Table 8 (cont.)							
Atom		Axis i	\mathbf{B}_{i}	C_{ia}	C_{ib}	Cic	
		2	3.21	−0.0 76	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	
		2	5.20	0.560	0.293	0.775	
		3	2.86	0.147	0.882	-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	
		2	4.97	0.056	0.571	0.819	
		3	4.47	0.098	0.813	-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	
		2	5.37	0.216	0.447	0.868	
		3	3.26	-0.228	0.888	-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.
- DITIMAN A & DITIMAN D (1059) D.1
- 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:

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

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 C₁₀O₂NH₆Cl.

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 polynome du 9ème degré dont les coefficients sont donnés par Brusentsev (1963).

Données cristallographiques

Chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4, $C_{10}O_3H_5Cl$ Poids moléculaire: 208,5 Système monoclinique $a=8,25\pm0,02, b=3,92\pm0,02, c=14,39\pm0,03$ Å $\beta=113^{\circ}20'$

Volume de la maille 427 Å³, 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 $\frac{1}{8}$) 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):

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

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

$$F^{*2}/F_a^2$$
 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 facteursd'agitation thermique

	4 4	Stratton men	mqme	
	x/a	y/b	z/c	В
C(1)	0,3050	0,1483	0,1219	3,9 Ų
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
CI	0,0000	-0,1428	0,0000	4,/
		0(4)		
		0		
		I		
		1,26		
HOQ	4 04 1 48	Q 1.3	9 0 1 10	
\sim	1,31 1,40	4 1,43	5 1,40	
	$\sqrt{3}$	\mathcal{V}_{10}	e C)
	Ĩ		0	
1	,34	1,44	1,39	
			_	
	۵²	Å٩	72)
		1	8 /1 1/	1
$\sim 0^{-1}$,/2 1,40 \	1,44 1,38	³ V ',#	+
		T		
		1,27		
		ሪ		

0(1)

Fig. 2. Angles et distances intramoleculaires (Å).

Discussion

Configuration et phénomènes intramoléculaires

Les distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés Fig. 2.

La liaison chlore-carbone aromatique est normale (1,72 Å). La distance C(2)-C(3)=1,34 Å montre un fort pourcentage de caractère 'liaison double', mais inférieur à celui observé dans les naphtoquinone-1,4

et bromo-2-naphtoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965*a,b*). Les distances C(1)-C(2) et C(3)-C(4) sont très différentes (1,40 et 1,48 Å). Les distances C(1)=O(1)et C(4)=O(4) sont équivalentes (1,27 Å) et nettement plus longues que celles que l'on observe dans les deux structures précitées (1,20 Å). Par contre la distance C-OH que l'on attendrait aux environs de 1,36 Å, comme dans le résorcinol et phloroglucinol, est ici très sensiblement raccourcie (1,31 Å).

Tableau 2. Facteurs de structure observés, calculés et phases

$ \begin{array}{c} {} 1 \\ {} 22 \\ {} 02 \\$	r 821511853 3236321221815475 312713129585463 6 421112523327188167.47019951274344402876869448708 25291160320811517896 815177396 87241796705 796712872263 8 1410885032970995127434402876869448708 252911603208115124265 446 91517396 87241796705 796712872263 8 1410885032970995127434402876869448708 252911603208115124265 446	4421215952 3625621220716765 31284111051062774 10 41812114263200634799571013221577561174126111917, 1043429624442962444288 678.	3572803122 06527633133788 008629283715124 8 1699786885533725413102970391807886322285354 822091314141258877111 11 1 16 1697186885533725412372285322853228532285354 822091314141258877114	$ \begin{array}{c} \mathbf{k} & 0 & -112 \\ 0 & 0 & -112 \\ 0 & 0 & 0 & -112 \\ 0 & 0 & 0 & -112 \\ 0 & 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & 0 & -1086 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0$			15137918767956 8248181602985867813603 46983071879560 6489020 4986546838 998271780773288474 282 048	- 1-00-00000000000000000000000000000000		941070613 3513 797041136 15722402219870149 2041883828760180461 468907003795006 7236878487 44 2469617784 5610 441635811 598422219949704340 77087761150717590328 93206590138 36314 5686848184 87 8402469617718 5610 441635811 598422219949704340 77087761150717590328 93206590138 36314 5686848184 87	8803967114522 10 2278 8936112706 60045169775267613575560 40776880560166720-3385523 8915548114-191689227613 77203211885594 114-191689227613 77203211885594 114-191689227613 77203211885594 114-191689227613 77203211885594 114-191689227613 77203211885594 114-191689227613 77203211885594 114-191689227613 77203211885594 114-19168927613 77203211885594 114-191689277613 77203211885594 114-191689277613 77203211885594 114-19168927613 77203211885594 114-19168927613 77203211885594 114-19168927613 77203218885594 114-19168927613 77203211885594 114-19168927613 77203211885594 114-19168927613 77203218885594 114-19168927613 77203218885594 114-19168927613 77203218885594 114-19168927613 7720321888594 114-19168927613 77203284885484 770038885694 7700388885694 7700388885694 7700388885694 7700388885694 7700388885694 7700388885694 7700388885694 7700888885694 770088885694 770088885694 7700888885694 7700888885694 7700888885694 7700888885694 7700888885694 770088888569888856984 770088885698888568888586888885688888688886	h 000000000000000000000000000000000000	$ \begin{array}{c} {}^{\rm K} & -1 \\ -12 \\ 0 \\ 0 \\ -12 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ -12 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ -12 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -10 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\$	514774166911905464 44708267 4946223975243449474194 632545444 514774166911905464 44708267 4946223975243449474194 632545444	* 92968552589242696159 11892638845 422594 214141254592589242696159 11892638845 4225942008451765 3199761 9075717574887
01 03 -02 01 03 00 01 03 01 01 03 03 01 03 04	6.8 5.9 5.0 4.6	9.2 9.7 7.8 7.4 6.7	145 199 .76 22 107	03 02 -09 03 02 -08 03 02 -07 03 02 -05 03 02 -04	5.9 4.5 7.9 8.4	6.3 3.4 8.1 7.8 7.4	101 168 51 107 242	06 00 -00 06 00 -00 06 00 -00 06 00 00 06 00 00	19.4 27.2 11.4 6.2 6.9	14.8 25.8 10.7 6.9	-31 -15 26 17 -19				

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 $O(3) \cdots O(4)$ (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 $(x \ y \ z')$:



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





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,Í)	O(4,II)	=3,21

* Bifurcated.

	-(-,-)	-,
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(9.1+b)	=3.58

C(8 I)

= 3.30

O(4 II + b)

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 naphtoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965c).

Références

BRUSENTSEV, 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.