

Table 8 (cont.)

Atom	Axis <i>i</i>	<i>B_i</i>	<i>C_{ia}</i>	<i>C_{ib}</i>	<i>C_{ic}</i>	
	2	3.21	-0.076	0.324	0.943	
	3	1.65	-0.311	0.891	-0.331	
SM	1	6.86	0.921	0.118	-0.372	
	2	5.65	0.332	0.265	0.905	
	3	3.20	-0.205	0.957	-0.205	
N(7)	W	1	3.65	-0.456	0.301	0.837
		2	2.89	0.769	-0.339	0.541
		3	1.69	0.447	0.891	-0.077
SM	1	6.17	0.815	-0.361	-0.453	-0.453
	2	5.20	0.560	0.293	0.775	0.775
	3	2.86	0.147	0.885	-0.441	-0.441
C(8)	W	1	4.40	0.081	0.987	-0.142
		2	3.00	-0.445	0.163	0.880
		3	2.14	0.892	-0.008	0.453
SM	1	5.26	0.994	-0.112	0.011	0.011
	2	4.97	0.056	0.571	0.819	0.819
	3	4.47	0.098	0.813	-0.574	-0.574
N(9)	W	1	3.73	0.878	0.116	-0.464
		2	2.89	0.430	0.235	0.872
		3	1.59	-0.210	0.965	-0.156
SM	1	5.92	0.949	0.111	-0.294	-0.294
	2	5.37	0.216	0.447	0.868	0.868
	3	3.26	-0.228	0.888	-0.400	-0.400

* One of us (DGW) would like to thank Drs J. Stewart and D. High for the use of their computer programs, the Research Computer Laboratory at the University of Washington for a grant of computer time, and the National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases

for financial support. He would also like to thank Professor L. H. Jensen for his continued support and encouragement throughout the course of this work.

The work described by SM was carried out as an undergraduate research project (RMS) sponsored by the National Science Foundation.

References

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). U.S. Atomic Energy Commission Report ORNL-TM-305.
- DUCHAMP, D. J. (1964). Program and Abstracts, Amer. Cryst. Assoc. Meeting, Bozeman, Montana; paper B-14.
- HOOGSTEEN, K. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 907.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
- International Tables for X-Ray Crystallography* (1962). Vol. II, pp. 202-203. Birmingham: Kynoch Press.
- JENSEN, L. H. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 4663.
- KRAUT, J. & JENSEN, L. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 79.
- MCWEENY, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 513.
- PULLMAN, A. & PULLMAN, B. (1958). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 766.
- WATSON, D. G. (1964). Program and Abstracts, Amer. Cryst. Assoc. Meeting, Bozeman, Montana; paper F-2.
- WATSON, D. G., SUTOR, D. J. & TOLLIN, P. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 111.
- WHEATLEY, P. J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 80.

Acta Cryst. (1965). **19**, 580

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

II. Chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4

PAR JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

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

(Reçu le 9 février 1965)

Crystals of $C_{10}O_3H_5Cl$ are monoclinic, space group *Pc*, two molecules in a unit cell with lattice constants:

$$a = 8.25, b = 3.92, c = 14.39 \text{ \AA}; \beta = 113^\circ 20'$$

Least-squares refinement on visually estimated intensities was used to obtain optimum values for 14 positional and 14 isotropic thermal parameters. The value of *R* is 0.11.

The molecular packing is discussed in the following article together with that of $C_{10}O_2NH_6Cl$.

Miller (1911) et Fieser (1926) ont montré que les hydroxy-3-naphtoquinone-1,4 sont des mélanges en équilibre de deux formes tautomères: leurs points de fusion varient avec le temps car l'équilibre n'est atteint que lentement à l'état solide et deux éthers peuvent aisément être identifiés. Ils attribuent à ces composés les formules représentées sur la Fig. 1.

La chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone que nous étudions ici se comporte comme une antivitamine K et à ce titre peut être comparée à des composés comme la bromo-2-naphtoquinone-1,4 de structure connue.

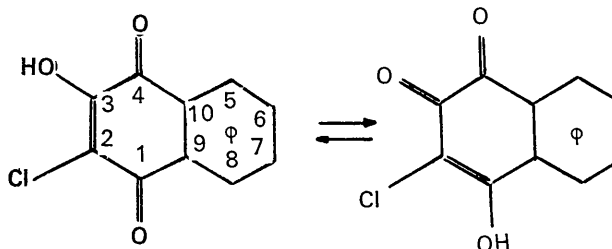


Fig. 1. Formes tautomères de la chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4.

Données expérimentales

La chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4 a été cristallisée par sublimation en longues aiguilles jaunes de symétrie monoclinique.

Les paramètres de la maille et le groupe spatial ont été déterminés au moyen d'une chambre de Bragg et d'un rétigraphe de De Jong avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre.

Les intensités de 386 plans indépendants ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée, la section du monocristal utilisé étant très faible. Les facteurs de diffusion atomique employés ont été obtenus par développement d'un polynôme du 9ème degré dont les coefficients sont donnés par Bruntsev (1963).

Données cristallographiques

Chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4, $C_{10}O_3H_5Cl$

Poids moléculaire: 208,5

Système monoclinique

$a=8,25 \pm 0,02$, $b=3,92 \pm 0,02$, $c=14,39 \pm 0,03 \text{ \AA}$

$\beta=113^\circ 20'$

Volume de la maille 427 \AA^3 , $Z=2$, D calculée = 1,62

Groupe spatial Pc .

Détermination de la structure

La structure a été résolue par l'étude de la fonction de Patterson. Nous avons obtenu les projections et les sections de cette fonction à l'aide du photosommateur de von Eller (1955).

Les projections principales du groupe Pc sont de type $P1$ pour (010), Pm pour (001), Pg pour (100), l'origine étant prise dans le plan de glissement. Nous avons donc placé l'atome de chlore en $x/a=0$ et $z/c=0$, la troisième coordonnée y/b (voisine de $\frac{1}{2}$) a été obtenue par l'étude comparée des projections généralisées suivant Ox et Oy et des sections perpendiculaires à ces directions.

Les coordonnées approchées x/a et z/c des atomes de carbone et d'oxygène ont été déterminées sur la projection $P1$, puis précisées par un affinement préliminaire portant uniquement sur les taches $h0l$.

Par considérations géométriques et études des projections (100) et (001), nous avons obtenu les valeurs approchées des niveaux y/b de ces mêmes atomes.

La structure a ensuite été affinée automatiquement sur ordinateur IBM 1620 par une méthode de moindres carrés; l'affinement a porté sur les positions atomiques et les coefficients B_i d'agitation thermique isotrope de chacun des atomes. Nous avons adopté une loi simple de pondération déjà employée par Mills & Rollett (1961):

$$1/w = 1 \text{ si } |F_o| < F^*$$

$$1/w = F^*/|F_o| \text{ si } |F_o| \geq F^*$$

ou F^* est une constante choisie de telle sorte que:

$$F^{*2}/F_o^2 \text{ maximum} = \frac{1}{10}$$

Le facteur de reliabilité final $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ est 0,11.

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, calculés et leurs phases.

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

	x/a	y/b	z/c	B
C(1)	0,3050	0,1483	0,1219	3,9 \AA^2
C(2)	0,2090	0,0110	0,0254	3,5
C(3)	0,2703	-0,0100	-0,0478	3,5
C(4)	0,4528	0,1108	-0,0213	3,9
C(5)	0,7242	0,3980	0,0938	4,6
C(6)	0,8200	0,5515	0,1877	5,2
C(7)	0,7461	0,5900	0,2589	5,9
C(8)	0,5759	0,4394	0,2381	5
C(9)	0,4774	0,2918	0,1459	3,6
C(10)	0,5561	0,2721	0,0725	3,7
O(1)	0,2394	0,1672	0,1885	5,3
O(4)	0,5063	0,0814	-0,0920	5,3
O(H)	0,1858	-0,1609	-0,1347	4,6
Cl	0,0000	-0,1428	0,0000	4,7

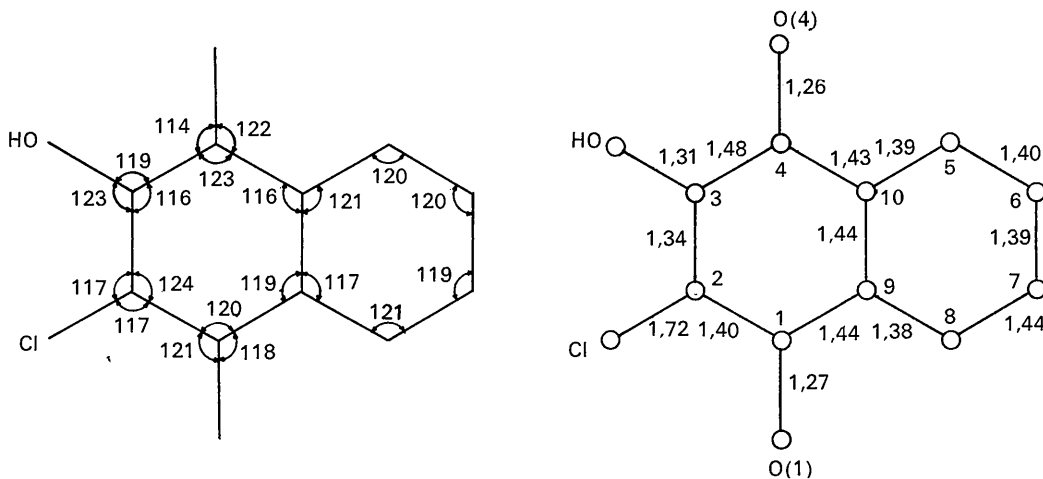


Fig. 2. Angles et distances intramoléculaires (\AA).

Ces irrégularités de structure ne sont pas étonnantes et rendent compte du phénomène de tautomérie (Fig. 1), qui peut se produire aisément quand trois atomes d'oxygène, l'un hydroxylique, les deux autres carbonyliques se trouvent en positions 1, 3, 4 (Martinet, 1949). La Fig. 1 qui représente deux des diverses formes tautomères possibles, explique que la liaison C(1)-C(2) (1,40 Å) est intermédiaire entre la simple et la double liaison (type benzénique) alors que la liaison C(3)-C(4) (1,48 Å) est voisine de la liaison simple.

D'autres formules polaires doivent être envisagées pour expliquer les autres irrégularités moléculaires.

La distance O(3) ··· O(4) (2,64 Å) et les valeurs des angles O(4) C(4) C(3) et C(2) C(3) O(3) (114° et 123°) pourraient indiquer une forme chélatée (Fig. 3).

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

$$x - 3,259y + 1,351z' - 1,953 = 0.$$

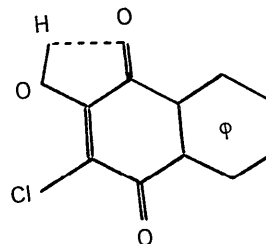


Fig. 3. Forme chélatée de la chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4.

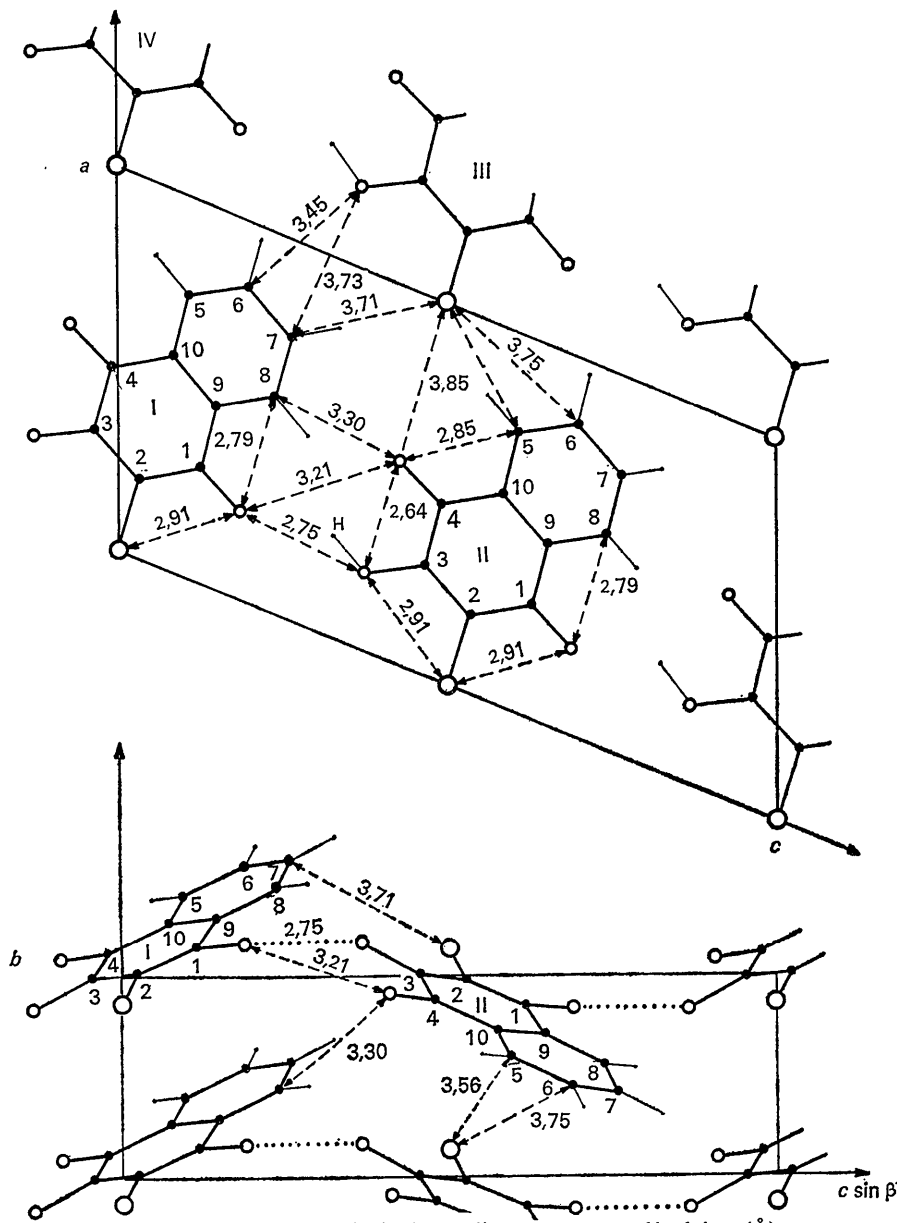


Fig. 4. Projections principales et distances extramoléculaires (Å).

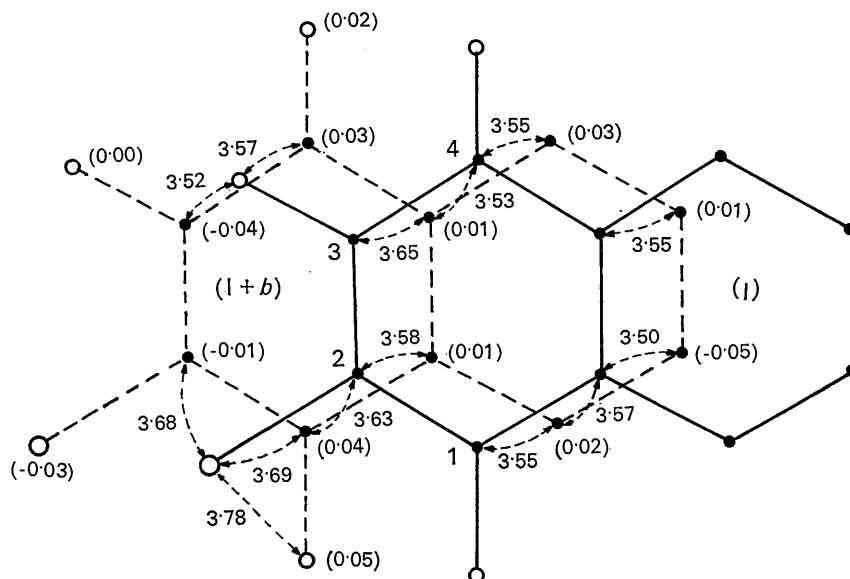


Fig. 5. Écarts au plan moyen et distances extramoléculaires dans un empilement (Å).

Les écarts en Å des atomes à ce plan sont donnés Fig. 5; ils n'excèdent pas 0,05 Å, et la molécule est sensiblement plane.

Relations entre molécules

La distance intermoléculaire la plus courte (2,75 Å) s'observe entre O(3,II) et O(1,I) et fait penser à une liaison hydrogène. L'hydrogène du groupement OH devrait participer aux deux liaisons hydrogène envisagées. Il se trouverait donc nécessairement à l'intérieur du triangle O(4,II) O(3,II) O(1,I).

Craven & Takei (1964) ont mis en évidence de telles liaisons 'bifides'* dans l'acide violurique monohydraté. Par diffraction des rayons X et par diffraction neutronique ils ont déterminé avec certitude la position de l'atome d'hydrogène et ont constaté que la liaison O-H pouvait former avec la direction oxygène-oxygène un angle de 34°. Des écarts du même ordre peuvent être envisagés ici.

Les distances extramoléculaires sont données dans les Figs. 4 et 5; la Fig. 4 représente les projections de la structure parallèlement à [010] et [100], la Fig. 5 les projections de deux molécules, se déduisant par la période *b*, sur le plan moyen de l'une d'elles.

Les liaisons de van der Waals les plus fortes sont:

Cl(III+b)	C(5,II)	= 3,56 Å
Cl(I)	C(2,I+b)	= 3,68
Cl(I)	C(1,I+b)	= 3,69
Cl(III)	C(7,I)	= 3,71
Cl(III+b)	C(6,II)	= 3,75
Cl(I)	O(1,I+b)	= 3,78
Cl(III)	O(4,II)	= 3,85
O(1,I)	O(4,II)	= 3,21

* Bifurcated.

O(4,II+b)	C(8,I)	= 3,30
O(3,III)	C(6,I)	= 3,45
O(3,I)	C(3,I+b)	= 3,52
O(3,I)	(4,I+b)	= 3,57
O(3,III)	C(7,I)	= 3,73

C(9,I)	C(7,I+b)	= 3,50
C(4,I)	C(10,I+b)	= 3,53
C(4,I)	C(5,I+b)	= 3,55
C(1,I)	C(8,I+b)	= 3,55
C(10,I)	C(6,I+b)	= 3,55
C(9,I)	C(8,I+b)	= 3,57
C(2,I)	C(9,I+b)	= 3,58

On remarque que les liaisons de van der Waals $C \cdots C$ ne s'observent qu'entre molécules superposées (Fig. 5).

L'organisation de la structure est discutée dans l'article consacré au dérivé chloro-2-amino-3 de la naphthoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965c).

Références

- BRUSENTESEV, F. A. (1963). *Soviet Physics Cryst.* **8**, 263.
 CRAVEN, B. M. & TAKEI, W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 415.
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
 FIESER, L. F. (1928). *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 439.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965a). *Acta Cryst.* **18**, 179.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965b). *Acta Cryst.* **18**, 604.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965c). *Acta Cryst.* **19**, 585.
 MARTINET, J. (1949). *Traité de Chimie Organique*. Tome XVII, p. 576. Paris: Masson et Co.
 MILLER, O. J. (1911). *Coc. Physico-Chim. russe*, **43**, 440.
 MILLS, O. S. & ROLLETT, J. S. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 117. Oxford: Pergamon Press.