

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

### III. Chloro-2-amino-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)

2-Chloro-3-amino-1,4-naphtoquinone,  $C_{10}O_2NH_6Cl$ , belongs to the space group  $Pc$  and has the lattice parameters:

$$a = 8.11, b = 3.93, c = 14.84 \text{ \AA}; \beta = 113^\circ. Z = 2.$$

Final bond lengths and angles have been determined from coordinates obtained by the least-squares method. The structure is remarkably similar to that of  $C_{10}O_3H_5Cl$  (see preceding article). In these two compounds the molecules are held together by zigzag hydrogen bonds of the types  $O-H \cdots O$  or  $N-H \cdots O$ . These structures consist of piles of parallel molecules.

Comme les hydroxy-3-naphtoquinone-1,4, les amino-3-naphtoquinone-1,4 existent sous diverses formes tautomères dont la plus probable est l'imine-3 hydroxy-4 (Martinet, 1949).

Les propriétés vitaminiques K de la chloro-2-amino-3-naphtoquinone-1,4 n'ont pas été étudiées; par contre ses activités tuberculostatiques et fongicides sont bien connues (Oeriu, 1962).

#### Données expérimentales

La chloro-2-amino-3-naphtoquinone-1,4 a été cristallisée par refroidissement lent d'une solution d'acide acétique. Les cristaux obtenus sont de petites aiguilles de sections légèrement inférieures à 0,1 mm<sup>2</sup>.

Les valeurs des paramètres de maille ont été obtenues à l'aide d'une chambre de Bragg; la détermination du groupe spatial et les mesures d'intensités diffractées ont été effectuées sur rétigrammes de De Jong avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre.

Nous avons pu obtenir par comparaison visuelle avec une échelle étalon les intensités de 533 réflexions. Les intensités n'ont pas été corrigées du facteur d'absorption.

#### *Données cristallographiques*

Chloro-2-amino-3-naphtoquinone-1,4,  $C_{10}O_2H_6ClN$

Poids moléculaires: 207,5

Système monoclinique

$$a = 8,11 \pm 0,02, b = 3,93 \pm 0,02, c = 14,84 \pm 0,03 \text{ \AA}; \\ \beta = 113^\circ$$

Volume de la maille 435 Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D$  calculée = 1,59  
Groupe spatial  $Pc$ .

#### Détermination de la structure

Cette structure est isomorphe de celle de la chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4, aussi avons nous admis, pour positions premières les positions des atomes dans

la chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965b).

Nous avons adopté la même loi de pondération (Mills & Rollett, 1961) que précédemment et par affinement automatique portant sur les positions atomiques et les coefficients  $B_i$  d'agitation isotrope de chacun des atomes, nous avons obtenu un facteur de fiabilité final  $R = 0,11$ .

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*

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_i$
C(1)	0,3047	0,1689	0,1249	2,5 Å <sup>2</sup>
C(2)	0,2127	0,0231	0,0291	2,7
C(3)	0,2885	0,0003	-0,0372	3,2
C(4)	0,4744	0,1321	-0,0121	3,1
C(5)	0,7449	0,4183	0,1082	3,5
C(6)	0,8368	0,5732	0,1997	4,6
C(7)	0,7499	0,6046	0,2650	4,5
C(8)	0,5765	0,4571	0,2400	4,1
C(9)	0,4837	0,3091	0,1495	3,2
C(10)	0,5697	0,2854	0,0839	3,1
O(1)	0,2330	0,1815	0,1854	4,5
O(4)	0,5408	0,1028	-0,0737	4,6
N(H <sub>2</sub> )	0,2083	-0,1424	-0,1286	3,9
Cl	0,0000	-0,1264	0,0000	4,3

#### Discussion et comparaison à la chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4

##### *Configuration et phénomènes moléculaires*

Les distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés Fig. 1.

Nous observons des phénomènes analogues dans ce composé et la chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4.

L'allongement de la liaison C(2)=C(3) (1,35 Å), l'inégalité des liaisons C(1)-C(2) (1,44 Å) et C(3)-C(4) (1,49 Å), l'allongement des distances carbone-oxygène

des groupes cétoniques et le léger raccourcissement de la distance carbone-azote (1,37 Å) s'expliquent aisément par le phénomène de tautomérie (Fig. 2). Un raccourcissement comparable de la liaison C-N a été observé dans le *p*-nitroaniline (Trueblood, 1961) et plus considérable encore dans les bases puriques comme l'adénine (Cochran, 1951) ou pyrimidiques comme la cytosine (Jeffrey & Kinoshita, 1963).

La courte distance intramolécule N(H)···O=2,67 Å et la déformation des angles de valence en C(3) et C(4), font penser, comme pour la chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4, à une chélation.

Le plan moyen des atomes de carbone a pour équation dans le système d'axes ( $x y z'$ ):

$$x - 3,431y + 1,473z' - 1,890 = 0.$$

Tableau 2. Facteurs de structure observés, calculés et phases

h	k	l	Fo	Fc	φ	h	k	l	Fo	Fc	φ	h	k	l	Fo	Fc	φ
01	00	00	20.3	24.7	135	-01	00	00	14.6	15.4	1	01	01	05	24.5	24.5	147
02	00	00	9.6	10.5	91	-02	00	00	13.5	15.1	13	-01	01	05	22.3	18.3	114
03	00	00	29.8	30.7	253	-03	00	00	28.9	25.3	-30	-02	01	05	20.0	17.9	94
04	00	00	51.8	55.7	11	-04	00	00	15.1	13.7	56	-03	01	05	1.9	2.1	-14
05	00	00	10.8	11.9	-7	-05	00	00	9.3	9.1	26	-04	01	05	1.9	2.1	-14
06	00	00	4.5	5.3	51	-06	00	00	23.4	15.3	32	-05	01	05	2.0	6.8	114
07	00	00	6.8	7.7	30	-07	00	00	20.3	19.1	-37	-06	01	05	13.9	13.3	77
08	00	00	4.8	5.5	-94	-08	00	00	7.2	6.4	40	-07	01	05	1.5	1.9	116
						-09	00	00	5.0	3.9	52	-08	01	05			
01	00	02	35.8	45.7	41	-01	00	10	8.1	10.6	7	-01	01	06	13.9	14.0	22
02	00	02	24.5	24.3	39	-02	00	10	10.5	10.7	42	-02	01	06	18.4	17.2	-52
03	00	02	38.1	42.4	-10	-03	00	10	8.3	7.7	1	-03	01	06	19.2	17.2	-17
04	00	02	14.6	15.4	-10	-04	00	10	20.3	15.5	-10	-04	01	06	12.0	11.2	96
05	00	02	11.5	13.2	11	-05	00	10	7.2	7.0	-45	-05	01	06	13.7	12.5	41
06	00	02	8.8	8.5	-38	-06	00	10	9.4	8.2	27	-06	01	06	9.3	8.0	-30
07	00	02	10.0	11.9	-10	-07	00	10	7.1	6.4	27	-07	01	06	13.3	13.0	-60
08	00	02	3.4	3.0	49	-08	00	10	9.8	7.4	-2	-08	01	06	5.9	6.1	83
						-09	00	10	1.1	0.9	6	-09	01	06	2.9	3.2	37
						-01	00	12	13.7	12.7	90	-01	01	06	3.1	3.1	6
01	00	04	33.0	33.8	-51	-02	00	12	32.4	23.2	-57	01	01	07	6.8	7.6	74
02	00	04	31.4	32.4	2	-03	00	12	1.6	3.2	-1	-02	01	07	11.8	10.5	35
03	00	04	13.8	14.6	-15	-04	00	12	6.5	6.7	22	-03	01	07	14.5	13.8	140
04	00	04	8.6	10.1	-70	-05	00	12	11.9	12.0	64	-04	01	07	17.1	15.0	66
05	00	04	13.1	13.7	-22	-06	00	12	14.2	12.1	-35	-05	01	07	13.8	13.2	115
06	00	04	16.2	16.2	24	-07	00	12	1.7	1.7	-2	-06	01	07	6.6	6.4	-24
07	00	04	5.6	4.7	-54	-08	00	12	5.4	5.1	-17	-07	01	07	13.4	10.9	129
08	00	04	1.5	2.0	-27	-09	00	12	1.6	2.4	-78	-08	01	07	3.8	4.4	23
						-01	00	14	2.1	3.3	30	-09	01	07	4.6	4.2	96
01	00	06	14.2	14.6	-12	-02	00	14	23.3	20.3	26	01	01	08	10.7	11.7	-25
02	00	06	15.7	15.0	-86	-03	00	14	2.9	2.3	22	-02	01	08	15.6	14.7	23
03	00	06	16.2	16.1	-25	-04	00	14	3.1	3.2	-53	-03	01	08	6.7	7.2	-69
04	00	06	22.5	21.8	-37	-05	00	14	7.1	5.7	72	-04	01	08	4.4	4.4	35
05	00	06	23.0	20.4	30	-06	00	14	12.3	13.6	-6	-05	01	08	4.6	3.6	-4
06	00	06	4.8	4.0	-51	-07	00	14	3.4	2.4	-41	-06	01	08	25.0	19.4	6
07	00	06	3.4	3.5	-47	-08	00	14	1.8	2.0	-50	-07	01	08	1.7	1.7	-79
						-01	00	16	3.2	3.8	5	-08	01	08	1.8	2.4	61
01	00	08	5.1	5.9	13	-02	00	16	1.7	1.6	-35	-09	01	08	4.9	5.2	-11
02	00	08	4.7	8.1	7	-03	00	16	4.7	4.5	33	01	01	09	6.7	7.3	65
03	00	08	7.1	8.1	13	-04	00	16	4.5	5.8	-22	-02	01	09	12.3	12.9	69
04	00	08	15.1	13.0	-1	-05	00	16	4.6	5.2	0	-03	01	09	7.1	8.3	157
05	00	08	2.8	3.3	-10	-06	00	16	2.8	3.0	22	-04	01	09	8.5	6.2	117
06	00	08	7.1	7.8	10	-07	00	16	62.9	54.7	77	-05	01	09	13.6	9.2	89
07	00	08	13.2	13.3	-19	02	01	00	8.9	9.9	66	-06	01	09	13.2	11.6	32
08	00	08	5.0	5.5	6	03	01	00	23.0	22.6	-14	-07	01	09	4.0	4.8	169
09	00	08	5.6	5.5	29	04	01	00	17.5	18.6	-14	-08	01	09	2.7	3.3	125
01	00	10	2.1	2.1	-34	05	01	00	6.6	7.5	55	-09	01	09	6.7	5.2	90
02	00	10	4.8	5.6	-42	06	01	00	6.7	8.2	9	-01	01	10	2.1	2.4	19
						07	01	00	1.7	1.6	-70	-02	01	10	13.6	14.7	-4
01	00	12	6.7	7.4	44	08	01	00	2.9	3.5	-92	-03	01	10	4.0	5.4	-14
02	00	12	2.1	2.7	-75	09	01	00	2.9	3.5	-92	-04	01	10	11.2	9.2	12
03	00	12	12.6	12.5	-17	00	01	01	35.5	29.2	-30	-05	01	10	1.6	1.7	20
04	00	12	1.3	2.4	13	01	01	01	71.7	66.5	98	-06	01	10	9.8	7.2	12
						02	01	01	11.5	11.2	116	-07	01	10	9.8	7.2	12
01	00	14	1.7	3.2	-15	03	01	01	6.9	8.0	147	-08	01	10	6.4	4.4	0
02	00	14	2.5	2.6	-71	04	01	01	10.6	12.3	-7	01	01	11	2.7	4.3	96
03	00	14	4.4	4.9	14	05	01	01	13.0	13.9	96	-02	01	11	12.2	12.5	153
						06	01	01	6.4	6.6	112	-03	01	11	14.4	14.4	53
00	00	16	3.6	3.9	-2	07	01	01	2.8	3.6	79	-04	01	11	5.0	3.7	31
						08	01	01	1.8	2.2	52	-05	01	11	7.6	7.9	-99
-01	00	02	29.7	33.9	-77	09	01	01	8.4	6.2	-21	-06	01	11	8.4	8.2	141
-02	00	02	32.2	35.0	-22	00	01	02	81.4	62.5	-21	-07	01	11	7.5	5.3	65
-03	00	02	22.9	23.4	18	01	01	02	9.7	11.2	140	-08	01	11	3.8	3.7	96
-04	00	02	25.7	26.6	12	02	01	02	13.3	14.0	-12	01	01	12	9.7	10.7	22
-05	00	02	8.4	8.4	-9	03	01	02	1.6	2.8	45	-02	01	12	15.3	14.8	-14
-06	00	02	7.6	8.2	-6	04	01	02	2.4	2.9	2	-03	01	12	7.2	8.8	233
-07	00	02	8.9	9.4	5	05	01	02	15.5	15.7	4	-04	01	12	3.8	2.7	2
-08	00	02	4.8	4.7	3	06	01	02	5.6	5.8	2	-05	01	12	5.9	5.4	-35
						07	01	02	3.2	4.2	-3	-06	01	12	11.0	9.9	-5
-01	00	04	25.5	26.6	56	08	01	02	1.3	1.9	-59	-07	01	12	4.4	4.1	-26
-02	00	04	39.1	38.7	16	00	01	03	36.8	29.3	57	-08	01	12	2.2	2.4	25
-03	00	04	35.6	35.4	-4	01	01	03	6.2	9.7	123	-09	01	12			
-04	00	04	10.7	9.6	-61	02	01	03	9.2	9.8	150	-01	01	13	10.5	11.5	69
-05	00	04	8.9	6.8	21	03	01	03	13.4	15.4	77	-02	01	13	2.5	4.0	245
-06	00	04	9.4	8.4	-13	04	01	03	11.4	12.8	91	-03	01	13	10.7	11.0	90
-07	00	04	12.3	12.7	3	05	01	03	2.3	2.2	80	-04	01	13	2.2	3.1	143
-08	00	04	4.4	5.2	3	06	01	03	4.8	5.8	83	-05	01	13	7.5	6.7	50
-09	00	04	3.5	2.6	-10	07	01	03	1.9	2.3	125	-06	01	13	2.9	3.7	176
						08	01	03				-07	01	13	6.0	5.5	79
-01	00	06	44.3	41.3	-12	00	01	04	15.6	16.1	-39	-08	01	13	6.0	5.8	82
-02	00	06	19.8	23.0	14	01	01	04	20.2	20.7	43	-09	01	13	11.2	11.6	131
-03	00	06	18.4	18.6	25	02	01	04	14.1	14.2	-15	01	01	14	8.5	8.3	82
-04	00	06	15.0	13.6	57	03	01	04	5.2	5.3	17	-02	01	14	9.2	8.7	-42
-05	00	06	33.5	30.8	8	04	01	04	15.7	16.9	-36	-03	01	14	3.8	5.7	-43
-06	00	06	8.2	10.6	221	05	01	04	5.0	6.4	97	-04	01	14	8.1	8.0	59
-07	00	06	4.1	3.5	51	06	01	04	3.0	3.4	16	-05	01	14	4.1	4.2	-16
-08	00	06	4.6	4.1	16	07	01	04	1.8	1.4	-30	-06	01	14	2.3	3.	

Tableau 2 (suite)

h	k	l	Fo	Fc	φ	h	k	l	Fo	Fc	φ	h	k	l	Fo	Fc	φ
-01	01	16	1.4	2.3	26	-01	02	07	14.6	13.6	80	-01	03	06	6.4	6.5	177
-02	01	16	3.3	4.7	-20	-02	02	07	8.4	8.5	88	-02	03	06	5.1	4.2	163
-03	01	16	1.5	2.4	44	-03	02	07	8.8	8.6	132	-03	03	06	4.2	3.7	149
-04	01	16	2.9	3.5	-63	-04	02	07	9.9	8.5	96	-04	03	06	5.5	4.9	211
-05	01	16	1.5	0.9	-32	-05	02	07	12.5	10.9	64	-05	03	06	6.1	5.7	180
-06	01	16	1.8	3.1	-31	-06	02	07	5.2	4.6	71						
-07	01	16	2.3	2.1	-16							-02	03	07	2.8	4.8	62
-08	01	16	1.7	2.6	-3	-01	02	08	4.0	2.7	97	-03	03	07	5.3	4.8	78
						-02	02	08	4.4	5.5	-49	-04	03	07	6.4	5.9	98
-01	01	17	1.4	1.2	-64	-05	02	08	7.9	7.2	73	-05	03	07	3.5	3.8	122
-02	01	17	3.2	4.2	104												
-03	01	17	2.4	3.1	77	-01	02	09	8.4	9.4	111	-02	03	08	3.8	3.8	173
-04	01	17	1.3	1.7	127	-03	02	09	10.3	9.6	81	-03	03	08	7.1	6.8	235
-05	01	17	1.4	3.0	64	-04	02	09	7.5	8.0	85	-04	03	08	9.7	8.5	151
-06	01	17	1.4	1.5	94	-05	02	09	20.2	17.4	102						
-07	01	17	1.2	1.3	91							-01	03	09	4.1	4.5	76
						-02	02	10	8.1	7.6	26	-03	03	09	10.2	10.5	120
-02	01	18	2.5	3.0	-38	-03	02	10	12.0	12.5	239	-05	03	09	4.2	6.2	46
-03	01	18	2.2	2.6	28	-04	02	10	4.3	4.4	120						
-05	01	18	2.0	2.6	-51	-05	02	10	5.8	5.6	117	-01	03	10	4.3	4.5	92
												-02	03	10	2.4	3.2	250
01	02	00	5.8	6.4	-58	-02	02	11	3.4	5.6	93	-03	03	10	2.8	4.2	248
02	02	00	8.2	7.1	183	-03	02	11	18.8	18.7	95	-04	03	10	12.6	13.7	178
00	02	01	15.9	11.5	46	01	03	00	6.0	6.7	211						
01	02	01	30.6	34.4	64	02	03	00	4.7	4.1	182						
02	02	01	20.4	20.4	171	03	03	00	4.9	5.2	149						
03	02	01	11.2	11.6	108	04	03	00	3.2	4.4	182						
04	02	01	6.8	7.3	47	05	03	00	5.5	4.0	189						
05	02	01	13.8	14.3	74												
						00	03	01	5.2	4.8	145						
00	02	02	9.4	10.2	-63	01	03	01	8.9	10.1	92						
01	02	02	26.5	24.8	70	02	03	01	7.6	6.9	92						
02	02	02	8.8	9.7	210	03	03	01	6.2	7.2	51						
03	02	02	5.2	6.6	212	05	03	01	2.8	3.7	95						
04	02	02	10.1	11.2	-33												
05	02	02	5.7	6.3	104	00	03	02	1.9	1.6	132						
						01	03	02	3.2	3.4	118						
00	02	03	13.3	13.7	144	02	03	02	17.2	17.3	153						
01	02	03	35.0	33.2	83	03	03	02	13.0	13.2	251						
02	02	03	4.7	5.9	81	04	03	02	2.9	2.3	101						
03	02	03	11.6	14.5	52												
04	02	03	7.9	9.4	172	01	03	03	9.8	11.2	30						
						02	03	03	10.8	9.7	176						
00	02	04	17.1	14.4	-5	03	03	03	14.6	13.3	94						
01	02	04	13.2	14.4	138												
02	02	04	2.5	3.7	222	00	03	04	4.8	5.2	116						
03	02	04	8.1	9.4	245	01	03	04	6.8	6.5	104						
04	02	04	10.7	10.1	35	02	03	04	17.2	17.4	186						
00	02	05	7.2	8.4	159	03	03	04	4.6	5.7	-72						
01	02	05	4.0	6.0	21	00	03	05	6.0	6.2	112						
02	02	05	10.1	11.1	95	01	03	05	10.5	9.4	67						
03	02	05	20.2	20.5	86	02	03	05	2.4	2.7	37						
						04	03	05	2.5	3.1	130						
00	02	06	3.7	4.3	170												
01	02	06	2.4	3.2	-2	00	03	06	5.1	6.0	201						
03	02	06	3.9	4.0	-69	01	03	06	4.9	4.6	185						
						02	03	06	2.2	2.2	150						
00	02	07	11.2	12.8	82	03	03	06	4.9	4.2	167						
01	02	07	6.2	6.9	87												
02	02	07	10.4	10.5	106	00	03	07	5.1	5.6	115						
02	02	08	3.6	5.0	134	01	03	07	3.7	3.8	87						
00	02	09	9.1	10.5	78	02	03	07	2.9	4.2	100						
01	02	09	8.3	9.2	75												
00	02	10	3.0	4.6	117	00	03	08	7.5	7.2	163						
						01	03	08	1.8	3.1	229						
-01	02	01	16.2	14.9	65	02	03	08	2.8	3.5	160						
-02	02	01	19.9	19.6	142												
-03	02	01	17.8	17.7	75	00	03	09	3.9	4.9	120						
-04	02	01	10.5	10.4	99	00	03	10	5.2	6.3	182						
-05	02	01	7.1	7.3	85												
						-01	03	01	5.3	6.7	68						
-01	02	02	6.7	7.2	233	-02	03	01	3.2	3.2	109						
-02	02	02	10.5	10.6	195	-03	03	01	7.5	6.3	83						
-04	02	03	8.5	7.6	89	-04	03	01	2.8	2.8	91						
-05	02	03	6.0	5.3	52	-05	03	01	5.2	6.0	68						
-06	02	03	8.3	8.0	75												
						-01	03	02	12.0	11.2	229						
-01	02	04	2.4	3.1	268	-02	03	02	10.4	9.4	155						
-02	02	04	6.5	7.2	259	-03	03	02	4.2	3.5	162						
-03	02	04	7.9	7.1	85	-04	03	02	8.9	8.0	187						
-04	02	04	8.8	7.7	169	-05	03	02	2.0	2.3	126						
-05	02	04	2.6	3.7	11												
						-01	03	03	11.9	9.1	62						
-01	02	05	20.1	18.1	82	-02	03	03	15.0	12.3	138						
-02	02	05	25.0	22.4	92	-03	03	03	4.3	4.9	43						
-03	02	05	8.9	7.3	73	-04	03	03	9.0	8.1	65						
-04	02	05	14.3	11.7	53	-05	03	03	3.7	3.5	148						
-05	02	05	8.1	8.3	152												
-05	02	05	11.4	9.8	98	-01	03	04	3.0	7.9	267						
						-02	03	04	16.2	13.5	182						
-01	02	06	1.4	2.0	-38	-03	03	04	4.9	5.4	175						
-02	02	06	4.6	4.8	106	-04	03	04	4.4	3.8	166						
-04	02	06	5.8	6.1	221	-05	03	04	5.3	5.3	129						
-05	02	06	4.2	3.1	35	-01	03	05	5.4	5.0	114						
-06	02	06	2.5	2.8	62	-02	03	05	2.9	3.5	112						
						-03	03	05	7.1	6.0	68						
						-04	03	05	5.7	5.4	91						
						-05	03	05	2.6	4.6	69						

Les écarts en Å des atomes à ce plan sont donnés Fig. 3, ils n'excèdent pas 0,05 Å. Les déformations sont les mêmes que dans la chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4.

Relations entre molécules

Les distances extramoléculaires sont données Figs. 3 et 4.

La Fig. 3 représente les projections de deux molécules, se déduisant par la période *b*, sur le plan moyen

de l'une d'elle; la Fig. 4 la projection de la structure parallèlement à [010].

Les liaisons de van der Waals les plus fortes sont:

- Cl(III + *b*) ..... C(5,II) = 3,56 Å
- Cl(I) ..... C(1, I + *b*) = 3,62
- Cl(I) ..... C(2, I + *b*) = 3,70
- Cl(III) ..... C(7, I) = 3,78
- Cl(III) ..... O(4, II) = 3,56

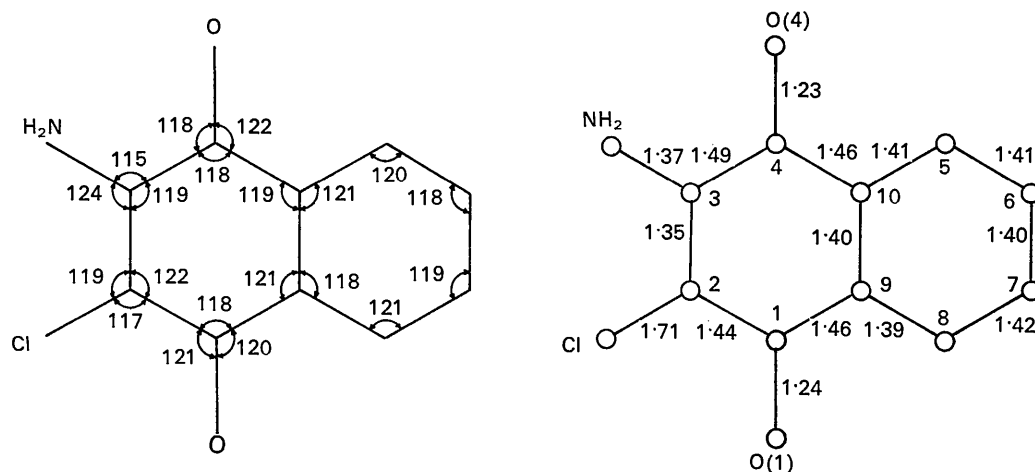


Fig. 1. Angles et distances intramoléculaires.

Cl(I).....	O(1,I+b) =	3,80
O(1,I).....	O(4,II) =	3,64
O(4,II+b).....	C(8,I) =	3,37
N(3,III).....	C(6,I) =	3,52
N(3,I).....	C(4,I+b) =	3,59
N(3,I).....	C(3,I+b) =	3,60
N(3,III).....	C(7,I) =	3,87
C(9,I).....	C(7,I+b) =	3,52
C(1,I).....	C(8,I+b) =	3,55
C(10,I).....	C(6,I+b) =	3,55
C(2,I).....	C(9,I+b) =	3,58
C(4,I).....	C(5,I+b) =	3,58
C(4,I).....	C(10,I+b) =	3,58
C(9,I).....	C(8,I+b) =	3,58

La distance la plus remarquable est la distance  $\text{NH}_2(\text{II}) \cdots \text{O}(1,\text{I}) = 2,85 \text{ \AA}$ ; elle implique l'existence d'une liaison hydrogène. Elle est exactement celle que l'on trouve, entre le groupe amine de la méthyl-9-adénine et l'oxygène cétonique de la méthyl-1-thymine, dans le composé cristallin formé par ces deux bases (Hoogsteen, 1963).

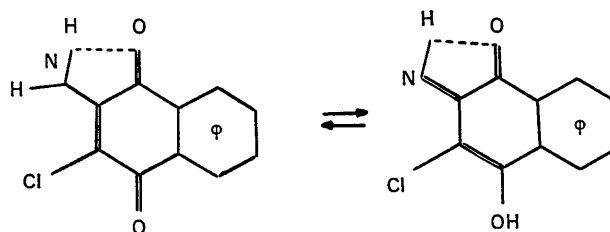
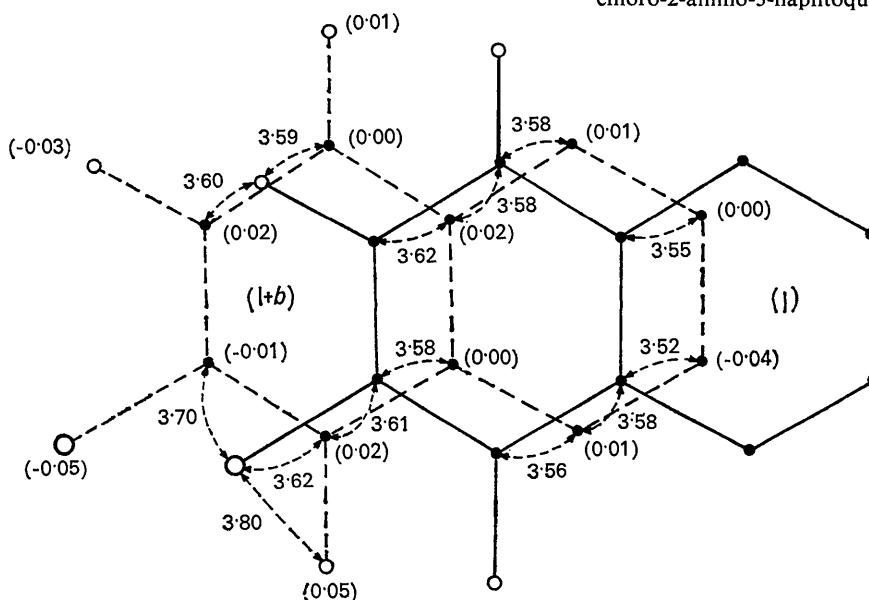


Fig. 2. Formes tautomères de la chloro-2-amino-3-naphtoquinone-1,4.

On note que les liaisons de van der Waals du type carbone-carbone ne s'observent qu'entre molécules superposées.

Fig. 3. Écarts au plan moyen et distances extramoléculaires dans un empilement ( $\text{\AA}$ ).

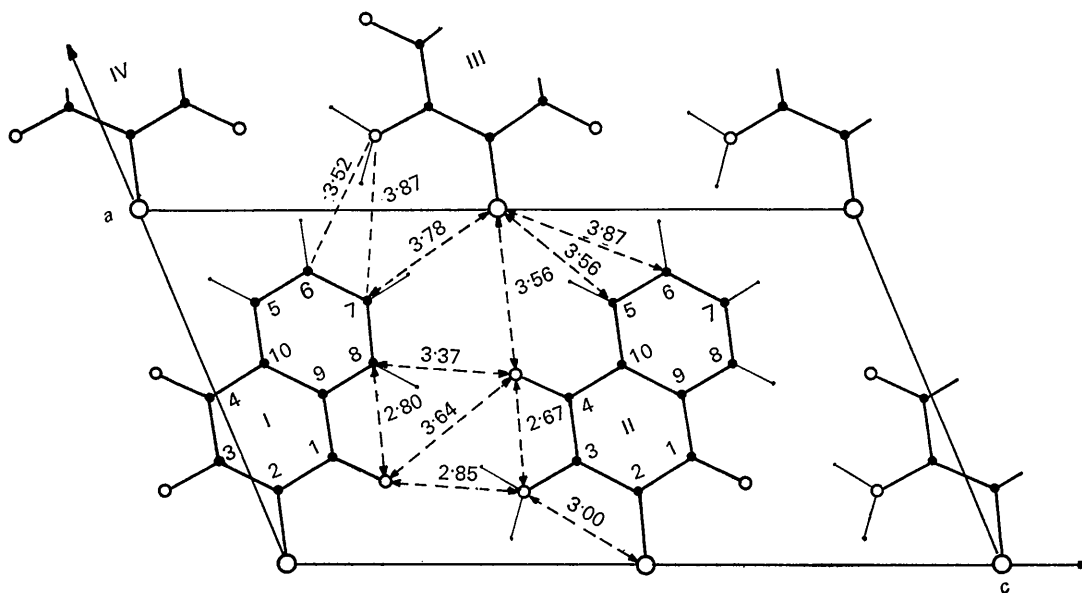


Fig. 4. Projection parallèle à  $Oy$  et distances extramoléculaires.

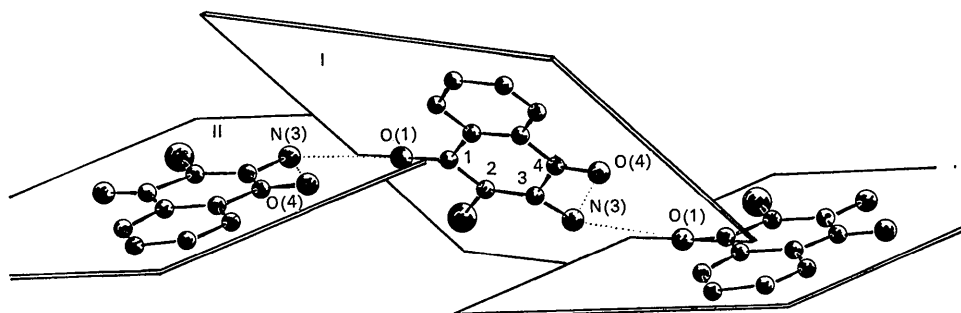


Fig. 5. Liaisons hydrogènes.

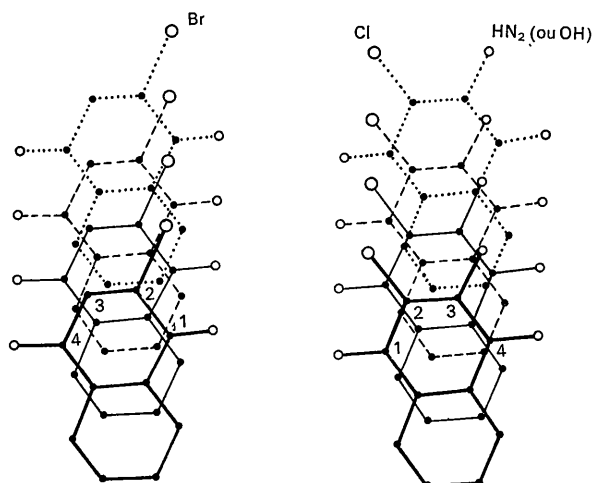


Fig. 6. Identité des empilements. (a) Bromo-2-naphtoquinone-1,4, (b) chloro-2-amino(ou hydroxy)-3-naphtoquinone-1,4.

Dans la chloro-2-amino-3-naphtoquinone-1,4 il ne semble pas possible de placer chacun des hydrogènes de l'amine au voisinage des deux liaisons hydrogène envisagées intra et extramoléculaires. Nous pensons plutôt par analogie avec le composé hydroxylé à une liaison bifide ne mobilisant qu'un des hydrogènes.

*Organisation de ces structures*

La cohésion, entre les molécules I et II est assurée essentiellement par les liaisons hydrogène qui dessinent dans le cristal des lignes de force autour desquelles les molécules pivotent pour former entre elles des angles voisins de  $35^\circ$  (Fig. 5).

Ces structures sont encore caractérisées par des empilements de molécules parallèles (Fig. 6); l'équidistance des plans est de  $3,47 \text{ \AA}$ . Ce type d'empilement est celui déjà observé dans la bromo-2-naphtoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965a). Cependant le site occupé par le brome n'est pas occupé comme on pourrait s'y

attendre par le chlore, mais par les groupements OH ou NH<sub>2</sub>. Ceci peut s'observer sur la Fig. 6.

Tous les dérivés de la naphthoquinone-1,4 forment des empilements de molécules parallèles et distantes d'environ 3,5 Å. Les structures déjà étudiées permettent de ne distinguer qu'un nombre restreint d'empilements différents.

#### Références

- COCHRAN, W. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 81.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965a). *Acta Cryst.* **18**, 604.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 580.  
 HOOGSTEEN, K. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 907.  
 JEFFREY, G. A. & KINOSHITA, Y. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 20.  
 MARTINET, J. (1949). *Traité de Chimie Organique*. Tome XVII, p. 593. Paris: Masson et Co.  
 MILLS, O. S. & ROLLETT, J. S. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 117. Oxford: Pergamon Press.  
 OERIU, I. (1961). *Bull. Soc. Chim. Biol.* **1**, 44.  
 TRUEBLOOD, K. N. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1009.

*Acta Cryst.* (1965). **19**, 590

### Twinned Crystals. III. $\gamma$ -*o*-Nitroaniline

BY F. H. HERBSTEIN\*

*Chemical Physics Group of the National Chemical and Physical Research Laboratories, Council for Scientific and Industrial Research, Pretoria, South Africa*

(Received 1 February 1965)

Crystallographic results are given for the  $\beta$  and  $\gamma$  phases of *o*-nitroaniline, the latter being the stable phase at 25 °C. The  $\gamma$  phase was reported by some earlier workers as orthorhombic and by others as twinned monoclinic. It is now confirmed as monoclinic, polysynthetically twinned on (100). The reasons for the earlier erroneous conclusions are discussed. Related examples from the literature are reviewed briefly; in some of these twinning has been detected while in others the diffraction patterns have been described in terms of complex unit cells which would appear to require reconsideration. No twinned  $\beta$ -phase crystals were found.

#### Introduction

The essential first step in crystal-structure analysis is correct indexing of the diffraction patterns (Buerger, 1960, chapter 5). A wrong structure will be obtained if the initial indexing is wrong, *e.g.* the structure proposed for acetylcholine bromide (Sörum, 1959) has been shown to be wrong because twinning of the crystal used had not been detected (Dunitz, 1963). Thus further investigation of unusual diffraction patterns or crystals of uncertain or contradictory crystallography is desirable in order to build up a fund of experience that will help avoid such errors in future. In the first two papers of this series it was shown that the unusual diffraction patterns of 10-methyl-1,2-benzanthracene (Herbstein, 1964) and  $\alpha$ -1,2:4,5-tetrachlorobenzene (Herbstein, 1965) could be explained in terms of twinning. A similar explanation is now advanced to account for the contradictory information given in the literature about the crystallography of *o*-nitroaniline, which gives diffraction patterns that are, at first sight, quite normal. It is also shown how these diffraction patterns from twinned monoclinic crystals could be

plausibly but incorrectly interpreted in terms of an orthorhombic unit cell.

#### Previous work

Early goniometric work on *o*-nitroaniline (Jaeger, 1905; Groth, 1919, p. 180) indicated that the crystals were orthorhombic bipyramidal with axial ratios 0.6834:1:0.5792. Herrmann & Burak (1928) deduced from oscillation photographs about [100], [010], [001], [110], [101] and [011] that

$$a = 29.50, b = 10.11, c = 8.54 \text{ \AA}.$$

These values have been converted to Å by multiplying by 1.00202 and the original *a* and *b* axes have been interchanged here (and in the rest of this paper) to facilitate comparison with other results. The space group was reported as  $V_h^{17} (D_{2h}^{17} - Bbmm$  with the present orientation), the non-centrosymmetric possibilities being omitted. The calculated density (for 16 molecules in the unit cell) was 1.45 g.cm<sup>-3</sup>, in good agreement with the measured value of 1.442 g.cm<sup>-3</sup> (Jaeger, 1905; Hartshorne, Walters & Williams, 1935).

The optical and goniometric studies of Dippy & Hartshorne (1930) (preliminary results) and Hartshorne & Stuart (1931) were made on carefully purified

\* Present address: Department of Chemistry, Technion - Israel Institute of Technology, Haifa, Israel.