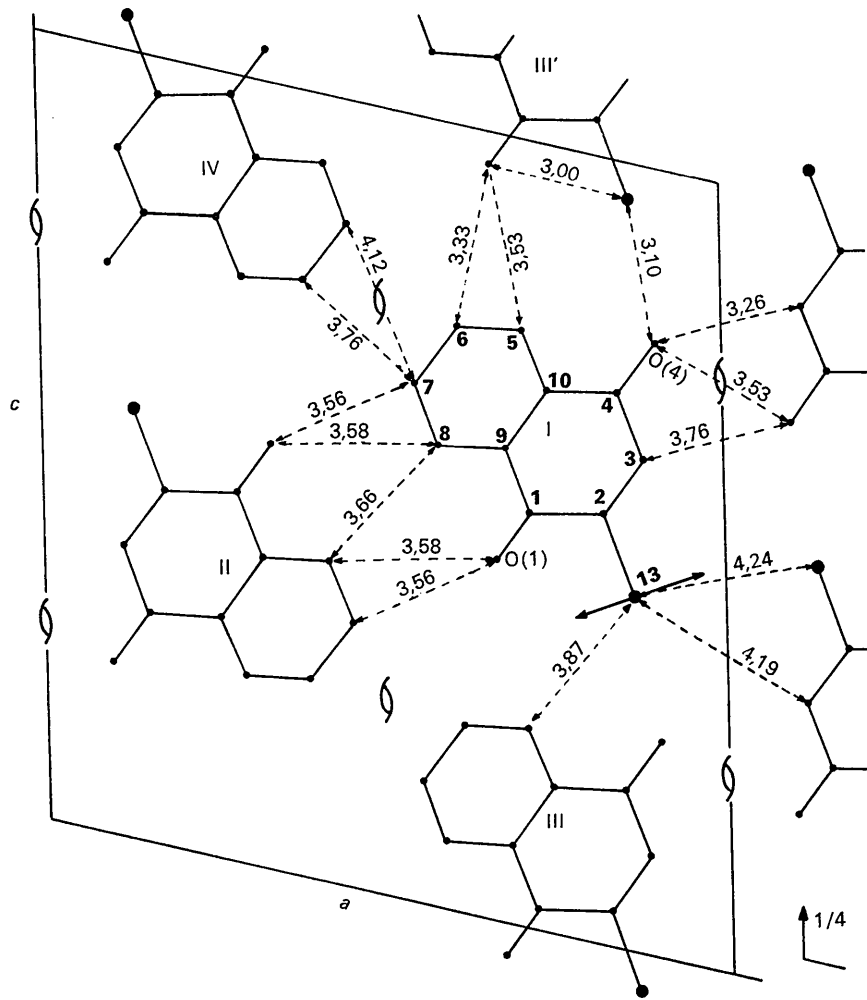


Fig. 2. Projection de la structure parallèlement à [010].

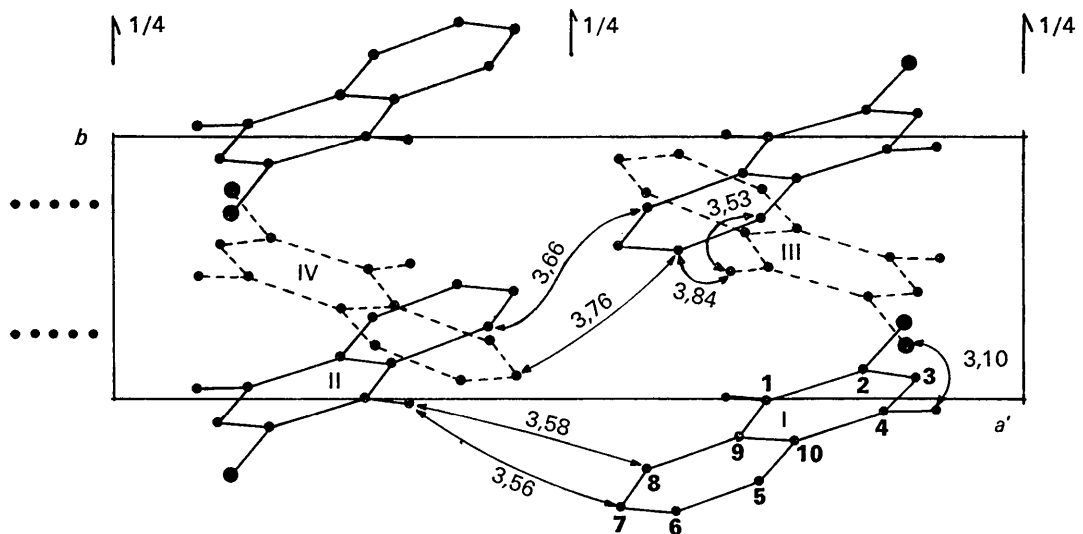


Fig. 3. Projection de la structure parallèlement à [100].

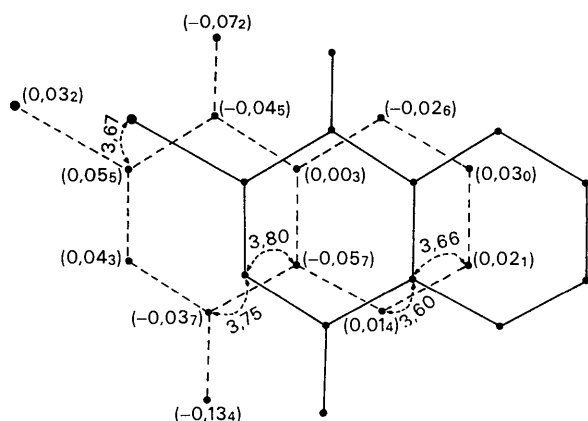
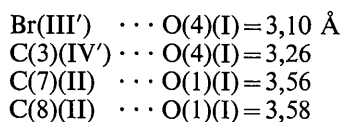


Fig. 4. Projection de deux molécules parallèles sur le plan moyen de l'une d'elles. Distances les plus courtes en Å; écarts au plan moyen en Å.

Nous pouvons remarquer que l'oxygène O(4) assure justement des liaisons intermoléculaires courtes avec les atomes de brome et de carbone des molécules voisines, alors que l'oxygène O(1) est faiblement lié aux atomes de carbone des autres molécules:



La distance $\text{O} \cdots \text{Br} = 3,10 \text{ \AA}$ est très inférieure à la somme des rayons de van der Waals ($3,35 \text{ \AA}$); on notera ici l'action du brome sur la liaison C(4)-O(4) :



Nous remarquons que des distances très courtes $\text{Br} \cdots \text{O}$ sont souvent observées: c'est ainsi que Fergusson & Sim (1962) ont calculé une distance $\text{Br} \cdots \text{O}$ de $3,004 \text{ \AA}$ dans l'acide *o*-bromobenzoïque, Bärnighausen (1963) une distance de $3,15 \text{ \AA}$ dans la *N-p*-bromophénylsydnone.

L'arrangement moléculaire est caractérisé par des empilements de direction $[010]$ de molécules parallèles (Fig. 5). L'équidistance des plans de $3,64 \text{ \AA}$ est intermédiaire entre les valeurs observées dans l'antraqui-

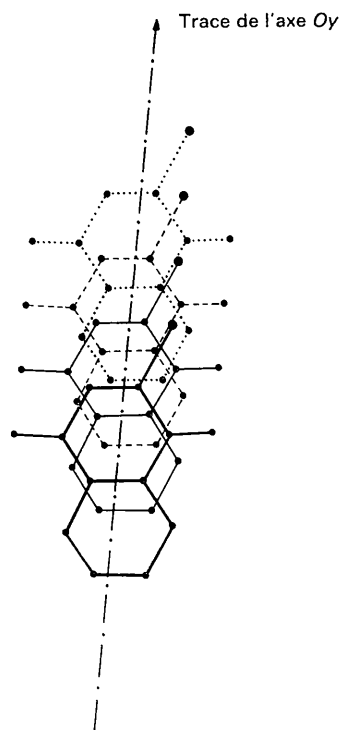


Fig. 5. Empilement des molécules parallèles de bromo-2-naphthoquinone-1,4.

none-1,4 ($3,75 \text{ \AA}$) et dans l' α -naphthoquinone ($3,48$ et $3,55 \text{ \AA}$). Mais le mode de superposition des molécules est complètement différent de celui observé dans l'antraquinone-1,4 (Alleaume, 1962) et l' α -naphthoquinone (Gaultier & Hauw, 1965).

References

- GAY, R. (1954). *Bull. Soc. franç. minér. Crist.* **77**, 1330.
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. franç. minér. Crist.* **78**, 157.
 COCHRAN, W. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 81.
 FERGUSSON, G. & SIM, A. G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 346.
 BÄRNIGHAUSEN, H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 471.
 ALLEAUME, M. (1962). Thèse, Bordeaux.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 179.