

Structure Cristalline et Moléculaire de la Bromo-3-hydroxy-4-coumarine Monohydratée

PAR JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

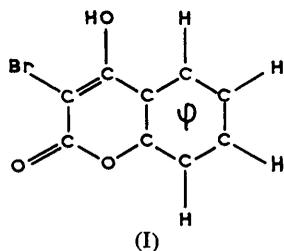
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux, France

(Reçu le 23 avril 1965)

The crystal structure of 3-bromo-4-hydroxycoumarin has been solved from Patterson projections and sections. Patterson peaks corresponding to the bromine atom at $x, y, z \simeq 0.25$ were easily identified. The electron density projection $\rho(yz)$ based upon the phases of the bromine atom contributions to the structure factors cannot be interpreted in terms of a reasonable molecular model. The approximate y and z atomic coordinates were obtained on the basis of the Patterson function in the sections $x=0$ and $x=\frac{1}{2}$. The initial arrangement was confirmed by an electron-density projection along [100]. In addition, an extra peak of electron density was located and identified as a water molecule.

For 720 observed reflexions of non-zero weight, the final R index is 0.09. The planar molecules are stacked parallel to each other at 15° to (100) with inter-planar spacings of 3.42 \AA . Viewed down the plane normal, molecules in both independent stacks superpose considerably. The overall structure is fully hydrogen bonded with $\text{OH} \cdots \text{O}$ contacts of $2.55, 2.83, 2.87 \text{ \AA}$.

L'intérêt porté aux dérivés de la coumarine date de la découverte des propriétés hémorragiques du dicoumarol. Le concept d'antagonisme structural a permis à Mentzer (1943) d'opposer à la vitamine K, antihémorragique, les 'antivitamines' K, anticoagulantes. La plupart des dérivés de la coumarine entrent dans l'une ou l'autre de ces catégories. C'est à ce titre que nous avons entrepris l'étude cristallographique de la bromo-3-hydroxy-4-coumarine monohydratée (I) classée parmi les antivitamines K (Meunier, Mentzer & Vinet, 1946). Ce travail vient compléter la gamme d'études déjà entreprises par nos soins sur les vitamines et antivitamines K, dérivés 2 et 2,3 de la naphthoquinone-1,4: la bromo-2-naphthoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965a), la chloro-2-hydroxy-3-naphthoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965b) qui sont comme la bromo-3-hydroxy-4-coumarine des antivitamines K et le phticol ou méthyl-2-hydroxy-3-naphthoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965c) antidote des précédents.



Données expérimentales

La bromo-3-hydroxy-4-coumarine monohydratée, de formule chimique $\text{C}_9\text{O}_3\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été cristallisée par évaporation lente d'une solution aqueuse. Les cristaux obtenus sont de petits batonnets de section inférieure à $0,1 \text{ mm}^2$. Ces cristaux instables et efflorescents à l'air ont été enfermés, sans prendre contact avec l'air ambiant, dans des tubes de verre d'épaisseur très faible

et de forme très légèrement conique, dans lesquels ils ont pu être coïncés et immobilisés; les tubes ont ensuite été fermés à la flamme. Le cristal reste enveloppé d'un mince film de solution mère.

Données cristallographiques

Les paramètres sont les suivants:

$$a = 7,11 \pm 0,02, \quad b = 13,73 \pm 0,02, \quad c = 10,14 \pm 0,02 \text{ \AA};$$

$$\beta = 92^\circ 30'.$$

Volume de la maille: 989 \AA^3

Nombre de molécules dans la maille: 4

Densité calculée du produit monohydraté: 1,73

Groupe spatial: $P2_1/n$

$$F(000) = 512.$$

Les intensités diffractées ont été mesurées visuellement sur rétigramme de De Jong par comparaison avec une échelle standard. Nous avons corrigé l'absorption dûe au tube de verre par l'introduction de coefficients K spécifiques des plans $hk0, hk1, \dots, hk6$. Les facteurs de diffusion employés ont été obtenus par développement polynomial de degré 9 en prenant les coefficients donnés par Brusentsev (1963).

Détermination de la structure

C'est par une étude très complète de la fonction de Patterson que nous avons résolu le problème structural: projections et sections de cette fonction ont été obtenues au photosommateur de von Eller (1955).

Projections de la fonction de Patterson

Les vecteurs brome-brome ont été repérés sans difficultés sur la projection de la fonction de Patterson suivant la rangée [100], la coordonnée y d'un atome étant déterminée à un quart de période près. Cette ambiguïté sera levée ultérieurement par le calcul des facteurs de structure en portant notre attention sur la tache de diffraction (020), remarquablement faible.

La troisième coordonnée z a été aisément déterminée sur la projection (010) de la fonction de Patterson. Nous avons retenu pour l'atome de brome les valeurs approchées suivantes: $x=0,25$ $y=0,25$ $z=0,25$.

Ces positions particulières sont très défavorables à l'application de la méthode de l'atome lourd pour la détermination des signes. En effet: la contribution de l'atome de brome est nulle (dans le groupe $P2_1/n$) pour les taches telles que $h+l=2n+1$ lorsque k est pair, $h+l=2n$ lorsque k est impair.

Sections de la fonction de Patterson

Nous avons ensuite calculé les sections de la fonction de Patterson normales à la direction [100] et à une équidistance de 1/10 de période dans cette direction. Les sections les plus intéressantes sont celles effectuées aux niveaux $x=0$, après soustraction du pic origine, et $x=\frac{1}{2}$; d'ailleurs le diagramme de Bragg obtenu par rotation du cristal autour de cette rangée [100] pouvait le laisser prévoir puisque nous avons un ren-

forcement des intensités observées sur les strates paires. Nous avons retenu un premier modèle de structure où les molécules sont approximativement dans un plan perpendiculaire à l'axe d'allongement du cristal. La section de la fonction de Patterson $x=\frac{1}{2}$ confirmait ce schéma moléculaire et nous permettait de le préciser légèrement.

Sur ce modèle nous avons déterminé les signes des facteurs de structure F_{0kl} et la carte de Fourier-Bragg a permis de corriger légèrement les positions des atomes. Enfin une fonction différence de Cochran portant sur l'atome de brome laissait apparaître un pic de densité électronique extérieur à l'ensemble moléculaire: nous y avons placé la molécule d'eau.

Après quelques cycles d'affinement, portant sur les positions atomiques, le facteur de reliabilité pour les seules taches Ok_l , est passé très rapidement de la valeur $R=0,30$ à la valeur $R=0,13$.

Restaient à déterminer les niveaux x des atomes de carbone et d'oxygène; nous y sommes parvenus par

Tableau 1. *Coordonnées finales des atomes et facteurs de température anisotropes*

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}	β_{12}	β_{23}
O(1)	0,1946	-0,0507	0,3712	0,0107	0,0027	0,0098	-0,0107	-0,0030	0,0083
C(2)	0,2016	0,0283	0,2991	0,0068	0,0042	0,0150	-0,0120	0,0208	0,0042
C(3)	0,2613	0,1195	0,3550	0,0053	0,0035	0,0069	-0,0068	-0,0080	-0,0011
C(4)	0,3055	0,1254	0,4917	0,0008	0,0039	0,0109	-0,0029	0,0027	0,0012
C(5)	0,3274	0,0402	0,7079	0,0128	0,0064	0,0076	-0,0042	0,0075	0,0143
C(6)	0,3091	-0,0477	0,7760	0,0190	0,0081	0,0058	0,0007	0,0108	0,0094
C(7)	0,2518	-0,1324	0,7111	0,0187	0,0034	0,0105	-0,0019	-0,0069	0,0207
C(8)	0,2145	-0,1343	0,5781	0,0093	0,0037	0,0160	-0,0003	0,0160	-0,0019
C(9)	0,2340	-0,0467	0,5105	0,0052	0,0035	0,0106	0,0041	-0,0068	0,0103
C(10)	0,2891	0,0401	0,5714	0,0028	0,0035	0,0094	0,0031	0,0092	0,0008
O(2)	0,1655	0,0187	0,1763	0,0182	0,0042	0,0115	-0,0127	0,0040	-0,0029
O(4)	0,3666	0,2082	0,5498	0,0176	0,0041	0,0086	-0,0060	-0,0035	-0,0117
Br(3)	0,2634	0,2307	0,2473	0,0200	0,0042	0,0098	-0,0145	-0,0104	0,0034
W	0,0167	0,1378	-0,0381	0,0277	0,0030	0,0093	-0,0151	0,0000	-0,0046

Tableau 2. *Distances extramoléculaires les plus courtes*

O(W, I) O(4, IV)	2,55 Å	O(W, I) C(7, II)	3,89 Å
O(W, I) O(2, II - c)	2,83	O(W, I) C(3, I)	4,29
O(W, I) O(2, I)	2,87		
O(W, I) O(1, II - c)	3,83	Br(I) C(7, II + a)	3,71
O(4, I) O(1, II + a)	3,85	Br(I) C(8, III)	3,75
		Br(I) C(6, II + a)	3,96
O(1, III) Br(I)	3,24	Br(I) C(9, III)	4,01
O(W, I) Br(IV)	3,31	Br(I) C(2, III)	4,14
O(4, IV) Br(I)	3,49	Br(I) C(5, IV)	4,42
O(W, I) Br(I)	3,54		
O(2, III) Br(I)	4,06	C(4, I) C(3, II + a)	3,44
		C(8, I) C(3, II)	3,48
O(4, I) C(8, II + a)	3,45	C(2, I) C(7, II)	3,48
O(2, I) C(6, II)	3,45	C(5, I) C(2, II + a)	3,51
O(1, I + a) C(5, I)	3,51	C(4, I) C(8, II + a)	3,51
O(1, I) C(10, II)	3,53	C(10, I) C(9, II + a)	3,51
O(2, I) C(7, II)	3,58	C(10, I) C(10, II + a)	3,54
O(1, I) C(9, II)	3,60	C(2, I) C(8, II)	3,55
O(4, I) C(9, II + a)	3,68	C(6, I) C(3, II + a)	3,55
O(1, II + a) C(10, I)	3,68	C(9, I) C(9, II)	3,57
O(W, I) C(5, I - c)	3,71	C(7, I) C(3, II + a)	3,58
O(2, II + a) C(6, I)	3,77	C(6, I) C(2, II + a)	3,63
O(1, I) C(5, I)	3,79	C(2, I) C(6, II)	3,65
O(W, I) C(6, II)	3,81	C(2, I) C(9, II)	3,71
O(W, I) C(6, I - c)	3,82	C(8, I) C(4, II)	3,73
O(2, II + a) C(5, I)	3,82	C(5, I) C(3, II + a)	3,74
O(W, I) C(2, I)	3,89	C(4, I) C(10, II + a)	3,74

des considérations géométriques confirmées par l'étude de la projection de la fonction de Patterson suivant la rangée [001]. Quelques cycles d'affinement sur les seules coordonnées *x* des atomes ont donné pour les taches *hk0* un facteur de reliabilité *R*=0,14.

Nous avons alors considéré le problème avec la totalité des informations disponibles soit 720 réflexions. Il n'a jamais été tenu compte dans la suite des calculs des réflexions trop faibles pour être observées.

Une première série de cycles portant sur les seuls paramètres de position, avec, pour l'ensemble des ato-

mes, un coefficient moyen d'agitation thermique *B*=3,2 Å², a permis d'ajuster, au millième de maille près, les positions atomiques. A ce stade d'affinement nous avons appliqué une pondération (Mills & Rollett, 1961) telle que :

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

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

La constante *F** a été choisie telle que *F**²/*F*_{MAX}²=0,1. Après quelques cycles, l'affinement a été poursuivi avec les facteurs *B*_{*i*} isotropes indépendants pour chaque atome puis avec les facteurs d'agitation thermique anisotrope.

Le facteur de reliabilité final *R*=Σ||*F*_o|-|*F*_c||/Σ|*F*_o| est égal à 0,09 pour les 720 réflexions indépendantes observées. Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 1620, 40 K-positions. Le Tableau 1 donne les coordonnées finales des atomes (les atomes d'hydrogène n'ont pas été placés) et pour chacun de ces

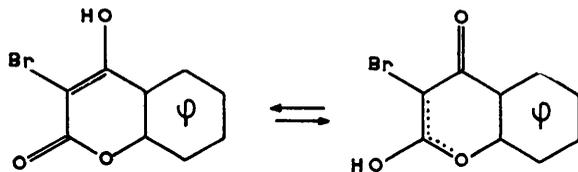


Fig. 1.

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	
00	00	04	105,6	119,2	00	12	00	45,6	-40,8	02	04	-01	18,8	-19,9	02	12	-01	22,4	-24,3	
00	00	06	52,5	-52,0	00	12	02	35,6	34,6	02	04	-03	18,8	19,9	02	12	-03	13,7	16,4	
00	00	08	41,3	34,7	00	12	04	16,3	-13,5	02	04	-05	22,6	19,9	02	14	-01	20,9	26,7	
00	00	10	29,1	-27,1	00	12	06	14,4	-44,1	02	04	-07	73,2	-76,2	02	14	-03	34,9	34,6	
00	00	12	8,1	7,6	00	12	08	26,0	-25,5	02	04	-09	79,1	11,0	02	14	-05	24,0	34,6	
00	01	01	64,9	-85,7	00	13	01	21,2	18,0	02	04	-11	54,2	56,5	02	14	-07	42,0	43,7	
00	01	02	6,6	4,0	00	14	01	36,7	-33,0	02	04	-13	20,2	-20,7	02	14	-09	17,6	17,8	
00	02	01	55,9	-54,7	00	14	03	25,8	-22,2	02	04	-15	94,9	94,9	02	14	-11	17,7	-20,6	
00	02	02	5,0	-14,1	00	14	05	20,6	-18,2	02	04	-17	42,7	43,6	02	16	-01	21,6	-20,4	
00	02	03	47,0	57,0	00	16	01	15,0	13,0	02	04	-19	62,7	-62,3	02	16	-03	13,2	11,3	
00	02	04	81,4	-91,5	00	16	02	9,2	8,9	02	04	-21	34,5	-34,4	02	16	-05	13,1	-14,1	
00	02	06	67,5	74,1	00	16	04	6,2	-16,3	02	04	-23	55,4	52,0	02	16	-07	17,3	18,2	
00	02	07	17,7	18,2	00	16	06	6,2	-16,3	02	04	-25	41,6	-41,3	03	00	-09	17,5	-19,2	
00	02	08	44,4	-36,7	00	16	08	25,4	28,8	02	04	-27	32,8	-34,2	03	00	-11	19,2	16,2	
00	02	10	37,2	31,2	00	16	10	14,7	18,1	02	04	-29	41,6	-41,3	03	00	-13	39,2	36,2	
00	02	12	11,6	-13,6	00	16	12	66,4	-74,7	02	04	-31	41,6	-41,3	03	00	-15	19,2	16,2	
00	03	01	17,5	-15,2	00	16	14	198,6	170,9	02	04	-33	11,4	37,5	03	00	-17	18,0	18,0	
00	03	02	24,9	16,8	00	16	16	59,6	-51,0	02	04	-35	47,7	47,6	03	00	-19	17,8	17,8	
00	03	04	22,0	25,4	00	16	18	47,2	-59,7	02	04	-37	31,6	-34,5	03	00	-21	17,8	17,8	
00	03	06	77,1	34,3	00	16	20	46,6	-57,4	02	04	-39	14,1	37,5	03	00	-23	17,8	17,8	
00	04	01	42,7	47,1	00	17	01	-06	33,4	33,3	02	05	-01	30,0	25,5	03	00	-25	27,1	-30,8
00	04	02	108,0	-126,4	00	17	02	-01	23,6	23,0	02	05	-03	42,6	36,3	03	00	-27	23,6	-23,5
00	04	03	30,3	-32,1	00	17	04	-02	21,9	16,2	02	05	-05	16,2	18,7	03	00	-29	23,6	-23,5
00	04	04	50,6	63,6	00	17	06	11,4	-9,3	02	05	-07	11,4	11,4	03	00	-31	23,6	-23,5	
00	04	05	15,3	13,2	00	17	08	22,0	20,0	02	05	-09	4,9	4,9	03	00	-33	23,6	-23,5	
00	04	06	51,6	-53,1	00	17	10	24,4	23,3	02	05	-11	34,6	35,9	03	00	-35	23,6	-23,5	
00	04	07	40,7	-37,5	00	17	12	9,8	3,0	02	05	-13	23,2	-28,3	03	00	-37	23,6	-23,5	
00	04	08	26,1	25,7	00	17	14	10,1	-31,5	02	05	-15	33,4	-35,8	03	00	-39	23,6	-23,5	
00	04	10	21,9	19,0	00	17	16	15,6	-18,3	02	05	-17	16,2	18,5	03	00	-41	23,6	-23,5	
00	05	02	70,3	-75,2	00	17	18	23,2	-23,0	02	05	-19	12,3	18,5	03	00	-43	23,6	-23,5	
00	05	04	39,2	-32,2	00	17	20	45,2	51,6	02	05	-21	15,2	21,0	03	00	-45	23,6	-23,5	
00	05	06	9,0	1,3	00	17	22	20,6	-19,7	02	05	-23	14,4	-04,4	03	00	-47	23,6	-23,5	
00	05	08	12,2	10,0	00	17	24	71,8	-83,8	02	05	-25	12,3	18,5	03	00	-49	23,6	-23,5	
00	05	10	15,3	-22,3	00	17	26	49,5	-52,1	02	05	-27	15,2	21,0	03	00	-51	23,6	-23,5	
00	06	00	42,1	-43,3	00	17	28	97,6	94,1	02	05	-29	14,4	-04,4	03	00	-53	23,6	-23,5	
00	06	01	37,3	34,3	00	17	30	10,5	-7,9	02	05	-31	14,4	34,5	03	00	-55	23,6	-23,5	
00	06	02	54,7	58,4	00	17	32	118,0	-135,9	02	05	-33	14,4	34,5	03	00	-57	23,6	-23,5	
00	06	03	76,8	75,6	00	17	34	80,3	-77,7	02	05	-35	14,4	34,5	03	00	-59	23,6	-23,5	
00	06	04	50,1	-45,3	00	17	36	30,8	25,1	02	05	-37	14,4	34,5	03	00	-61	23,6	-23,5	
00	06	05	41,2	-37,7	00	17	38	137,0	-133,2	02	05	-39	14,4	34,5	03	00	-63	23,6	-23,5	
00	06	06	46,4	41,0	00	17	40	60,2	-62,1	02	05	-41	14,4	34,5	03	00	-65	23,6	-23,5	
00	06	07	25,4	22,1	00	17	42	19,0	24,1	02	05	-43	14,4	34,5	03	00	-67	23,6	-23,5	
00	06	08	42,7	-34,1	00	17	44	60,2	-62,1	02	05	-45	14,4	34,5	03	00	-69	23,6	-23,5	
00	06	09	19,7	-19,2	00	17	46	30,5	31,4	02	05	-47	14,4	34,5	03	00	-71	23,6	-23,5	
00	06	10	1,8	16,6	00	17	48	15,2	-10,5	02	05	-49	14,4	34,5	03	00	-73	23,6	-23,5	
00	07	01	20,5	23,7	00	17	50	40,0	-39,5	02	05	-51	14,4	34,5	03	00	-75	23,6	-23,5	
00	07	02	51,2	-44,1	00	17	52	26,4	-18,6	02	05	-53	14,4	34,5	03	00	-77	23,6	-23,5	
00	07	03	19,2	14,1	00	17	54	-01	-8,3	02	05	-55	14,4	34,5	03	00	-79	23,6	-23,5	
00	07	04	14,4	-15,7	00	17	56	22,3	-21,5	02	05	-57	14,4	34,5	03	00	-81	23,6	-23,5	
00	07	05	11,4	-6,7	00	17	58	11,4	-6,7	02	05	-59	14,4	34,5	03	00	-83	23,6	-23,5	
00	07	06	5,0	-14,1	00	17	60	13,6	9,5	02	05	-61	14,4	34,5	03	00	-85	23,6	-23,5	
00	07	07	50,7	55,1	00	17	62	18,2	13,6	02	05	-63	14,4	34,5	03	00	-87	23,6	-23,5	
00	07	08	50,2	47,7	00	17	64	18,2	13,6	02	05	-65	14,4	34,5	03	00	-89	23,6	-23,5	
00	07	09	37,5	-37,1	00	17	66	16,2	13,6	02	05	-67	14,4	34,5	03	00	-91	23,6	-23,5	
00	07	10	42,2	-41,8	00	17	68	42,2	41,8	02	05	-69	14,4	34,5	03	00	-93	23,6	-23,5	
00	07	11	41,2	36,2	00	17	70	41,2	36,2	02	05	-71	14,4	34,5	03	00	-95	23,6	-23,5	
00	07	12	14,1	-16,3	00	17	72	14,1	-16,3	02	05	-73	14,4	34,5	03	00	-97	23,6	-23,5	
00	07	13	40,8	-37,4	00	17	74	40,8	-37,4	02	05	-75	14,4	34,5	03	00	-99	23,6	-23,5	
00	07	14	17,4	11,7	00	17	76	17,4	11,7	02	05	-77	14,4	34,5	03	00	-101	23,6	-23,5	
00	07	15	23,6	21,0	00	17	78	23,6	21,0	02	05	-79	14,4	34,5	03	00	-103	23,6	-23,5	
00	08	01	11,3	5,2	00	17	80	11,3	5,2	02	05	-81	14,4	34,5	03	00	-105	23,6	-23,5	
00	08	02	11,3	5,5	00	17	82	11,3	5,5	02	05	-83	14,4	34,5	03	00	-107	23,6	-23,5	
00	08	03	11,9	-12,2	00	17	84	11,9	-12,2	02	05	-85	14,4	34,5	03	00	-109	23,6	-23,5	
00	08	04	14,1	16,3	00	17	86	14,1	16,3	02	05	-87	14,4	34,5	03	00	-111	23,6	-23,5	
00	08	05	15,6	11,5	00	17	88	15,6	11,5	02	05	-89	14,4	34,5	03	00	-113	23,6	-23,5	
00	08	06	49,7	-47,5	00	17	90	49,7	-47,5	02	05	-91	14,4	34,5	03	00	-115	23,6	-23,5	
00	08	07	70,0	-69,7	00	17	92	70,0	-69,7	02	05	-93	14,4	34,5	03	00	-117	23,6	-23,5	
00	08	08	16,9	16,4	00	17	94	16,9	16,4	02	05	-95	14,4	34,5	03	00	-119	23,6	-23,5	
00	08	09	55,3	54,7	00	17	96	55,3	54,7	02	05	-97	14,4	34,5	03	00				

Tableau 3 (Suite)

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
04 05 -02	15,2	-13,0	27,4	-27,3					
04 05 -02	18,8	26,2	24,2	-26,0					
04 05 00	12,3	-12,0	42,0	-40,5					
04 05 01	15,8	10,9	50,4	52,8					
04 05 03	31,2	32,0	13,1	-13,9					
04 06 -06	17,4	14,1	05	02 02 31,6					
04 06 -05	24,1	29,5	05	02 05 46,1					
04 06 -04	19,0	-21,2	05	02 06 19,4					
04 06 -03	34,0	-28,6	05	02 07 36,8					
04 06 -02	28,9	-28,6	05	03 04 18,1					
04 06 -01	31,2	32,0	05	03 03 14,8					
04 06 00	37,3	-37,5	05	03 02 12,1					
04 06 01	15,2	-15,1	05	03 01 14,6					
04 06 02	32,3	32,1	05	03 00 9,8					
04 06 03	26,6	22,3	05	03 01 7,9					
04 06 04	36,4	34,2	05	03 02 15,6					
04 06 05	51,2	-51,2	05	03 04 16,0					
04 06 06	21,0	25,9	05	03 05 31,3					
04 07 -04	16,6	19,3	05	03 06 16,2					
04 07 -03	25,1	29,5	05	04 -07 19,4					
04 07 02	22,4	-24,2	05	04 -06 17,6					
04 08 -05	20,9	-22,7	05	04 -05 16,5					
04 08 -04	17,1	11,2	05	04 -04 17,2					
04 08 -03	15,7	11,7	05	04 -03 35,1					
04 08 -02	37,2	-36,5	05	04 -02 16,7					
04 08 -01	36,5	-36,5	05	04 -01 17,2					
04 08 00	35,2	36,5	05	04 00 18,0					
04 08 01	48,5	49,9	05	04 01 47,0					
04 08 02	32,7	-31,7	05	04 02 42,0					
04 08 04	28,4	28,6	05	04 03 23,6					
04 08 05	28,4	28,6	05	04 04 69,5					
04 09 -02	20,5	-16,6	05	05 01 13,1					
04 09 -01	26,8	29,5	05	05 02 15,2					
04 09 00	15,9	-14,0	05	05 03 22,1					
04 09 01	20,4	-17,6	05	05 04 28,0					
04 10 -01	52,2	43,3	05	06 -03 19,8					
04 10 00	27,5	-30,5	05	06 -02 19,8					
04 10 01	30,2	-31,5	05	06 -01 32,1					
05 00 -05	24,8	22,2	05	06 00 27,4					
05 00 -04	20,6	-20,1	05	06 01 32,1					
05 00 -03	43,2	43,0	05	06 02 42,7					
05 00 -02	29,6	-29,2	05	06 03 41,3					
05 00 -01	43,2	43,0	05	06 04 39,9					
05 00 00	28,5	-28,2	05	06 05 35,3					
05 00 01	68,5	68,4	05	06 06 30,4					
05 00 02	43,4	41,7	05	06 07 30,8					
05 00 03	46,5	48,5	05	06 08 30,8					
05 01 -05	15,8	-23,4	05	07 -02 16,7					
05 01 -04	8,4	-8,8	05	07 00 18,0					
05 01 -03	8,4	8,8	05	07 01 18,3					
05 01 -02	29,7	15,6	05	07 02 17,0					
05 01 -01	11,2	10,5	05	07 03 16,0					
05 01 00	11,1	-15,2	05	08 -02 30,3					
05 01 01	26,9	-23,4	05	08 -01 24,9					
05 01 02	26,9	-23,4	05	08 00 29,9					
05 01 03	15,2	11,8	05	08 01 15,8					
05 01 04	15,2	11,8	05	08 02 27,9					
05 01 05	15,2	11,8	05	08 03 19,4					
05 01 06	15,2	11,8	05	08 04 28,0					
05 01 07	15,2	11,8	05	08 05 32,0					
06 00 -02	13,9	16,7	06	01 00 17,8					
06 00 00	22,5	-19,2	06	01 00 19,4					
06 00 02	41,5	41,0	06	01 02 22,7					
06 00 04	45,9	41,0	06	01 04 16,9					
06 00 06	37,4	33,9	06	01 06 16,8					
06 01 -01	16,8	17,2	06	01 00 20,5					
06 01 00	22,5	-19,2	06	01 02 22,7					
06 01 02	41,5	41,0	06	01 04 16,9					
06 01 04	45,9	41,0	06	01 06 16,8					
06 02 -02	53,2	-53,0	06	02 -01 34,7					
06 02 00	38,7	40,1	06	02 00 41,5					
06 02 02	61,5	57,0	06	02 02 38,2					
06 02 04	38,2	36,1	06	02 04 21,4					
06 02 06	21,5	-28,6	06	02 06 18,1					
06 03 -04	18,1	-22,2	06	03 -04 18,1					
06 03 00	15,7	12,8	06	03 00 15,7					
06 03 -02	16,9	38,2	06	03 -02 16,9					
06 03 -01	23,5	21,9	06	03 -01 23,5					
06 03 01	29,4	-23,6	06	03 01 29,4					
06 03 02	12,6	23,8	06	03 02 12,6					
06 03 04	20,5	-22,9	06	03 04 20,5					
06 04 00	14,2	-14,4	06	04 00 14,2					
06 04 01	25,7	-23,6	06	04 01 25,7					
06 04 02	46,4	-42,4	06	04 02 46,4					
06 04 03	17,0	16,3	06	04 03 17,0					
06 04 04	46,4	-42,4	06	04 04 46,4					
06 04 05	18,0	-14,4	06	04 05 18,0					
06 04 06	27,7	31,3	06	04 06 27,7					
06 06 -04	18,0	-13,5	06	06 -04 18,0					
06 06 -02	17,1	-12,2	06	06 -02 17,1					
06 06 00	22,2	26,4	06	06 00 22,2					
06 06 01	18,0	17,9	06	06 01 18,0					
06 06 02	21,0	21,0	06	06 02 21,0					
06 06 03	18,0	-14,3	06	06 03 18,0					
06 06 04	21,0	21,0	06	06 04 21,0					
06 06 05	35,3	33,7	06	06 05 35,3					
06 08 -03	19,6	-21,3	06	08 -03 19,6					
06 08 -02	25,9	28,9	06	08 -02 25,9					
06 08 00	18,0	-16,4	06	08 00 18,0					
06 08 01	34,2	-36,7	06	08 01 34,2					
06 08 02	19,7	16,6	06	08 02 19,7					
06 08 03	17,8	16,4	06	08 03 17,8					
06 09 -01	19,6	-21,0	06	09 -01 19,6					
06 09 00	13,6	15,2	06	09 00 13,6					
06 09 01	17,8	21,7	06	09 01 17,8					
06 10 -01	22,5	-22,5	06	10 -01 22,5					

atomes les paramètres β_{ij} correspondants aux différents termes de l'expression :

$$-\ln(T) = \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{23}kl + \beta_{13}hl$$

Le Tableau 3 donne les indices hkl , les modules des facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés.

Discussion

Configuration et phénomènes intramoléculaires

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

Le cycle benzénique est normal. Cependant l'angle C(8) est anormalement faible et l'angle C(9) anormalement fort; La distance C(7)–C(8) légèrement courte.

L'hétérocycle présente les caractères suivants: la liaison C(3)–C(4) manifeste un caractère de double liaison un peu plus accusé que les liaisons colatérales C(3)–C(2) et C(4)–C(10). Les liaisons O(1)–C(2) = 1,31 Å et O(1)–C(9) = 1,43 Å sont très dissymétriques; cette dissymétrie a déjà été observée dans les dérivés de l'acide tétronique (1,36 et 1,41 Å) (MacDonald &

Alleyne, 1963), l'ion lactone (1,38 et 1,43 Å) (Glusker, Patterson, Love & Dornberg, 1963).

La distance C(3)–Br = 1,88 Å a la même valeur que pour un brome rattaché à un cycle benzénique. La liaison carboxylique C(2)–O(2) = 1,26 Å est allongée alors que la distance C(4)–O(4) = 1,34 Å est celle d'une liaison carbohydroxylique raccourcie.

Il semble donc qu'il intervienne une résonance entre les formules tautomères qui sont représentées Fig. 1 (Vercier, Molho & Mentzer, 1950).

Les angles de valence de l'hétérocycle sont réguliers; cependant les angles C(3)–C(4)–O(4) et C(3)–C(2)–O(2) sont élargis, sans doute par encombrement du brome: les distances Br...O(4) et Br...O(2) sont égales à 3,15 et 3,08 Å. La molécule peut être considérée comme plane, sauf en ce qui concerne: le brome, l'oxygène O(4), l'oxygène O(1) et le carbone C(2); les distances de ces atomes au plan moyen des atomes des cycles sont respectivement (Fig. 3) 0,085; -0,065; 0,038; -0,051 Å. L'équation de ce plan rapporté aux axes xyz' est: $x - 0,2253y - 0,1616z' - 0,7421 = 0$. La planéité du cycle benzénique est meilleure: les atomes qui le constituent ne s'écartent que de 0,008 Å au maximum du plan moyen de ce cycle.

Relations entre molécules

Les distances extramoléculaires sont données Figs. 4, 5 et 6. Les Figs. 4 et 5 représentent les projections de la structure parallèlement aux directions [100] et [001]. La Fig. 6 représente les projections, sur le plan moyen de l'une d'elles, des molécules (I) et de ses symétriques (II) et (II+a) par rapport aux centres situés en $(0,0,\frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$.

Les distances extramoléculaires les plus courtes sont données Tableau 2.

La molécule d'eau W(I) est liée très étroitement (2,55 Å) à l'oxygène hydroxylique O(4,IV) et plus lâchement (2,83 et 2,87 Å) à deux oxygènes cétoniques O(2,II-c) et O(2,I). Ces valeurs peuvent être comparées à celles que Craven & Takei (1964) ont déterminées dans l'acide violurique monohydraté.

La liaison courte W(I) ... O(4,IV) fait un angle de 132° avec la liaison C(4,IV)–O(4,IV). L'oxygène cétonique participe à deux liaisons hydrogènes longues. Ces liaisons longues W(I) ... O(2,II-c) et W(II) ... O(2,II-c) font entr'elles un angle de 66° et avec C(2,II-c)–O(2,II-c) des angles de 128 et 164°.

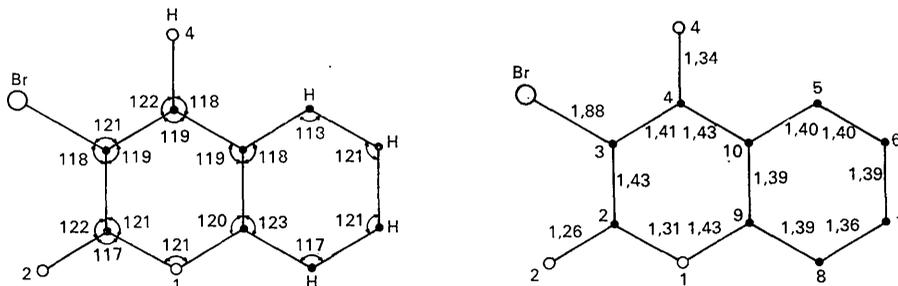


Fig. 2. Angles et distances interatomiques intramoléculaires.

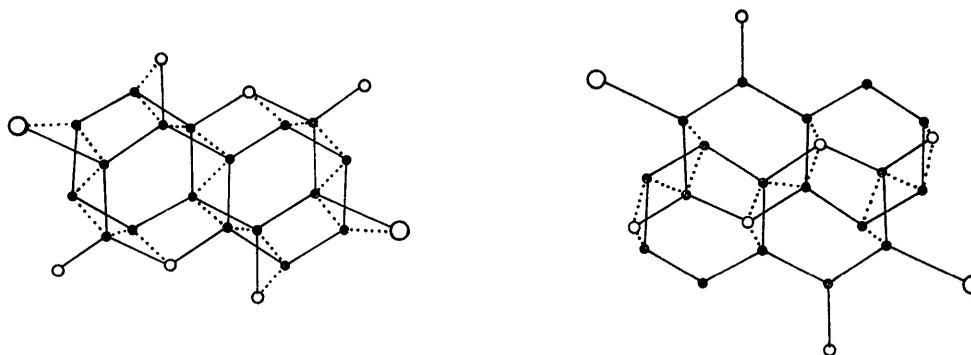


Fig. 7. Les deux modes de superposition observés dans un même empilement.

cules parallèles et légèrement décalées les unes par rapport aux autres. La distance entre plans moléculaires, plus étroite que la distance entre feuillets, est constante et égale à 3,42 Å. Des équidistances du même ordre (3,47 Å) sont observées dans la plupart des naphtoquinone-1,4 mono ou disubstituées en 2 et 3.

La Fig. 7, qui représente les deux types différents d'empilement qui alternent dans la présente structure, met en évidence un fait que nous avons déjà observé dans les différents dérivés de la naphtoquinone-1,4 à savoir: la présence constante d'une liaison C-C ou C-O au dessus de l'axe diamétral des carbones d'un cycle hexagonal.

Chacun des empilements moléculaires forme un ensemble rigide dont la cohésion est assurée par de fortes liaisons de van der Waals.

$$\begin{aligned} \text{C}(4,1) \cdots \text{C}(3,II+a) &= 3,44 \text{ \AA} \\ \text{O}(5,1) \cdots \text{C}(8,II+a) &= 3,45 \\ \text{O}(2,1) \cdots \text{C}(6,II) &= 3,45 \\ \text{C}(8,1) \cdots \text{C}(3,II) &= 3,48 \\ \text{C}(2,1) \cdots \text{C}(7,II) &= 3,48 \end{aligned}$$

(Les feuillets semblent avoir moins de réalité puisque les seules distances remarquables sont $\text{Br} \cdots \text{O}(1) = 3,24 \text{ \AA}$).

L'assemblage des piles entr'elles laisse de larges lacunes ouvertes, de direction [100]; Ces canaux contiennent

les molécules d'eau et expliquent la facile déshydratation de ces cristaux efflorescents. Mais ce sont principalement ces molécules d'eau qui assurent la cohésion des piles entr'elles, par les quatre liaisons:

$$\begin{aligned} W(\text{H}) \cdots \text{O}(2) &= 2,83 \text{ \AA} & W \cdots \text{H}(\text{O}) &= 2,55 \text{ \AA} \\ W(\text{H}) \cdots \text{O}(2) &= 2,87 & W \cdots \text{Br} &= 3,31 \end{aligned}$$

En effet, lorsque le cristal se déshydrate la structure s'effondre.

Références

- BRUSENTSEV, F. A. (1963). *Soviet Phys. 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.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965a). *Acta Cryst.* **18**, 604.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 580.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965c). *Acta Cryst.* **19**, 919.
 GLUSKER, J. P., PATTERSON, A. L., LOVE, W. E. & DORNBERG, M. L. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1102.
 MACDONALD, S. G. G. & ALLEYNE, A. B. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 520.
 MENTZER, C. (1943). *Mouvement scientifique*, **81**, 461.
 MEUNIER, P., MENTZER, C. & VINET, A. (1946). *Helv. Chim. Acta*, **29**, 129.
 MILLS, O. S. & ROLLETT, J. S. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 117. Oxford: Pergamon Press.
 VERCIER, P., MOLHO, D. & MENTZER, C. (1950). *Bull. Soc. chim. Fr.* **12**, 1248.