

Structures des Dérivés 2 et 2,3 de la Naphtoquinone-1,4.
V. Bromo-2-amino-3-naphtoquinone-1,4,
Liaisons Hydrogène et Nature des Substituants Halogènes

PAR JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux, France

(Reçu le 16 juillet 1965)

The crystal structure of 2-bromo-3-amino-1,4-naphthoquinone has been determined by Fourier and least-squares analysis of three-dimensional intensity data from Cu $K\alpha$ X-radiation. The material crystallizes in the space group $P2_1/c$. The molecules exist as dimers with presumed hydrogen bonds between the amino and ketonic groups and between the amino group and the bromine atom. The structure consists of piles of parallel molecules. These molecules overlap each other with an average interplanar spacing of 3.56 Å. The packing is compared with that in 2-chloro-3-amino-1,4-naphthoquinone.

Dans une communication récente (Gaultier & Hauw, 1965a) nous avons présenté une étude préliminaire de la bromo-2-amino-3-naphtoquinone-1,4. Nous rapportons ici une brève description des méthodes d'analyse et les résultats d'un affinement tridimensionnel. Cette analyse de structure s'inscrit dans une étude très générale qui est celle des forces de valence secondaires dans l'importante série des naphtoquinones α . Dans cet esprit nous développons ici une étude comparée du dérivé bromé et du dérivé chloré.

Données expérimentales

La bromo-2-amino-3-naphtoquinone-1,4 a été cristallisée par sublimation en baguettes rouge-orangé de symétrie monoclinique.

Le groupe spatial et les dimensions de maille ont été obtenus sur diagrammes de Bragg et de De Jong, la rotation du cristal s'effectuant autour de l'axe d'allongement b .

Données cristallographiques

Bromo-2-amino-3-naphtoquinone-1,4, $C_{10}O_2NBrH_6$
 Système monoclinique

$$a = 15,18 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 3,93 \pm 0,02$$

$$c = 15,92 \pm 0,02$$

$$\beta = 110^\circ, 0 \pm 20'$$

Groupe spatial: $P2_1/c$

Volume de la maille: 893 Å³

Densité calculée: 1,88 pour 4 molécules dans la maille.
 $F(000) = 496$.

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 et mesuré les intensités par comparaison avec une échelle étalon. 758 réflexions indé-

pendantes ont été observées. Aucune correction d'absorption ou de dispersion anormale n'a été apportée. Les facteurs de diffusion atomiques employés sont ceux calculés à partir des coefficients de Brusentzev (1963).

Détermination de la structure

Les coordonnées x et z de l'atome lourd ont été déterminées à partir de la projection de la fonction de Patterson calculée avec les taches $h0l$; approximativement 80% des signes de cette projection ont été fixés par la contribution du brome. Une carte de densité électronique calculée avec ces signes a permis de retenir un premier modèle moléculaire; la synthèse de Fourier-Bragg correspondant à ces positions atomiques a alors été calculée et, après quelques cycles d'affinement, portant sur les positions atomiques le facteur de reliabilité de la projection (010) est passé de 0,25 à 0,12 pour un coefficient moyen d'agitation thermique de 4 Å². Deux synthèses de Patterson utilisant les taches $0kl$ et $hk0$ ont ensuite été calculées. Ces projections, par suite de la faible dimension de la période b et du nombre très réduit des réflexions qu'elles comportent sont plus difficiles à interpréter; seule la position de l'atome de brome est définie sans ambiguïté au voisinage de $y = 0,25$. Dans ces conditions la méthode de l'atome lourd n'est pas applicable et les coordonnées y des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote ont été prévues en tenant compte des longueurs de liaison et des distances intermoléculaires. Un affinement préliminaire des coordonnées y de ces atomes a été effectué avec les seules taches $hk0$; le facteur de reliabilité est 0,12.

Une synthèse de Fourier tridimensionnelle a alors été calculée et la structure affinée par une méthode de moindres carrés sur ordinateur IBM 1620. Une première série de cycles d'affinement a porté sur les seuls paramètres de position, le coefficient d'agitation thermique moyenne étant pris égal à 4 Å², une deuxième série sur les coordonnées et les coefficients d'agitation

thermique isotrope de chaque atome. Par la suite nous avons introduit les coefficients B_{ij} d'agitation anisotrope.

Le facteur de reliabilité final est $R=0,07$ pour les 758 réflexions indépendantes observées. L'affinement a été conduit avec les valeurs pondérées $w.F_{hkl}$, le facteur de pondération étant défini comme pour les autres structures de la même série:

$$\begin{aligned} \sqrt{w} &= 1 & \text{si } |F_o| < F^* \\ \sqrt{w} &= |F^*|/|F_o| & \text{si } |F_o| > F^* \\ F^* &= |F_o \max|/\sqrt{10} \end{aligned}$$

Le Tableau 1 donne les coordonnées finales (les atomes d'hydrogène n'ont pas été placés) et les paramètres β_{ij} d'agitation thermique anisotrope. Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs de structure observés et calculés.

Description de la structure – Discussion

Configuration moléculaire

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

Les distances carbone-oxygène sont identiques et présentent un très fort caractère liaison-double. Les distances C(3)-NH₂ de 1,38 Å et C(2)-Br de 1,91 Å ne s'écartent pas des valeurs attendues; rappelons par exemple les distances carbone-amine trouvés égale à 1,39 Å dans l'amino-phénol (Brown, 1951), 1,40 Å dans la dichlorobenzidine (Smare, 1948); 1,37 Å dans la

p-nitroaniline (Trueblood, Goldish & Donohue, 1961) ou les acides aminosalicyliques.

Si le cycle benzénique est assez régulier, il n'en est pas de même pour le cycle quinonique* la liaison C(2)-C(3) a nettement le caractère d'une double liaison, les liaisons C(1)-C(9) et C(3)-C(4) sont simples; par contre C(4)-C(10) et surtout C(1)-C(2) paraissent nettement raccourcies. Il est difficile de rapprocher ces distances de celles qui ont été déterminées dans les molécules du chloro-2-amino-3 et chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965c).

La molécule de bromo-2-amino-3-naphtoquinone-1,4 est probablement chélatée: en effet la distance N(H₂)...O(4)=2,69 Å correspond à une liaison hydrogène possible et les angles de valence O(4)C(4)C(3) et C(4)C(3)N(H₂) ont des valeurs faibles, voisines de 116°.

Le plan moyen des atomes de carbone calculé par une méthode de moindres carrés a pour équation dans le système d'axes (0xyz')

$$x - 4,278y + 1,757z' - 12,933 = 0;$$

les écarts en Å des atomes à ce plan sont donnés Fig. 3. On remarque que les atomes Br, N et O(4) sont situés alternativement au dessus et au dessous du plan moyen; il y a vraisemblablement un empêchement stérique à

* La dispersion anormale de l'atome de brome n'a pas été prise en considération; cependant il ne semble pas que les importantes déformations observées puissent être corrigées en introduisant ce terme.

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

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}	β_{12}	β_{23}
C(1)	0,2872	0,0036	0,4088	0,0044	0,0443	0,0030	0,0049	0,0136	0,0035
C(2)	0,1950	0,1256	0,3768	0,0021	0,0281	0,0020	0,0010	-0,0115	-0,0121
C(3)	0,1359	0,1273	0,4233	0,0037	0,0302	0,0030	0,0029	-0,0178	-0,0138
C(4)	0,1726	-0,0258	0,5167	0,0051	0,0405	0,0023	0,0044	0,0149	-0,0108
C(5)	0,2994	-0,2977	0,6400	0,0035	0,0443	0,0026	0,0021	0,0000	0,0094
C(6)	0,3922	-0,4182	0,6734	0,0044	0,0372	0,0033	0,0013	0,0163	0,0211
C(7)	0,4511	-0,4095	0,6229	0,0043	0,0563	0,0035	0,0024	-0,0219	0,0029
C(8)	0,4160	-0,2642	0,5364	0,0045	0,0514	0,0038	0,0034	-0,0145	0,0227
C(9)	0,3250	-0,1485	0,5006	0,0039	0,0213	0,0029	0,0029	-0,0073	-0,0032
C(10)	0,2667	-0,1648	0,5531	0,0038	0,0214	0,0029	0,0028	-0,0067	-0,0030
O(1)	0,3401	0,0061	0,3661	0,0049	0,1065	0,0043	0,0057	0,0012	0,0134
O(4)	0,1179	-0,0351	0,5567	0,0035	0,1384	0,0036	0,0036	0,0050	-0,0299
N(2)	0,0466	0,2592	0,3954	0,0026	0,0832	0,0041	0,0026	-0,0142	0,0024
Br(3)	0,1487	0,2991	0,2573	0,0062	0,0573	0,0029	0,0030	0,0003	0,0138

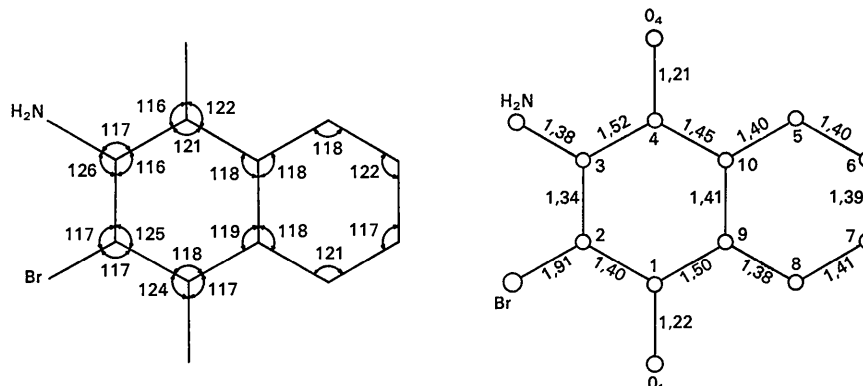


Fig. 1. Distances interatomiques intramoléculaires (Å) et angles de liaison (°).

Tableau 2. 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	h	k	l	F _o	F _c					
01	00	00	56.2	62.5	-05	00	12	60.0	-55.1	05	01	04	62.8	61.6	-11	01	13	15.5	22.2	00	02	06	53.7	52.2	-09	03	06	8.5	8.0
02	00	00	78.6	-36.8	-04	00	12	67.1	-83.3	-06	01	04	37.9	36.1	-07	01	13	19.2	-26.1	01	02	06	10.0	10.1	-08	03	06	20.0	19.2
03	00	00	77.4	-39.4	-03	00	12	22.4	-25.2	06	01	04	35.9	-37.1	-05	01	13	23.5	24.6	02	02	06	18.3	-21.5	-06	03	06	14.2	-14.1
04	00	00	111.4	-139.5	-02	00	12	15.7	-20.7	-01	01	04	14.8	-39.1	07	01	13	10.7	11.6	04	02	06	42.9	-41.7	-05	03	06	22.9	-22.9
05	00	00	25.3	-29.3	-06	00	12	37.1	34.6	-01	01	04	14.3	15.3	-01	01	14	17.2	-20.5	04	02	06	17.1	-11.6	-04	03	06	25.9	-25.6
06	00	00	73.4	73.4	02	00	12	25.1	-30.4	12	01	04	22.1	20.9	-13	01	14	17.9	23.4	05	02	06	32.9	40.5	-03	03	06	15.4	17.0
07	00	00	117.0	-107.5	03	00	12	14.3	14.3	04	01	04	14.8	14.8	08	01	14	17.2	-20.5	06	02	06	40.5	38.6	-02	03	06	25.5	-25.3
08	00	00	27.9	-29.2	05	00	12	12.1	21.5	15	01	04	10.4	-10.1	-10	01	14	17.2	-20.5	01	02	06	32.9	40.5	-01	03	06	15.4	17.0
09	00	00	45.6	-44.9	06	00	12	25.0	25.0	-09	01	05	15.6	-20.0	-09	01	14	28.8	-31.0	-10	02	07	32.7	38.5	-01	03	06	7.8	-7.1
10	00	00	32.5	-32.5	07	00	12	17.6	17.6	-08	01	05	12.9	11.8	-06	01	14	40.5	40.1	-08	02	07	10.2	16.7	02	03	06	25.9	-23.7
11	00	00	6.4	-7.0	-08	00	12	23.6	-20.1	-06	01	05	13.4	15.8	-05	01	14	29.9	30.1	-08	02	07	11.1	-15.6	-09	03	07	12.9	-12.7
-17	00	02	12.1	13.6	-14	00	14	17.8	-17.7	-05	01	06	37.2	-33.8	-09	01	16	17.6	-22.8	-06	02	07	12.7	9.3	-09	03	07	23.5	-25.4
-16	00	02	11.3	11.6	-11	00	14	13.7	17.2	-03	01	05	17.7	-18.6	-03	01	14	22.1	-25.0	-06	02	07	10.9	-25.7	-09	03	07	25.9	-24.5
-13	00	02	31.1	-30.2	-10	00	14	16.7	18.0	-02	01	05	33.5	-36.9	-02	01	14	29.9	-31.9	-03	02	07	31.8	32.6	-05	03	07	32.6	33.1
-11	00	02	30.3	33.4	-08	00	14	40.5	-37.0	-01	01	05	69.1	-64.6	-09	01	16	13.0	15.1	-01	02	07	36.1	-34.3	-05	03	07	25.6	-22.3
-10	00	02	33.1	42.5	-07	00	14	1.7	-21.1	00	01	05	26.5	26.3	01	01	14	40.3	38.3	00	02	07	32.0	32.0	-02	03	07	33.0	-29.5
-09	00	02	17.2	23.9	-06	00	14	35.5	33.2	03	01	05	74.4	68.8	02	01	14	18.1	-22.6	02	02	07	13.6	13.9	-01	03	07	19.8	-20.7
-08	00	02	10.7	10.7	-05	00	14	22.6	-25.6	04	01	05	22.5	-23.8	03	01	14	11.2	-12.0	03	02	07	26.6	-26.6	00	03	07	7.8	5.1
-07	00	02	90.8	-88.1	-04	00	14	22.6	-25.6	04	01	05	22.5	-23.8	04	01	14	17.2	-18.5	-08	02	08	22.6	-27.4	01	03	07	32.2	-29.2
-06	00	02	115.1	-106.2	-02	00	14	23.4	-28.2	05	01	05	28.1	-31.9	05	01	14	15.2	-17.2	03	02	07	26.6	-26.6	02	03	07	22.9	-25.1
-05	00	02	10.7	13.9	-01	00	14	42.8	-42.1	06	01	05	11.7	-14.0	07	01	14	19.9	13.6	-07	02	08	44.1	-44.4	03	03	07	16.1	-17.0
-04	00	02	33.5	38.6	02	00	14	27.2	-26.5	-15	01	06	15.2	-8.3	-10	01	15	14.2	14.9	-06	02	08	21.1	17.4	05	03	07	22.2	-23.1
-03	00	02	106.7	114.1	02	00	14	15.7	-15.7	-10	01	06	17.8	18.2	-10	01	15	28.7	-27.9	-05	02	08	17.1	17.4	-09	03	08	10.1	-11.9
-02	00	02	46.4	-42.8	03	00	14	32.8	33.5	-11	01	06	17.8	18.2	-06	01	15	28.7	-27.9	-03	02	08	24.3	25.1	-08	03	08	24.2	-12.6
-01	00	02	74.3	-77.1	04	00	14	11.6	14.4	-12	01	06	14.6	-16.3	-04	01	16	15.3	-15.2	-01	02	08	44.8	-43.6	-07	03	08	8.1	-5.9
00	00	02	1.9	-20.2	05	00	14	12.2	-10.9	-09	01	06	45.7	-43.7	-01	01	16	15.3	-15.2	-01	02	08	44.8	-43.6	-05	03	08	23.2	-26.4
01	00	02	30.2	-33.1	-06	00	14	26.2	-27.4	-09	01	06	26.9	-32.8	-15	01	16	8.4	10.8	01	02	08	19.4	-20.0	-07	03	08	20.5	18.1
02	00	02	57.2	53.6	04	00	16	13.0	19.3	-10	01	06	15.7	-17.5	-10	01	16	17.4	20.2	00	02	08	43.8	-41.7	-05	03	08	9.3	6.6
03	00	02	89.2	92.4	-12	00	16	11.5	-14.0	-05	01	06	89.3	83.1	-10	01	16	17.4	20.2	04	02	08	26.7	25.5	-02	03	08	15.7	-18.3
04	00	02	45.2	-43.6	-11	00	16	21.5	-20.5	-03	01	06	74.0	-68.2	-09	01	16	23.7	24.1	02	02	08	43.8	-41.7	-04	03	08	23.5	-22.7
05	00	02	10.7	10.7	-06	00	16	15.7	-15.7	-02	01	06	15.7	-15.7	-05	01	16	31.5	-29.9	-08	02	09	22.3	23.9	-01	03	08	23.2	21.8
06	00	02	23.1	-22.9	-08	00	16	32.0	32.6	-01	01	06	92.0	-85.5	-05	01	16	31.5	-29.9	-07	02	09	40.4	39.3	02	03	08	19.6	19.0
07	00	02	37.7	37.6	-07	00	16	41.2	40.1	00	01	06	116.2	116.5	-03	01	16	24.3	26.7	-06	02	09	11.7	16.0	01	03	08	9.3	-14.4
08	00	02	41.0	40.9	-05	00	16	15.9	-15.9	02	01	06	116.2	116.5	-03	01	16	24.3	26.7	-06	02	09	11.7	16.0	-04	03	09	41.9	-43.1
09	00	02	33.0	-33.7	-05	00	16	23.2	-24.9	02	01	06	54.2	56.9	00	01	16	17.1	-20.4	-04	02	09	26.5	-25.6	-05	03	09	12.9	-15.7
10	00	02	40.9	-39.3	-04	00	16	40.0	-35.8	01	01	06	111.6	112.4	01	01	16	20.5	-24.1	-03	02	09	10.7	-16.4	-05	03	09	29.8	-29.1
11	00	02	10.9	9.8	-02	00	16	13.1	15.0	05	01	06	57.5	-57.9	04	01	16	22.4	23.0	-03	02	09	26.5	-25.6	-05	03	09	24.4	-21.3
-17	00	04	15.2	-13.1	-01	00	16	26.2	28.0	06	01	06	26.2	-28.6	05	01	16	13.1	10.2	00	02	09	30.4	30.6	-05	03	09	29.8	-29.1
-16	00	04	41.9	42.0	02	00	16	31.1	-29.8	08	01	06	57.9	55.9	-13	01	18	9.7	12.9	-08	02	10	31.0	-31.3	-05	03	09	35.2	-32.7
-13	00	04	45.4	44.7	03	00	16	21.1	-20.6	09	01	06	16.9	-19.0	-12	01	18	7.4	9.2	-07	02	10	56.0	-57.3	-03	03	09	14.0	-12.7
-11	00	04	12.9	12.9	-01	00	16	16.7	-16.7	11	01	06	45.2	-45.2	-12	01	18	26.3	-25.6	-04	02	10	21.8	-21.8	-01	03	09	24.4	-21.3
-10	00	04	32.9	-33.9	-11	00	18	19.8	19.9	-12	01	07	42.8	-44.6	-06	01	18	10.3	15.3	-03	02	10	39.2	-37.0	02	03	09	13.4	-17.8
-09	00	04	20.7	-21.9	-08	00	18	13.6	13.6	-09	01	07	13.6	-14.6	-06	01	18	34.2	31.7	-02	02	10	21.3	-22.6	-07	03	10	10.2	-15.7
-08	00	04	76.0	71.4	-07	00	18	21.6	-21.7	-09	01	07	11.3	11.8	-03	01	18	23.1	-22.4	02	02	10	38.7	-42.3	-06	03	10	10.2	-12.1
-07	00	04	25.3	-25.3	-05	00	18	28.2	-23.6	-08	01	07	35.2	-39.2	-02	01	18	21.5	-22.8	-04	02	11	26.6	-26.3	-05	03	10	22.2	-20.1
-06	00	04	76.0	71.4	-04	00	18	18.7	18.7	-07	01	07	62.2	-62.2	-02	01	18	21.5	-22.8	-04	02	11	26.6	-26.3	-05	03	10	22.2	-20.1
-05	00	04	140.7	-128.7	-03	00	18	9.5	13.2	-06	01	07	25.7	-27.0	01	01	18	22.6	21.7	-01	02	11	21.8	-20.0	-01	03	10	8.5	7.4
-04	00	04	131.1	-126.3	-02	00	18	20.0	-13.2	-05	01	07	41.5	-41.5	01	02	00	34.9	-40.9	01	03	00	12.0	22.1	-06	03	11	27.7	23.8
-03	00	04	41.7	47.1	01	01	00	52.1	-49.3	01	01	07	8.4	-7.7	04	02	00	40.5	42.8	02	03	00	16.8	19.3	-03	03	11	14.6	13.5
-02	00	04	42.4	47.1	02	01	00	179.5	-174.3	02	01	07	34.4	12.2	04	02	00	21.7	25.0	03	03	00	20.6	24.6	-05	03	11	11.7	-8.9
-01	00	04	61.1	-61.5	03	01																							

ce que brome et groupement amine se trouvent dans le même plan ($\text{Br} \cdots \text{N} = 3,09 \text{ \AA}$); un effet du même ordre a été observé entre les substituants homologues $\text{C}(\text{H}_3)$ et $\text{O}(\text{H})$ dans le phticol (Gaultier & Hauw, 1965*d*).

Relations intermoléculaires

Les distances intermoléculaires les plus faibles sont données Figs.2 et 3. La Fig.3 représente les projections des molécules se déduisant par la période b sur le plan moyen des cycles de l'une d'elles.

Les liaisons les plus étroites sont:

$\text{N}(\text{H}_2, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(3, \text{I} + b)$	=	3,57 Å
$\text{N}(\text{H}_2, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(3, \text{I} + b)$	=	3,64
$\text{N}(\text{H}_2, \text{I}) \cdots \cdots \text{O}(4, \text{I} + b)$	=	3,69
$\text{C}(8, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(7, \text{I} + b)$	=	3,60
$\text{C}(1, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(9, \text{I} + b)$	=	3,61
$\text{C}(3, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(4, \text{I} + b)$	=	3,61
$\text{C}(3, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(10, \text{I} + b)$	=	3,62
$\text{C}(4, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(5, \text{I} + b)$	=	3,63
$\text{C}(4, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(10, \text{I} + b)$	=	3,64
$\text{C}(9, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(7, \text{I} + b)$	=	3,65
$\text{C}(2, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(9, \text{I} + b)$	=	3,65
$\text{C}(10, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(5, \text{I} + b)$	=	3,66
$\text{C}(10, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(6, \text{I} + b)$	=	3,66
$\text{C}(1, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(8, \text{I} + b)$	=	3,68
$\text{C}(5, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(6, \text{I} + b)$	=	3,70
$\text{C}(2, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(1, \text{I} + b)$	=	3,70
$\text{C}(9, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(8, \text{I} + b)$	=	3,71
$\text{Br}(\text{I}) \cdots \cdots \text{C}(2, \text{I} + b)$	=	3,70
$\text{Br}(\text{I}) \cdots \cdots \text{C}(1, \text{I} + b)$	=	3,79
$\text{Br}(\text{I}) \cdots \cdots \text{O}(1, \text{I} + b)$	=	3,87
$\text{O}(4, \text{I}) \cdots \cdots \text{N}(\text{H}_2, \text{II})$	=	2,98
$\text{O}(4, \text{I}) \cdots \cdots \text{Br}(\text{III})$	=	3,20
$\text{O}(4, \text{I}) \cdots \cdots \text{O}(4, \text{II})$	=	3,41
$\text{O}(1, \text{IV}) \cdots \cdots \text{C}(6, \text{II})$	=	3,44
$\text{O}(1, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(7, \text{II} + a)$	=	3,50
$\text{O}(1, \text{I}) \cdots \cdots \text{C}(8, \text{II} + a)$	=	3,63
$\text{N}(\text{H}_2, \text{IV}) \cdots \cdots \text{Br}(\text{I})$	=	3,61
$\text{N}(\text{H}_2, \text{I}) \cdots \cdots \text{Br}(\text{IV})$	=	3,78
$\text{C}(5, \text{I}) \cdots \cdots \text{Br}(\text{III})$	=	3,94
$\text{C}(4, \text{I}) \cdots \cdots \text{Br}(\text{III})$	=	4,04

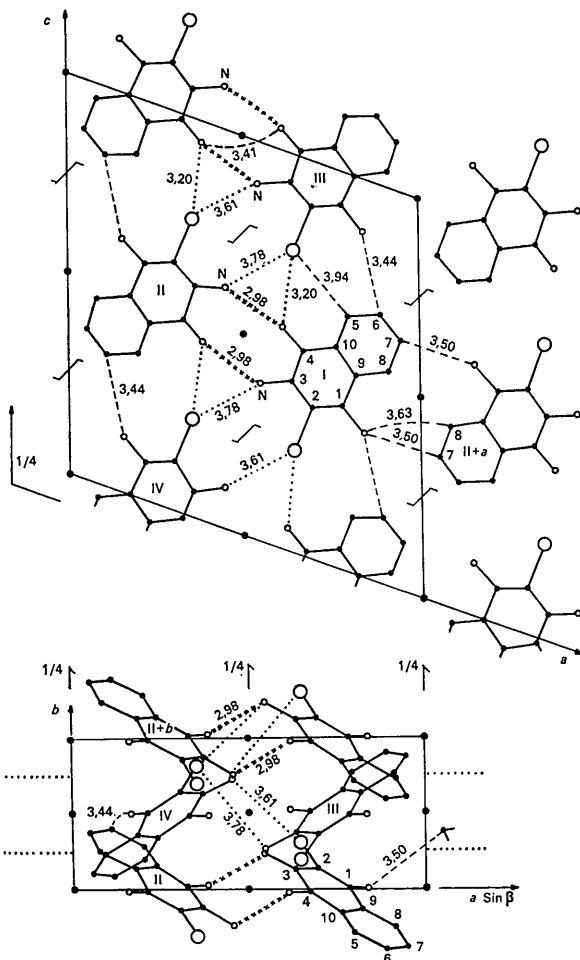


Fig.2. Projections de la structure parallèlement à [010] et [001]. Distances intermoléculaires.

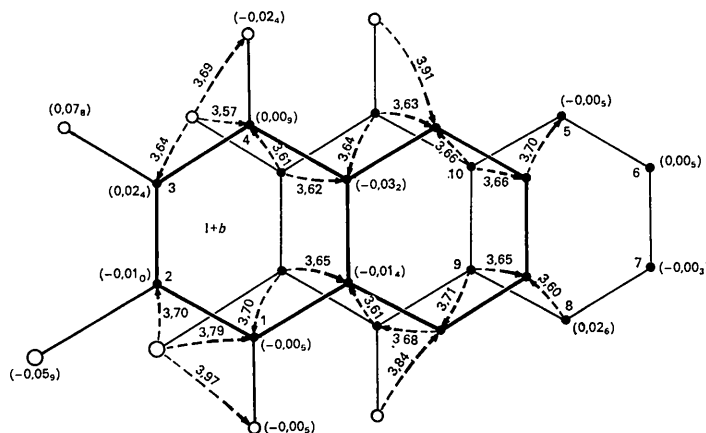


Fig.3. Projection de deux molécules se déduisant par la période b sur le plan moyen de l'une d'elles et distances les plus courtes (Å); écarts au plan moyen des cycles (Å) entre parenthèses.

Ces liaisons intermoléculaires sont de trois sortes: les liaisons hydrogène et contacts latéraux entre molécules, les contacts entre molécules superposées.

Liaisons hydrogène

Les seules liaisons intermoléculaires bien caractérisées sont:

$$\text{N}(\text{H}_2, \text{II}) \cdots \text{O}(4, \text{I}) = 2,98 \text{ \AA}$$

$$\text{N}(\text{H}_2, \text{I}) \cdots \text{O}(4, \text{II}) = 2,98$$

Des valeurs comparables entre azote d'un groupe amine et oxygène carboxylique ont été trouvées dans l'urée (3 à 3,3 Å; Caron & Donohue, 1964), l'acide sulfamique (3 Å; Sass, 1960), l'acide sulfanilique (2,8 à 2,9 Å; Rae & Maslen, 1964), la cytosine et ses composés (2,99 Å; Barker & Maslen, 1964), le chloro-2-amino-3-naphtoquinone-1,4 (2,85 Å; Gaultier & Hauw, 1965c).

Les molécules I et II symétriques par rapport à un centre cristallographique et couplées par deux liaisons hydrogène ne constituent pas cependant un bimère classique: il faudrait pour ceci qu'elles soient approximativement coplanaires; ici, elles sont situées dans des plans parallèles distants de 1,05 Å. Il faut remarquer cependant que les atomes O(1), C(1), C(4), O(4), (I) et Br(II) déterminent un plan sensiblement perpendiculaire au plan moyen; la distance de l'atome d'azote à ce plan est de l'ordre de 0,4 Å, et l'angle de la liaison N(H,II) ··· O(4,I) avec C(4) O(4) est de 18° (Fig. 4).

Il ne semble pas possible que les deux atomes d'hydrogène de N(amine) participent simultanément aux deux liaisons hydrogène (intramoléculaire à 2,69 Å, intermoléculaire à 2,98 Å). Nous pensons qu'un seul des atomes d'hydrogène, placé au voisinage de la bissectrice contribue à la fois à ces deux liaisons (liaison bifide).

Contacts latéraux

L'atome O(1) joue un rôle très différent de celui de O(4): les seuls contacts apparents sont représentés par les liaisons

$$\text{O}(1, \text{IV}) \cdots \text{C}(6, \text{II}) = 3,44 \text{ \AA} \text{ (Fig. 2)}$$

$$\text{O}(1, \text{I}) \cdots \text{C}(7, \text{II} + a) = 3,50$$

On remarque que (Fig. 4) l'oxygène O(1,IV) participant à la liaison CH ··· O(3,44 Å) est situé approximativement dans le plan de la molécule II. Par contre (Fig. 2) la liaison CH est très inclinée sur la droite C(7) ··· O(1); de pareils contacts ont été rencontrés dans d'autres structures en particulier dans la bromo-2-naphtoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965b).

L'atome Br(IV) est situé au voisinage du plan de la molécule (I) mais la distance N(I) ··· Br(IV) de 3,78 Å correspond à un contact de van der Waals assez lâche; plus étroit est le contact Br(IV) ··· N(1+b) = 3,61 Å l'atome d'azote étant situé dans le plan de la molécule IV (Fig. 4).

La distance intermoléculaire Br(III) ··· O(4,I) de 3,20 Å est très inférieure à la somme des rayons de van der Waals. Hassel & Rømming (1961), Gross & Hassel (1962) ont suggéré que, dans des substances contenant des atomes donneurs d'électrons comme l'oxygène et accepteurs comme les halogènes directement liés à des carbones, pouvaient se créer des liaisons fortes entre halogène et oxygène. C'est ainsi que dans le bromure d'oxalyle sont mises en évidence des liaisons par transfert de charges O ··· Br de 3,27 Å, l'arrangement C-Br ··· O étant presque linéaire.

Contacts entre molécules superposées

Les distances entre deux molécules, parallèles, superposées par la translation *b* se trouvent au début du Tableau 1 et dans la Fig. 3.

Organisation de la structure

Les molécules (I,II,III-IV+c), associées par liaisons hydrogène, sont reliées aux groupes similaires voisins par des liaisons O(4) ··· Br, N ··· Br et O(1)-C(6): les liaisons N ··· Br symétriques par rapport à un axe 2, relie d'une part (I) et (IV), (I+b) et (IV) et d'autre part (II) et (III), (II+b) et (III); les liaisons O(4) ··· Br

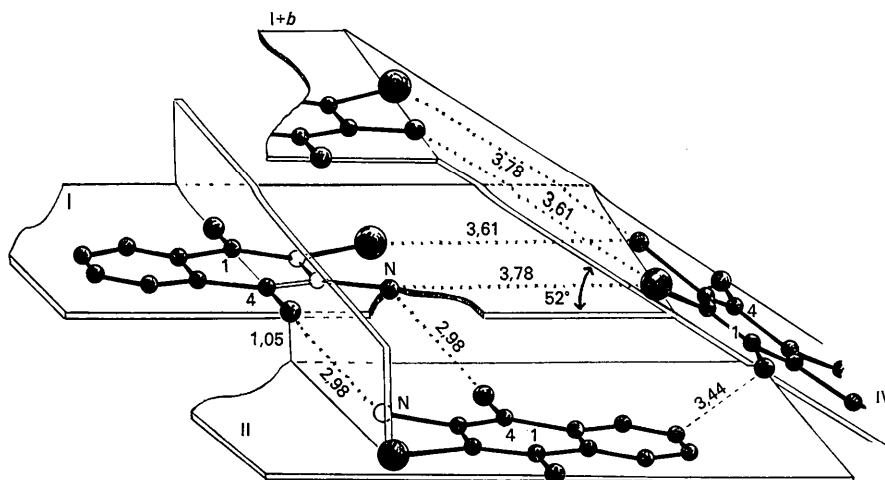


Fig. 4. Arrangement moléculaire.

relient d'une part (I) et (III), (I) et (III - c) et d'autre part (II + b) et (IV), (II + b) et (IV + c); les liaisons O(1) ··· C(6) relient (II) et (IV), (II) et (IV + c). On peut considérer que cet ensemble de liaisons forme des feuillettes complexes (100); la cohésion entre ces feuillettes est assurée par les contacts O(1) ··· C(7) (un contact par molécule).

La structure est caractérisée par des empilements selon **b** de molécules parallèles, le mode de superposition, montré Fig. 3, est semblable à celui observé dans les structures de chloro-2-amino-3-, chloro-2-hydroxy-3-bromo-2-naphtoquinone-1,4. L'équidistance entre les plans moyens des molécules superposées est ici de 3,56 Å, voisine de celle que l'on observe dans les structures précédentes (respectivement 3,47, 3,47, 3,64 Å).

Les molécules homologues par l'axe hélicoïdal font entre elles un angle dièdre de 52°; l'équidistance de plans des molécules centrosymétriques est de 1,05 Å (Fig. 4).

Arrangements comparés des bromo-2-amino-3- et chloro-2-amino-3-naphtoquinone-1,4

L'analyse cristallographique du dérivé chloré a été faite récemment (Gaultier & Hauw, 1965c). Bien que les substituants chlore et brome soient d'électronégativité et d'encombrement différents, il était permis d'envisager une similitude dans la répartition des forces des valence secondaires, spécialement des liaisons H intermoléculaires. En fait, les études précédentes montrent qu'en dépit de certaines analogies les différences sont essentielles:

Ces deux composés présentent une chélation O(4) ··· N(H2) et des liaisons hydrogène bifides sur N(H2) se répartissant de la façon suivante:

	Bromo	Chloro
Intra N(H2) ··· O(4)	2,69 Å	2,67 Å
Extra N(H2) ··· O(4)	2,98	—
N(H2) ··· O(1)	—	2,85

L'oxygène O(4) participe à deux liaisons H dans le dérivé bromé, à une seule dans le dérivé chloré. L'oxygène O(1) participe à une liaison intermoléculaire dans le dérivé chloré alors que dans le dérivé bromé, il n'est lié que faiblement à HC(7) d'une molécule centrosymétrique et à HC(6) d'une molécule homologue par le glissement *c*.

Dans le dérivé bromé les liaisons couplées de type NH ··· O(4) associent deux molécules alors que dans le dérivé chloré elles donnent naissance à des chaînes

de molécules. Il faut remarquer que dans le premier cas les liaisons ne sont pas coplanaires avec les cycles alors que dans le deuxième cas l'atome d'oxygène O(1) s'écarte assez peu du plan de la molécule liée.

Le chlore ne paraît pas être en contact avec l'azote du groupe amine d'une molécule voisine. Le brome au contraire s'en rapproche et le contact peut résulter d'une liaison hydrogène; dans ce cas les deux atomes H de NH₂ entreraient dans des liaisons hydrogène, alors que dans le dérivé chloré un seul H paraît contribuer à ces liaisons.

Les équidistances des plans des molécules homologues par la translation *b* sont assez peu différentes (3,56 et 3,48 Å) mais les modes d'empilement sont très voisins.

Il est permis de penser que la substitution de l'atome de chlore par l'atome de brome modifie très profondément les propriétés des atomes d'oxygène de telle manière que les liaisons H intermoléculaires se répartissent de façons très différentes; cependant elle ne permet pas de modifier de façon très sensible le champ moléculaire, le mode d'empilement étant le même pour les dérivés monohalogénés de la série déjà étudiés: bromo-2-, chloro-2-hydroxy-3-, chloro-2-amino-3-, bromo-2-amino-3-naphtoquinone-1,4. De même la présence d'un substituant électropositif conduit à un autre mode de superposition: c'est le cas du phthiocol et de la méthyl-2-amino-3-naphtoquinone en cours d'étude. D'ores et déjà la relation entre le signe du substituant et le mode de superposition semble un phénomène permanent qui fera l'objet de développements ultérieurs.

Références

- BARKER, D. & MARSH, R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1581.
 BROWN, C. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 100.
 BRUSENTSEV, F. A. (1963). *Soviet Phys. Cryst.* **8**, 263.
 CARON, A. & DONOHUE, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 544.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965a). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 2831. (groupe 8).
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965b). *Acta Cryst.* **18**, 604.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965c). *Acta Cryst.* **19**, 580, 585.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965d). *Acta Cryst.* **19**, 919.
 CROSS, P. & HASSEL, O. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, N°10.
 HASSEL, O. & RØMMING, C. (1962). *Quart. Rev. Chem. Soc. Lond.* **16**, 1.
 RAE, A. & MASLEN, E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1285.
 SASS, R. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 320.
 SMARE, D. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 150.
 TRUEBLOOD, K., GOLDISH, E. & DONOHUE, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1009.