

Structures Cristallines des Dérivés 2 et 2,3 de la Naphtoquinone-1,4. VI. Hydrate de Méthyl-2-amino-3-naphtoquinone-1,4, $2C_{11}O_2NH_9 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

PAR JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

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

(Reçu le 23 mars 1966)

The structure of 2-methyl-3-amino-1,4-naphtoquinone was solved with the use of data from the three projections and refined by least-squares techniques. The crystals are monoclinic ($P2_1/c$) with eight molecules $C_{11}O_2NH_9$ and two molecules H_2O in a unit cell of dimensions:

$$a = 17.06, \quad b = 3.91, \quad c = 30.95 \text{ \AA}; \quad \beta = 116^\circ.$$

The two molecules of the asymmetric unit are almost identical. There are small, but significant, deviations from a completely planar arrangement. The displacements are described in terms of the planes of the rings. Deviations from planarity are consistent with the intermolecular arrangement. The constituent molecules overlap each other with an average interplanar spacing of 3.47 and 3.55 Å. Hydrogen bonding stabilizes the structure. The molecules are nearly planar hydrogen bonded tetramers centered at the origin and connected to others by two hydrogen bonds $NH \cdots O$ and $O \cdots HN$. The water molecule is associated with only one of the 2-methyl-3-amino-1,4-naphtoquinone molecules. The hydrogen bonding scheme features a bifurcated bond $NH \cdots W, O$ (keto), $NH \cdots O$, $WH \cdots O$ bonds and $CH \cdots O$ interactions are discussed.

Cette étude fait suite à celles des dérivés chlorés et bromés homologues (Gaultier & Hauw, 1966). Elle sera suivie de l'étude du dérivé hydrogéné-2. Elle entre dans le cadre d'une plus vaste étude stéréochimique du noyau naphtoquinonique et des liaisons intermoléculaires dans cette importante série.

Les rapprochements avec les structures du phthocol (Gaultier & Hauw, 1965b) et des chloro-2 et bromo-2 amino-3-naphtoquinone-1,4 permettront de préciser les conditions de l'isostérie OH, NH_2 et des substitutions CH_3 , Cl et Br.

Données expérimentales

La méthyl-2-amino-3-naphtoquinone-1,4 a été cristallisée par évaporation lente d'une solution d'alcool éthylique et d'eau. Les cristaux obtenus sont de forme allongée (4 mm) prismatique (0,2 × 0,3 mm) et de couleur rouge clair. Le groupe spatial et les dimensions de maille ont été obtenus respectivement sur diagramme de De Jong et de Bragg, la rotation du cristal s'effectuant autour de l'axe d'allongement b .

Données cristallographiques

Méthyl-2-amino-3-naphtoquinone-1,4

Système monoclinique

$$a = 17,06 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 3,91 \pm 0,02 \quad \beta = 116^\circ 0 \pm 20'$$

$$c = 30,95 \pm 0,03 \quad \text{Groupe spatial: } P2_1/c$$

$$\text{Volume de la maille } 1856 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Densité observée: } 1,38$$

$$\text{Densité calculée: } 1,34 \text{ pour } 8 \text{ molécules } C_{11}O_2NH_9 \text{ dans la maille.}$$

Il y a donc deux molécules indépendantes. La densité calculée était un peu faible, mais nous ne pensions

pas que ce cristal pouvait contenir de l'eau d'hydratation; ce n'est que plus tard au cours de l'affinement de la structure que l'évidence nous est apparue de l'existence dans la structure d'atomes supplémentaires équivalents à $\frac{1}{2}$ oxygène. On remarquera que la densité d'une maille contenant 8 molécules ($C_{11}O_2NH_9$) et deux molécules H_2O correspond exactement à la densité mesurée (1,38). Les deux molécules d'eau occupent 'statistiquement' quatre positions homologues.

La valeur de $F(000)$ est donc 820 au lieu de 800.

Nous avons obtenu au moyen du rétigraphe de De Jong (radiation $Cu K\alpha$) les quatre plans réciproques contenus dans la sphère de résolution et portant les réflexions $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$. Les intensités de 1734 taches ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle étalon; cela représente environ 42% du nombre total des réflexions contenues dans la sphère $2/\lambda_{Cu K\alpha}$. Les facteurs de diffusion atomique employés ont été calculés à partir des coefficients de Brusentsev (1963).

Détermination de la structure

Étude de la projection (010)

Plusieurs remarques préliminaires peuvent être faites au sujet de cette projection et ont permis d'aborder l'étude de cette structure:

(1) Le paramètre de maille b est faible (3,91 Å): la molécule de méthylamino-naphtoquinone se projette sans grande déformation sur le plan $x0z$.

(2) On peut déterminer sur la projection de la fonction de Patterson modifiée*, suivant le procédé utilisé par Abrahamsson & Maslen (1963), deux orientations

* TF $\frac{F_o^2(\sin \theta/\lambda)^Q}{\sum_i f_i^2 \exp \{-B(\sin \theta/\lambda)^2\}}$

de cycles se rapportant aux deux molécules indépendantes.

(3) La maille apparente de la projection xOz est moitié de la maille réelle ($C' = C/2$). Le nombre de molécules dans cette maille (type $P2$) est donc de 4 et les molécules homologues se correspondent par des centres de symétrie apparents.

(4) Si l'on fait abstraction des atomes C(6) et C(7) la molécule de méthyl-2-amino-3-naphtoquinone-1,4 se présente comme formée d'un ensemble de douze atomes de nombre atomique voisin (C, N, O) dont le barycentre est pratiquement confondu avec le centre du cycle C(1)C(2)C(3)C(4)C(9)C(10). Sur la projection xOz de la fonction de Patterson, les correspondances entre barycentres de molécules parallèles donnent des pseudoatomes de poids $\sum_{i,j}^{12} ZZ \# 12 \times 6 \times 6 = 432 e^2$. Ces

pics importants sont facilement observables sur la fonction modifiée.

(5) Enfin l'examen des taches $00l$ nous permet de remarquer que les réflexions $00(4n)$ sont beaucoup plus fortes que les réflexions $00(4n+2)$. Tout semble se passer comme si, à la condition $l = 2n$, se superposait une condition approchée $l = 4n$. Les molécules indépendantes A et B doivent former des ensembles $(A+B)$ tels que leurs projections, sur un axe z' normal à x se répètent approximativement avec la période $C/4$.

Un premier calcul ne tenant pas compte des molécules H_2O et faisant intervenir les molécules tronquées de leurs atomes C(6) et C(7), a donné pour facteur de reliabilité* $R = 0,47$. Les douze atomes retenus pour la molécule de méthyl-2-amino-3-naphtoquinone-1,4 étaient de plus tous assimilés à des carbones.

Une carte de Fourier-Bragg réalisée à l'appareil analogique de von Eller (1955) nous permettait de placer très aisément les atomes C(6) et C(7) des différentes molécules de la maille et, par voie de conséquence, d'identifier les atomes d'oxygène et d'azote. Sur cette carte, un relevé des positions atomiques et un affinement de celles-ci par la méthode des moindres carrés, a donné pour facteur de reliabilité $R = 0,20$. Une fonction différence de Cochran a alors permis de mettre en évidence l'eau d'hydratation dont les coordonnées x et z sont très proches de celles du centre de symétrie ($x/a = 0,5$ $z/c = 0$).

Étude des projections parallèles à $[100]$ et $[001]$

La réflexion 014 très intense permet de déterminer la pente approchée des deux molécules sur la projection parallèle à $[100]$. Pour situer approximativement les molécules dans la maille, il restait à déterminer leurs niveaux relatifs: Cette détermination a pu être réalisée en considérant les réflexions 110 et 012 respectivement très forte et très faible. L'aspect mathématique du problème nous oblige à placer les centres moléculaires à des niveaux y/b différents d'une demi-période envi-

ron. Enfin pour achever d'établir le modèle de cette structure, nous avons tenu compte de la formation possible de liaisons hydrogène intermoléculaires. Dans ce premier modèle les molécules d'eau ne sont pas encore mises en place. L'affinement tridimensionnel des coordonnées initiales a été mené en un premier temps sur les réflexions $h1l$ jusqu'à l'obtention d'un facteur de reliabilité partiel $R = 0,31$. Quelques cycles d'affinement ont permis d'atteindre en utilisant les 1734 réflexions observées une valeur $R = 0,17$ en prenant pour coefficient moyen d'agitation thermique pour l'ensemble des atomes $B = 3,2 \text{ \AA}^2$.

A ce stade de l'affinement nous avons pondéré les données en utilisant la règle de Mills & Rollett (1961)*.

En même temps nous avons déterminé sur les fonctions différence les cotes y/b des molécules d'eau. L'affinement précédent a alors été poursuivi avec cette donnée supplémentaire et a été jusqu'à la valeur finale $R = 0,13$ chacun des atomes étant affecté d'une agitation thermique isotrope et indépendante.

Le Tableau 1 donne les indices hkl , les modules des facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés.

Le Tableau 2 donne les coordonnées finales et les paramètres B_i d'agitation thermique des atomes. Seuls les atomes d'hydrogène des groupements aminés ont été placés et leurs paramètres de position affinés†. Nous avons choisi arbitrairement $2,5 \text{ \AA}$ pour coefficient thermique de ces atomes.

Discussion

Configuration moléculaire

Les distances et les angles de liaison sont donnés dans le Tableau 3.

Nous nous sommes trouvés devant un cas intéressant et rare: la structure géométrique de la molécule a pu être déterminée deux fois puisqu'il y a deux molécules indépendantes‡. Ici les déformations sont faibles et n'excèdent jamais d'une molécule à l'autre $0,02 \text{ \AA}$ pour les distances entre atomes et 2° pour les angles de valence. Ces différences ne sont pas très significatives et répondent aux normes habituelles de précision:

* $\nu_w = 1$ si $|F_o| < F^*$ $\nu_w = |F^*/F_o|$ si $|F_o| > F^*$ avec $F^* = F_o \max/\sqrt{10}$.

† L'ordinateur IBM 1620 que nous avons utilisé ne nous a pas permis d'introduire la contribution de tous les hydrogènes dans cet affinement. Les coefficients d'agitation anisotrope des atomes n'ont pas été déterminés: le volume des calculs (49 atomes indépendants par maille) eut été démesuré au regard des performances de cet ordinateur.

‡ Des cas analogues peuvent être rappelés; nous citerons les plus récents:

Bromure de jacobine: Fridichsons, Mathieson & Sutor (1963).

Acide diluturique trihydraté: Craven, Martinez-Carrera et Jeffrey (1964).

Myoinositol: Rabinowitz et Kraut (1964).

Isoviolanthrone: Bolton (1964).

Produit de condensation de l'alloxane hydraté et de la bromo-aminodiéthyl aniline: Matthews (1965).

Acétamide: Hamilton (1965).

α -Bromoisotutinone: Mackay & Mathieson (1965).

* Le facteur de reliabilité choisi est défini par:

$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c
CC 00 04	150.4	-164.3	CC 01 16	25.0	-32.8	CC 02 32	5.9	-5.2	CC 01 19	14.2	-18.9	CC 01 16	26.5	-22.1	CC 01 17	13.0	-10.5
CC 00 08	2.9	-6.9	CC 02 20	5.9	-5.3	CC 02 40	8.4	-5.0	CC 01 20	15.1	-18.8	CC 01 18	9.5	-5.2	CC 01 18	13.0	-10.5
CC 00 12	57.6	-49.9	CC 02 24	4.2	-4.5	CC 02 44	6.7	6.9	CC 01 21	14.0	-15.7	CC 01 14	5.0	11.3	CC 01 19	7.4	8.1
CC 00 16	18.1	-12.7	CC 02 28	7.7	-8.1	CC 02 48	6.9	6.9	CC 01 22	7.2	-7.2	CC 01 14	5.0	11.3	CC 01 20	13.1	-12.7
CC 00 20	39.2	-44.9	CC 02 32	8.7	-10.3	CC 02 52	7.4	-2.4	CC 01 23	7.4	-1.9	CC 01 12	23.2	-17.9	CC 01 13	58.1	-59.9
CC 00 24	17.3	17.9	CC 02 36	10.1	-0.8	CC 02 56	8.6	1.7	CC 01 24	7.4	-3.6	CC 01 11	22.2	-16.0	CC 01 12	16.1	-22.1
CC 00 28	14.8	-44.5	CC 02 40	5.2	-5.2	CC 02 60	7.4	-7.4	CC 01 25	9.7	22.8	CC 01 11	22.2	-16.0	CC 01 12	16.1	-22.1
CC 00 32	5.9	-5.9	CC 02 44	9.3	-9.3	CC 02 64	8.3	8.5	CC 01 26	7.4	-3.0	CC 01 09	4.0	-2.0	CC 01 10	26.5	-22.1
CC 00 36	7.8	-4.8	CC 02 48	6.2	-6.2	CC 02 68	8.3	8.5	CC 01 27	14.2	-14.2	CC 01 08	43.8	-41.8	CC 01 09	20.7	-25.0
CC 00 40	13.0	14.9	CC 02 52	10.2	-9.4	CC 02 72	21.9	25.0	CC 01 28	20.4	21.7	CC 01 07	17.7	-1.9	CC 01 10	20.7	-25.0
CC 00 44	6.9	5.9	CC 02 56	20.1	-23.6	CC 02 76	12.1	-18.0	CC 01 29	14.2	-14.2	CC 01 06	7.3	-2.3	CC 01 09	6.7	5.9
CC 00 48	4.8	-1.2	CC 02 60	20.3	-20.3	CC 02 80	13.0	13.0	CC 01 30	11.3	11.3	CC 01 05	26.5	-22.1	CC 01 10	20.7	-25.0
CC 00 52	6.5	3.0	CC 02 64	8.3	-2.6	CC 02 84	14.6	-17.7	CC 01 31	18.0	-15.4	CC 01 04	16.1	-12.0	CC 01 05	50.4	-53.5
CC 00 56	21.9	0.9	CC 02 68	9.6	-4.6	CC 02 88	12.8	-3.7	CC 01 32	15.0	-15.0	CC 01 03	21.0	-19.1	CC 01 04	11.4	8.2
CC 00 60	9.3	7.1	CC 02 72	10.8	-7.8	CC 02 92	11.3	-10.5	CC 01 33	5.7	-10.5	CC 01 02	16.1	-12.4	CC 01 03	44.2	-48.9
CC 00 64	9.4	9.2	CC 02 76	9.5	0.6	CC 02 96	6.5	2.1	CC 01 34	35.9	-28.8	CC 01 01	13.1	8.3	CC 01 02	6.4	-12.0
CC 00 68	6.9	-6.4	CC 02 80	7.7	-18.8	CC 02 100	6.8	-4.0	CC 01 35	47.6	43.3	CC 01 00	8.5	14.2	CC 01 01	5.1	-9.8
CC 00 72	6.9	-3.9	CC 02 84	9.7	15.9	CC 02 104	8.8	-6.1	CC 01 36	32.9	33.5	CC 01 00	6.0	-50.4	CC 01 00	26.4	-19.9
CC 00 76	8.8	-3.0	CC 02 88	7.2	12.0	CC 02 108	9.7	-13.3	CC 01 37	24.8	19.3	CC 01 00	27.1	-21.1	CC 01 00	5.1	-3.7
CC 00 80	21.3	21.4	CC 02 92	9.9	48.3	CC 02 112	6.9	-2.7	CC 01 38	19.7	26.8	CC 01 00	6.8	-4.5	CC 01 00	38.7	-8.0
CC 00 84	8.1	-28.1	CC 02 96	96.3	99.0	CC 02 116	6.9	7.0	CC 01 39	11.1	9.8	CC 01 00	29.2	30.8	CC 01 00	5.5	6.8
CC 00 88	13.7	-38.4	CC 02 100	18.3	-17.7	CC 02 120	7.2	-12.4	CC 01 40	18.4	-12.9	CC 01 00	31.8	37.8	CC 01 00	27.4	24.5
CC 00 92	32.2	32.4	CC 02 104	12.8	-10.0	CC 02 124	6.2	-3.7	CC 01 41	32.8	-38.8	CC 01 00	7.0	-10.2	CC 01 00	25.0	-27.0
CC 00 96	8.9	-1.8	CC 02 108	23.8	-17.7	CC 02 128	6.2	-4.3	CC 01 42	10.6	-10.6	CC 01 00	17.6	15.3	CC 01 00	17.1	15.2
CC 00 100	99.5	-92.8	CC 02 112	9.2	-10.0	CC 02 132	5.2	-4.0	CC 01 43	11.4	-11.4	CC 01 00	5.1	13.6	CC 01 00	11.4	7.4
CC 00 104	3.3	10.5	CC 02 116	61.3	-59.0	CC 02 136	7.3	5.9	CC 01 44	30.2	-28.5	CC 01 00	15.3	12.5	CC 01 00	12.1	-10.5
CC 00 108	51.2	-49.6	CC 02 120	20.3	-10.4	CC 02 140	6.4	-2.7	CC 01 45	10.4	7.7	CC 01 00	5.1	-2.7	CC 01 00	26.4	29.1
CC 00 112	17.4	-20.6	CC 02 124	52.9	49.1	CC 02 144	9.2	9.9	CC 01 46	57.8	-58.0	CC 01 00	11.2	14.3	CC 01 00	9.7	-10.7
CC 00 116	11.9	-14.2	CC 02 128	5.4	2.3	CC 02 148	10.8	24.8	CC 01 47	72.2	-72.8	CC 01 00	12.7	6.4	CC 01 00	7.5	-2.4
CC 00 120	8.4	8.4	CC 02 132	6.2	-5.2	CC 02 152	8.9	-9.3	CC 01 48	23.9	-23.9	CC 01 00	6.3	-11.9	CC 01 00	12.1	-7.2
CC 00 124	19.1	19.1	CC 02 136	2.3	-20.4	CC 02 156	20.4	-20.4	CC 01 49	47.6	-43.1	CC 01 00	14.6	-8.0	CC 01 00	7.5	-2.5
CC 00 128	6.2	0.3	CC 02 140	16.7	-12.4	CC 02 160	6.4	-6.4	CC 01 50	32.9	-32.9	CC 01 00	11.4	8.7	CC 01 00	12.1	-7.2
CC 00 132	10.6	0.3	CC 02 144	16.7	21.8	CC 02 164	8.7	-5.9	CC 01 51	31.8	36.8	CC 01 00	16.8	22.0	CC 01 00	15.7	-9.9
CC 00 136	10.4	-85.5	CC 02 148	20.7	20.8	CC 02 168	25.2	-25.0	CC 01 52	33.9	-27.8	CC 01 00	17.1	20.1	CC 01 00	7.4	-4.1
CC 00 140	28.3	28.3	CC 02 152	11.3	-18.3	CC 02 172	8.1	-8.1	CC 01 53	48.3	-21.8	CC 01 00	21.8	21.8	CC 01 00	12.1	-7.2
CC 00 144	58.9	52.3	CC 02 156	7.1	6.1	CC 02 176	15.0	14.2	CC 01 54	6.3	3.4	CC 01 00	7.3	-5.4	CC 01 00	13.9	9.9
CC 00 148	37.3	4.9	CC 02 160	11.8	-14.0	CC 02 180	8.1	-30.6	CC 01 55	10.5	10.3	CC 01 00	10.5	-10.6	CC 01 00	16.4	-20.1
CC 00 152	8.1	6.1	CC 02 164	14.2	14.2	CC 02 184	51.7	51.7	CC 01 56	12.8	66.3	CC 01 00	11.4	-5.4	CC 01 00	21.5	-5.5
CC 00 156	6.5	1.5	CC 02 168	10.0	6.5	CC 02 188	48.8	48.8	CC 01 57	43.6	46.3	CC 01 00	12.7	7.3	CC 01 00	7.4	-2.8
CC 00 160	6.8	-7.7	CC 02 172	13.1	11.4	CC 02 192	18.4	17.7	CC 01 58	10.3	-10.3	CC 01 00	10.2	14.9	CC 01 00	10.7	14.9
CC 00 164	6.9	-7.7	CC 02 176	11.4	11.4	CC 02 196	6.5	6.5	CC 01 59	15.4	19.4	CC 01 00	10.5	-10.2	CC 01 00	7.4	-4.8
CC 00 168	8.4	-8.4	CC 02 180	6.7	6.7	CC 02 200	7.1	7.1	CC 01 60	31.8	-31.8	CC 01 00	11.4	-11.4	CC 01 00	10.4	0.6
CC 00 172	5.7	-4.6	CC 02 184	11.5	-11.5	CC 02 204	7.5	-8.5	CC 01 61	18.9	-12.9	CC 01 00	15.9	15.9	CC 01 00	10.1	9.1
CC 00 176	11.4	-8.4	CC 02 188	31.0	-33.3	CC 02 208	8.8	5.8	CC 01 62	11.3	12.5	CC 01 00	7.3	6.4	CC 01 00	20.7	8.6
CC 00 180	5.4	-0.1	CC 02 192	87.8	-65.6	CC 02 212	6.8	5.8	CC 01 63	14.8	14.8	CC 01 00	10.4	10.4	CC 01 00	17.4	-0.8
CC 00 184	31.9	-24.6	CC 02 196	8.8	-8.8	CC 02 216	7.8	-7.8	CC 01 64	18.8	-4.7	CC 01 00	21.7	13.7	CC 01 00	6.1	5.4
CC 00 188	4.0	-1.7	CC 02 200	7.8	7.8	CC 02 220	7.8	7.8	CC 01 65	21.8	-1.7	CC 01 00	26.4	-6.7	CC 01 00	8.1	5.4
CC 00 192	5.5	5.1	CC 02 204	13.4	-13.4	CC 02 224	4.2	4.2	CC 01 66	7.0	1.7	CC 01 00	15.9	5.2	CC 01 00	11.1	-1.9
CC 00 196	4.8	8.8	CC 02 208	10.8	-10.8	CC 02 228	9.3	-11.9	CC 01 67	21.9	-12.8	CC 01 00	13.1	-34.2	CC 01 00	14.5	-15.5
CC 00 200	19.0	-19.0	CC 02 212	38.8	-39.2	CC 02 232	5.9	-3.7	CC 01 68	12.9	-12.8	CC 01 00	2.7	1.7	CC 01 00	5.6	-2.8
CC 00 204	12.7	-14.6	CC 02 216	10.6	-1.8	CC 02 236	6.0	-1.0	CC 01 69	22.8	7.0	CC 01 00	11.8	-9.7	CC 01 00	10.3	-2.8
CC 00 208	8.7	-8.7	CC 02 220	5.6	-1.8	CC 02 240	8.1	-1.0	CC 01 70	9.8	9.8	CC 01 00	21.1	-11.4	CC 01 00	10.2	25.9
CC 00 212	8.7	-8.7	CC 02 224	15.2	-19.8	CC 02 244	9.3	-11.9	CC 01 71	8.1	7.9	CC 01 00	11.4	-11.4	CC 01 00	5.2	1.9
CC 00 216	6.4	-2.4	CC 02 228	6.7	-10.8	CC 02 248	9.1	6.8	CC 01 72	19.4	19.4	CC 01 00	11.4	-11.4	CC 01 00	23.2	25.9
CC 00 220	8.4	8.4	CC 02 232	8.7	-10.8	CC 02 252	8.7	-11.9	CC 01 73	18.8	18.8	CC 01 00	11.4	-11.4	CC 01 00	11.4	-11.4
CC 00 224	8.4	8.4	CC 02 236	8.7	-11.1	CC 02 256	9.2	-6.8	CC 01 74	16.3	-1.6	CC 01 00	11.4	-11.4	CC 01 00	26.8	-21.4
CC 00 228	14.4	14.4	CC 02 240	17.4	-17.6	CC 02 260	24.4	-24.4	CC 01 75	18.7	-1.7	CC 01 00	33.0	28.6	CC 01 00	5.1	0.7
CC 00 232	8.7	-37.7	CC 02 244	17.4	-17.6	CC 02 264	24.4	-24.4	CC 01 76	18.7	-1.7	CC 01 00	19.0	19.0	CC 01 00	26.7	-26.7
CC 00 236	8.7	-8.7	CC 02 248	17.4	-17.6	CC 02 268	24.4	-24.4	CC 01 77	18.7	-1.7	CC 01 00	11.4	-11.4	CC 01 00	43.0	-44.0
CC 00 240	8.7	-8.7	CC 02 252	8.2	-3.7	CC 02 272	7.1	-6.8	CC 01 78	16.							

Table I (suite)

hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c
11 01-20	7.1	-1.7	02 02 11	50.9	5.4	C4 02-17	6.5	-1.9	C7 02-01	22.8	-23.1	L1 03 03	19.0	-6.9	C3 03-02	4.1	7.0
11 01-19	7.0	-1.7	CC 02 12	70.0	-11.2	C4 02-16	6.2	-1.5	C7 02 00	6.5	6.5	L1 03 04	2.0	-0.3	C3 03-01	8.1	-15.3
11 01-18	6.9	-0.2	CC 02 19	14.0	-17.0	C4 02-15	6.0	-1.3	C7 02 01	6.5	-8.0	L1 03 07	4.6	-7.7	C3 03 00	3.6	3.4
11 01-17	3.8	-0.1	CC 02 07	7.1	-7.1	C4 02-14	5.8	-0.8	C7 02 02	6.0	5.5	L1 03 08	4.6	-3.8	C3 03 01	3.3	-1.0
11 01-16	6.7	-5.4	CC 02 15	7.5	-7.1	C4 02-13	6.1	4.2	C7 02 03	6.2	-7.0	L1 03 09	4.6	2.2	C3 03 02	6.9	-6.0
11 01-15	6.8	-4.1	CC 02 18	6.6	-0.4	C4 02-12	11.7	11.6	C7 02 04	6.5	-2.0	L1 03 10	9.6	9.3	C3 03 03	3.5	-0.2
11 01-14	6.4	-1.8	CC 02 17	8.9	-9.9	C4 02-11	11.0	-12.4	C7 02 05	13.5	-7.5	L1 03 11	16.7	13.5	C3 03 04	4.0	-7.1
11 01-13	9.3	+4.9	C1 02-16	6.5	-3.7	C4 02-10	5.5	-6.8	C7 02 06	13.5	-5.0	L1 03 12	10.7	10.7	C3 03 05	3.6	-1.5
11 01-12	21.7	+22.9	C1 02-15	2.6	-2.6	C4 02-09	10.2	-12.0	C7 02 07	12.7	-7.7	L1 03 13	8.6	-8.1	C3 03 06	4.2	-6.2
11 01-11	11.9	-18.3	C1 02-14	8.2	12.2	C4 02-08	10.8	-14.7	C7 02 08	7.0	-14.6	L1 03 14	24.5	10.6	C3 03 07	4.4	-5.0
11 01-10	8.4	-0.9	C1 02-13	9.8	10.6	C4 02-07	15.0	-20.4	C7 02 09	16.8	19.3	L1 03 15	20.0	9.8	C3 03 08	4.0	-3.7
11 01-09	13.3	-15.2	C1 02-12	4.2	9.8	C4 02-06	22.0	-28.3	C7 02 10	22.5	-7.5	L1 03 16	14.0	21.4	C3 03 09	7.9	-4.4
11 01-08	12.0	-17.8	C1 02-11	5.9	5.1	C4 02-05	13.8	-21.7	C7 02-14	8.4	-8.2	C2 03-14	3.9	2.6	C6 03-17	17.2	20.1
11 01-07	8.4	-6.8	C1 02-10	4.5	4.2	C4 02-04	12.2	-14.2	C7 02-19	10.2	-10.2	L1 03-18	12.0	11.9	C6 03-16	4.1	-0.7
11 01-06	9.3	10.0	C1 02-09	14.2	-10.4	C4 02-03	36.3	-39.9	C7 02-12	6.2	-4.3	C2 03-12	19.4	11.2	C6 03-15	7.3	-6.7
11 01-05	9.5	2.2	C1 02-08	80.9	-94.9	C4 02-02	9.2	-10.6	C7 02-11	8.0	3.9	C2 03-11	3.4	3.8	C6 03-14	3.9	2.7
11 01-04	6.8	-6.7	C1 02-07	9.1	-18.9	C4 02-01	18.8	-15.7	C7 02-10	7.7	-9.6	C2 03-10	3.8	-1.8	C6 03-13	5.1	-0.0
11 01-03	6.8	3.2	C1 02-06	13.4	-11.5	C4 02 00	50.2	47.4	C7 02-09	17.0	-10.6	C2 03-09	3.0	0.2	C6 03-12	4.1	4.7
11 01-02	10.8	8.9	C1 02-05	28.9	-28.9	C4 02 00	22.9	-22.9	C7 02-08	20.7	-20.6	C2 03-08	3.2	-4.3	C6 03-11	32.2	16.8
11 01-01	6.8	6.3	C1 02-04	17.6	-19.6	C4 02 00	4.5	0.7	C7 02-07	19.5	-20.7	C2 03-07	12.4	-9.4	C6 03-10	3.6	-3.2
11 01 00	9.8	-6.5	C1 02-03	6.5	-5.2	C4 02 03	4.7	-6.7	C7 02-06	8.7	8.7	C2 03-06	2.1	-3.7	C6 03-09	3.5	-5.3
11 01 01	7.6	-4.6	C1 02-02	10.1	-14.3	C4 02 04	15.8	-21.6	C7 02-05	9.9	-7.9	C2 03-05	7.2	-9.4	C6 03-08	3.5	-2.8
11 01 02	20.8	-14.2	C1 02-01	21.5	25.9	C4 02 05	9.3	4.5	C7 02-04	13.5	11.3	C2 03-04	1.7	4.4	C6 03-07	3.4	3.3
11 01 03	7.1	0.0	C1 02 00	13.7	-28.9	C4 02 06	11.2	21.3	C7 02-03	15.6	-15.2	C2 03-03	1.6	10.6	C6 03-06	7.4	-1.9
11 01 04	9.1	-8.7	C1 02 01	10.1	-9.0	C4 02 07	5.8	-5.3	C7 02-02	8.1	-8.1	C2 03-02	19.0	19.0	C6 03-05	3.4	-12.6
11 01 05	7.9	7.4	C1 02 02	23.0	21.0	C4 02 08	5.8	-3.0	C7 02-01	23.4	-24.2	C2 03-01	12.4	12.1	C6 03-04	21.0	-22.6
11 01 06	12.7	30.8	C1 02 03	5.5	5.1	C4 02 09	8.0	-6.2	C7 02 00	8.2	-1.3	C2 03 00	20.6	-19.1	C6 03-03	8.2	10.3
11 02 07	12.8	14.0	C1 02 04	73.7	-65.8	C4 02 10	6.3	+4.1	C7 02 01	6.3	-5.9	C2 03 04	20.6	-19.1	C6 03-02	3.5	1.1
11 01 08	24.1	21.9	C1 02 05	34.4	-7.1	C4 02 11	11.3	12.5	C7 02 02	8.5	3.2	C2 03 05	3.0	0.2	C6 03-01	7.2	-7.8
11 01 09	8.1	-3.4	C1 02 06	9.1	-7.3	C4 02 12	22.3	-24.3	C7 02 03	7.3	6.8	C2 03 06	16.7	-16.9	C6 03-00	6.2	6.3
11 01 10	11.0	-13.4	C1 02 07	93.5	-91.5	C4 02 13	12.6	13.2	C7 02 04	11.4	-14.5	C2 03 07	32.7	-29.2	C6 03 01	3.7	-5.8
11 01 11	20.6	19.1	C1 02 08	48.5	-49.1	C4 02 14	7.1	-7.1	C7 02 05	28.8	-28.8	C2 03 08	16.2	-16.2	C6 03 02	11.3	-11.3
11 01 12	7.8	-2.4	C1 02 09	15.0	22.7	C4 02 15	12.1	-13.2	C7 02 06	14.4	-14.0	C2 03 09	9.0	-3.2	C6 03 03	3.8	0.7
11 01 13	6.9	-0.4	C1 02 10	21.5	-18.0	C4 02 16	6.3	-7.5	C7 02 07	20.0	21.0	C2 03 10	25.8	-20.4	C6 03 04	3.9	-9.3
11 01 14	7.9	-9.4	C1 02 11	5.8	-7.3	C4 02 17	18.0	-21.8	C7 02 08	18.7	-7.0	C2 03 11	4.2	-3.8	C6 03 05	4.1	-0.2
11 01 15	12.9	-3.8	C1 02 12	5.8	2.3	C4 02 18	29.8	31.4	C7 02-14	8.7	5.1	C2 03 12	5.3	7.9	C6 03 06	4.0	9.2
11 01 16	11.4	-10.7	C1 02 13	6.0	0.8	C4 02-19	7.1	6.4	C7 02-11	7.8	-6.4	C2 03 13	16.2	-7.9	C6 03 07	6.5	-6.2
11 01 17	13.9	-1.3	C1 02 14	6.3	0.2	C4 02-20	22.9	-27.4	C7 02-12	6.5	3.0	C2 03 14	10.9	-14.0	C6 03 08	4.2	3.5
11 01 18	8.9	23.2	C1 02 15	7.9	11.8	C4 02-21	6.3	1.5	C7 02-21	28.9	10.1	C2 03 15	15.9	-8.6	C6 03 09	3.5	-11.6
11 01 19	84.4	-93.2	C1 02 16	14.9	-15.2	C4 02 22	8.2	-1.8	C7 02-17	8.2	-2.9	C2 03 16	4.2	-4.2	C6 03 10	8.1	-7.1
11 01 20	95.3	-93.0	C1 02 17	15.8	-14.0	C4 02 23	5.8	-7.3	C7 02-18	9.3	9.0	C2 03 16	4.8	3.7	C6 03-12	8.1	-12.0
11 01 21	20.9	12.5	C1 02 18	20.9	-12.0	C4 02 24	5.8	-7.5	C7 02-19	10.8	-21.8	C2 03 17	4.2	-4.2	C6 03 13	8.1	-9.8
11 01 22	61.8	9.7	C2 02-18	14.1	12.7	C4 02 25	5.4	-2.5	C9 02-07	15.4	-9.5	C3 03-14	21.0	-23.6	C7 03-10	6.0	2.7
11 01 23	10.8	-3.7	C2 02-17	13.7	-15.1	C4 02-21	8.9	-23.1	C9 02-08	17.8	17.9	C3 03-13	3.7	-1.1	C7 03-09	6.5	-4.4
11 01 24	9.4	-1.1	C2 02-16	8.9	-9.5	C4 02-20	11.8	-11.8	C9 02-09	7.8	-9.8	C3 03-12	8.0	-8.8	C7 03-08	9.7	-9.8
11 01 25	11.1	-21.8	C2 02-15	8.0	-2.1	C4 02-09	7.0	-9.7	C9 02-10	8.4	8.4	C3 03-11	10.8	4.7	C7 03-07	9.7	-3.3
11 01 26	7.8	-6.4	C2 02-14	10.2	-8.2	C4 02-08	5.8	-8.3	C9 02-11	21.1	21.8	C3 03-10	10.1	-11.7	C7 03-06	8.4	-10.1
11 01 27	7.1	-6.4	C2 02-13	8.2	-10.1	C4 02-07	17.8	-12.4	C9 02-12	8.5	14.7	C3 03-09	10.5	-14.5	C7 03-05	8.4	-11.3
11 01 28	11.0	-3.7	C2 02-12	12.8	11.4	C4 02-06	11.3	-9.5	C9 02-13	8.2	10.0	C3 03-08	12.0	11.9	C7 03-04	7.4	-7.9
11 01 29	10.2	-10.2	C2 02-11	10.8	-10.8	C4 02-05	19.7	-8.0	C9 02-14	8.0	-8.0	C3 03-07	9.0	-9.0	C7 03-03	9.2	-9.2
11 01 30	23.1	-34.5	C2 02-10	18.1	-26.2	C4 02-04	17.1	-17.7	C9 02-15	10.1	10.8	C3 03-06	7.8	-6.6	C7 03-02	3.7	-0.2
11 01 31	7.3	2.2	C2 02-09	24.2	-16.8	C4 02-03	24.2	-28.4	C9 02-16	10.1	8.6	C3 03-05	15.6	-15.6	C7 03-01	3.8	-4.1
11 01 32	11.2	-11.2	C2 02-08	15.0	-17.5	C4 02-02	8.5	-8.5	C9 02-17	18.9	-9.9	C3 03-04	7.7	-7.7	C7 03 00	3.9	6.9
11 01 33	10.4	7.6	C2 02-07	26.2	-10.7	C4 02-01	21.9	-29.7	C9 02 04	20.9	-21.3	C3 03-03	2.4	-3.0	C7 03 01	3.9	-8.0
11 01 34	11.8	-9.4	C2 02-06	2.6	-2.6	C4 02 00	16.5	-7.8	C9 02 05	15.9	-15.9	C3 03-02	8.0	-8.0	C7 03 02	4.9	-4.9
11 01 35	7.2	2.5	C2 02-05	17.8	-17.2	C4 02 01	23.2	-18.8	C9 02 06	17.5	-16.5	C3 03-01	2.7	-0.3	C7 03 03	12.2	9.9
11 01 36	14.8	-12.0	C2 02-04	8.6	-12.4	C4 02 02	15.1	-14.0	C9 02-12	9.8	-9.3	C3 03 00	2.9	0.6	C7 03 04	8.1	-7.5
11 01 37	8.0	-2.5	C2 02-03	15.8	-14.8	C4 02-22	13.0	-14.8	C9 02-13	9.8	12.0	C3 03-15	24.8	-24.8	C7 03 05	11.9	-11.6
11 01 38	38.6	46.0	C2 02-03	13.4	17.7	C4 02 23	4.8	-1.3	C9 02-14	7.4	6.9	C3 03-05	28.2	-29.3	C7 03-10	4.0	-3.2
11 01 39	7.1	-2.3	C2 02-02	15.8	-15.0	C4 02-24	10.3	-12.3	C9 02-15	8.7	-7.7	C3 03-06	12.1	-12.1	C7 03-11	6.0	-6.0
11 01 40	15.1	-8.4	C2 02-01	23.0	-24.												

Tableau 2. Coordonnées finales et paramètres d'agitation thermique

	Molécule A				Molécule B			
	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B_i</i>	<i>B_i</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C(1)	0,2665	0,5225	0,0844	3,9 Å ²	3,0 Å ²	0,0986	0,8497	0,3697
C(2)	0,1989	0,5210	0,1017	3,3	3,3	0,1513	0,6793	0,4155
C(3)	0,2185	0,6366	0,1465	3,5	3,5	0,2383	0,6226	0,4308
C(4)	0,3073	0,7726	0,1785	3,8	3,7	0,2826	0,7441	0,4003
C(5)	0,4560	0,9343	0,1900	4,4	4,0	0,2704	1,0067	0,3242
C(6)	0,5180	0,9520	0,1710	4,9	4,2	0,2200	1,1603	0,2799
C(7)	0,4971	0,8342	0,1245	5,1	4,1	0,1307	1,2188	0,2651
C(8)	0,4153	0,6855	0,0954	4,2	3,7	0,0911	1,1236	0,2945
C(9)	0,3524	0,6672	0,1136	3,4	2,9	0,1419	0,9632	0,3398
C(10)	0,3734	0,7918	0,1600	3,2	2,9	0,2306	0,9093	0,3536
O(1)	0,2490	0,3996	0,0437	5,4	4,5	0,0205	0,9076	0,3570
O(H ₃)	0,1094	0,3795	0,0690	4,7	3,8	0,1059	0,5544	0,4465
N(H ₂)	0,1600	0,6533	0,1659	4,8	4,1	0,2916	0,4509	0,4713
O(4)	0,3211	0,8673	0,2192	6,4	5,4	0,3616	0,7033	0,4157
(N)H	0,1082	0,5389	0,1475			0,3511	0,4163	0,4703
(N)H	0,1845	0,7654	0,1952			0,2680	0,3161	0,4894
W	0,4781	0,3339	0,0029	5,0				

Tableau 3. Distances et angles de liaison

	Molécule A	Molécule B	Valeur moyenne
C(1)—C(2)	1,47 Å	1,46 Å	1,46 ₅ Å
C(2)—C(3)	1,35	1,36	1,35 ₅
C(3)—C(4)	1,50	1,52	1,51 ₀
C(4)—C(10)	1,47	1,47	1,47 ₀
C(10)—C(5)	1,41	1,40	1,40 ₅
C(5)—C(6)	1,40	1,40	1,40 ₀
C(6)—C(7)	1,40	1,40	1,40 ₀
C(7)—C(8)	1,41	1,40	1,40 ₅
C(8)—C(9)	1,41	1,42	1,41 ₅
C(9)—C(10)	1,41	1,39	1,40 ₀
C(9)—C(1)	1,46	1,48	1,47 ₀
C(1)—O(1)	1,25	1,23	1,24 ₀
C(2)—CH ₃	1,52	1,54	1,53 ₀
C(3)—NH ₂	1,37	1,36	1,36 ₅
C(4)—O(4)	1,23	1,23	1,23 ₀
C(9)—C(1)—C(2)	120° 5	118° 5	119° 5
C(1)—C(2)—C(3)	119 5	121 5	120 5
C(2)—C(3)—C(4)	121 0	120 0	120 5
C(3)—C(4)—C(10)	119 0	120 0	119 5
C(4)—C(10)—C(9)	119 0	118 5	118 7
C(9)—C(10)—C(5)	122 5	121 5	122 0
C(10)—C(5)—C(6)	118 5	119 0	118 7
C(5)—C(6)—C(7)	120 5	120 0	120 2
C(6)—C(7)—C(8)	121 5	120 5	121 0

Table 3 (suite)

	Molécule A	Molécule B	Valeur moyenne
C(7)—C(8)—C(9)	118 5	119 5	119 0
C(8)—C(9)—C(10)	119 5	119 0	119 2
C(10)—C(9)—C(1)	120 0	121 5	120 7
C(9)—C(1)—O(1)	120 0	120 5	120 2
O(1)—C(1)—C(2)	119 0	120 5	119 7
C(1)—C(2)—CH ₃	118 5	118 0	118 2
C(H ₃)—C(2)—C(3)	122 0	120 0	121 0
C(2)—C(3)—N(H ₂)	124 5	125 5	125 0
N(H ₂)—C(3)—C(4)	114 5	114 5	114 5
C(3)—C(4)—O(4)	118 0	118 5	118 2
O(4)—C(4)—C(10)	123 0	121 5	122 2

La liaison C(2)—CH₃ = 1,53 Å est très proche de la liaison aliphatique*.

Par contre, la liaison C—NH₂ dont la longueur est de 1,36₅ Å est considérablement raccourcie comme toujours quand le radical NH₂ est lié à un cycle aromatique.

* Il serait possible en tenant compte de la contribution des trois hydrogènes, de trouver que la distance C(3)—C(4) est légèrement plus courte (voisine de 1,50 Å) (Housty, 1966).

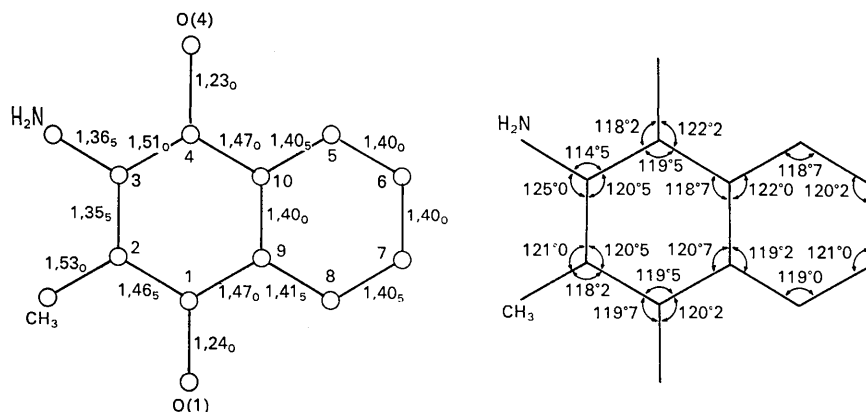


Fig. 1. Valeurs moyennes des angles et distances interatomiques intramoléculaires.

Le cycle benzénique

Ce cycle est très régulier, les distances carbone-carbone sont un peu longues (1,40₆ Å en moyenne), mais il faut remarquer que les hydrogènes attenants n'ont pas été placés*: on peut admettre que les longueurs obtenues sont trop fortes de 0,01 Å environ.

Chélation

Comme dans les dérivés halogénés la molécule est chélatée: la distance intramoléculaire N(H)···O(4)=2,66 Å est très courte. Il lui correspond (Fig. 7) la distance (N)H···O(4)=2,10 Å. Les liaisons C(4)=O(4) et C(3)-N(H₂) ont tendance à se fermer: les angles internes NC(3)C(4)=114° et OC(4)C(3)=118° indiquent une déformation qui est en faveur de l'hypothèse d'une forte liaison NH···O. La même tendance était observée dans les dérivés bromé et chloré.

Planéité

Les molécules *A* et *B* ont respectivement pour plan moyen dans le système d'axes orthonormés *Oxyz'*:

$$0,1847x - 0,9079y + 0,3757z' + 0,3764 = 0$$

$$0,0483x - 0,8869y + 0,4589z' - 0,2135 = 0$$

Les écarts en Å des atomes à ce plan sont pour chacune des molécules les suivants:

	Molécule <i>A</i>	Molécule <i>B</i>
C(1)	0,03 Å	-0,06
C(2)	-0,03	-0,06
C(3)	-0,03	-0,01
C(4)	0,02	0,08

* Même remarque concernant contribution de l'atome d'hydrogène.

	Molécule <i>A</i>	Molécule <i>B</i>
C(5)	0,01	0,06
C(6)	-0,01	0,02
C(7)	-0,03	-0,03
C(8)	0,01	-0,04
C(9)	0,02	-0,01
C(10)	0,01	0,05
O(1)	0,09	-0,09
C(H ₃)	-0,08	-0,16
N(H ₂)	-0,12	-0,07
O(4)	0,05	0,19

Les molécules ne sont pas rigoureusement planes [C(1)C(2)C(3)C(4)]. Le noyau quinonique surtout dans la molécule *B* est fortement déformé et les substituants sont nettement en dehors du plan moyen. Nous aborderons le problème de ces déformations en les reliant aux interactions moléculaires.

Interactions moléculaires

Les distances interatomiques les plus courtes sont données Tableau 4. Nous pouvons distinguer plusieurs sortes de liaisons:

(a) *Les liaisons hydrogène*

Sont bien caractérisées, les liaisons N(H)···O(1) qui s'exercent entre deux molécules indépendantes de méthyl-2-amino-3-naphtoquinone-1,4 auxquelles correspondent les deux distances interatomiques égales (2,98 et 2,99 Å): d'une part entre l'amine de *A* et l'oxygène cétonique de *B* et d'autre part entre l'amine de *B* et l'oxygène cétonique de *A*. Nous avons obtenu une valeur identique dans le dérivé bromé (2,98 Å) et une distance plus courte dans le dérivé chloré (2,85 Å).

Tableau 4. *Distances intermoléculaires les plus courtes*

O(4, <i>BI</i>) ····· <i>W</i>	2,81 Å	C(8, <i>BI</i>) ····· C(1, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,65 Å
N(<i>BI</i>) ····· O(1, <i>AIV</i>)	2,98	C(7, <i>BI</i>) ····· C(9, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,66
N(<i>AIII</i> - <i>a</i>) ··· O(1, <i>BI</i>)	2,99	C(5, <i>BI</i>) ····· C(4, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,67
N(<i>BI</i>) ····· <i>W</i>	3,13	C(6, <i>BI</i>) ····· C(10, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,67
O(4, <i>AI</i>) ····· C(6, <i>BI</i>)	3,26	C(3, <i>AI</i>) ····· C(2, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,68
O(4, <i>BI</i>) ····· <i>W</i>	3,33	C(10, <i>AI</i>) ····· C(9, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,67
C(H ₃)(<i>BI</i>) ··· O(1, <i>AIV</i>)	3,42	O(4, <i>AI</i>) ····· C(6, <i>AIII</i> - <i>b</i>)	3,68
C(2, <i>BI</i>) ····· N(<i>BI</i> + <i>b</i>)	3,45	C(7, <i>BI</i>) ····· C(10, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,69
O(4, <i>BI</i>) ····· C(7, <i>AIII</i> - <i>b</i>)	3,47	C(6, <i>AI</i>) ····· C(7, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,69
C(1, <i>BI</i>) ····· C(2, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,49	O(4, <i>AI</i>) ····· C(3, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,70
C(4, <i>BI</i>) ····· N(<i>BI</i> + <i>b</i>)	3,49	C(3, <i>AI</i>) ····· C(H ₃)(<i>AI</i> + <i>b</i>)	3,71
C(5, <i>BI</i>) ····· C(9, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,52	C(4, <i>AI</i>) ····· C(2, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,71
C(10, <i>BI</i>) ····· C(4, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,52	C(H ₃)(<i>BI</i>) ··· C(H ₃)(<i>AIII</i> - <i>a</i>)	3,71
C(6, <i>BI</i>) ····· C(5, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,54	C(2, <i>BI</i>) ····· C(H ₃)(<i>BI</i> + <i>b</i>)	3,72
O(1, <i>BI</i>) ····· C(H ₃)(<i>BI</i> + <i>b</i>)	3,56	O(1, <i>BI</i>) ····· C(2, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,72
C(9, <i>AI</i>) ····· O(1, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,56	O(4, <i>AI</i>) ····· C(4, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,73
C(7, <i>AI</i>) ····· C(8, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,57	C(4, <i>BI</i>) ····· C(3, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,73
C(1, <i>BI</i>) ····· C(H ₃)(<i>BI</i> + <i>b</i>)	3,59	C(7, <i>BI</i>) ····· N(<i>AI</i> + <i>b</i>)	3,73
C(5, <i>AI</i>) ····· C(10, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,60	C(5, <i>BI</i>) ····· O(4, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,74
C(9, <i>AI</i>) ····· C(1, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,60	C(6, <i>BI</i>) ····· N(<i>AI</i> + <i>b</i>)	3,75
C(10, <i>BI</i>) ····· C(2, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,62	C(5, <i>BI</i>) ····· C(7, <i>AIII</i>)	3,79
C(1, <i>AI</i>) ····· O(1, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,62	C(2, <i>BI</i>) ····· N(<i>BI</i> + <i>b</i>)	3,76
C(6, <i>AI</i>) ····· C(8, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,63	C(9, <i>BI</i>) ····· C(1, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,76
C(2, <i>AI</i>) ····· C(H ₃)(<i>AI</i> + <i>b</i>)	3,64	N(<i>AI</i>) ····· C(6, <i>BI</i>)	3,78
C(5, <i>AI</i>) ····· C(9, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,64	C(5, <i>BI</i>) ····· C(10, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,78
C(10, <i>AI</i>) ····· C(1, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,64	C(7, <i>BI</i>) ····· C(8, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,79
C(10, <i>BI</i>) ····· C(3, <i>BI</i> + <i>b</i>)	3,64	C(8, <i>AI</i>) ····· O(1, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,80
C(4, <i>AI</i>) ····· C(3, <i>AI</i> + <i>b</i>)	3,66	C(7, <i>BI</i>) ····· O(1, <i>BIII</i> - <i>a</i>)	3,59

Sont bien caractérisées également, les liaisons $W(H)\cdots O=2,81 \text{ \AA}$ s'exerçant entre une molécule d'eau et le groupement cétonique O(4) d'une molécule *B*. L'un des hydrogènes de l'eau étant probablement localisé au voisinage de cette liaison, le deuxième hydrogène de la molécule d'eau permettrait de lier deux molécules d'eau entr'elles. Les distances entre les sites offerts aux molécules d'eau sont $1,44 \text{ \AA}$ et $2,72 \text{ \AA}$; la première distance interdit l'occupation simultanée de sites aussi proches, la deuxième correspond à une liaison hydrogène normale. Dans cette hypothèse, on devrait s'attendre à ce que une période *b*, contenant deux molécules d'eau, alterne régulièrement avec une période n'en contenant aucune; étant donné que nous

n'avons pas observé de surstructure suivant *b*, il faut supposer qu'il y a un déficit en H_2O de telle sorte que deux périodes vides d'eau puissent se succéder: un déficit même très faible permet alors d'envisager une occupation statistique des sites H_2O . Il y aurait donc un peu moins d'une molécule d'eau pour quatre molécules $C_{11}O_2NH_9$.

Beaucoup moins évidentes sont les liaisons entre groupement amine et eau. La distance $N\cdots W=3,13 \text{ \AA}$ entre l'azote d'une molécule *B* et l'eau peut s'interpréter comme liaison hydrogène; mais l'hydrogène du groupement amine qui serait susceptible d'établir une telle liaison participe déjà à la liaison intramoléculaire (chélation). Pour qu'une telle liaison $NH\cdots W$ existe, il

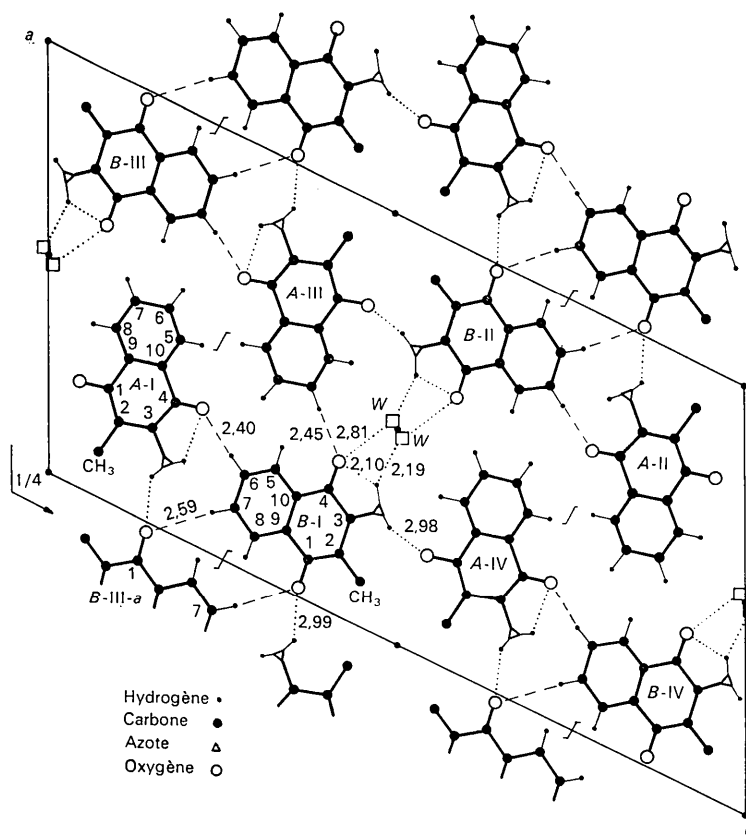


Fig. 2. Projection (010) de la structure.

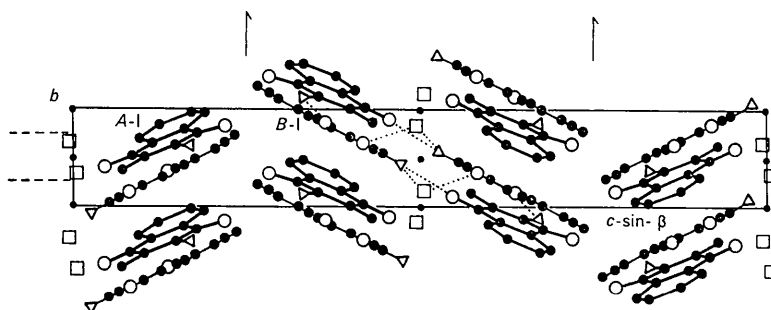


Fig. 3. Projection de la structure suivant [100].

faut donc admettre que cet hydrogène est un hydrogène bifide*; en faveur de cette dernière hypothèse nous ferons deux remarques:

À savoir que:

l'ensemble formé par les N, H, O, *W* est presque plan: Ces atomes sont en effet, contenus, à 0,5 Å près, dans le plan moyen de la molécule *B*. D'ailleurs les atomes *W*, N, et H qui sont légèrement hors de ce plan, s'en écartent du même côté.

les angles et les distances qui sont représentés Fig. 7 rendent parfaitement plausible l'hypothèse d'une liaison hydrogène N(H)···*W* puisque l'angle *W*-N-H = 22° est très inférieur à la valeur limite 34° généralement admise et pour laquelle des liaisons H ont été observées sur dérivés deutérés (Craven & Takei, 1964).

(b) Les liaisons CH···O

Il semble bien que de telles liaisons existent dans ce composé: en effet nous observons une distance très courte (3,26 Å) séparant les deux atomes O(*A* I,4) et C(*B* I,6). La liaison C(6)-H fait un angle de 30° avec la droite C(6)···O(4) et la distance O···H, en position présumée à 1 Å de l'atome de carbone, serait de 2,4₀ Å.

Une autre liaison de ce type existe peut-être entre l'atome de carbone C(7) de la molécule *A*(III-*b*) et l'oxygène O(4) de la molécule *B*(I). L'alignement, ici encore, C(2)-H···O(4) est rigoureux en projection (Fig. 2) et C-H fait avec C(7)···O(4) un angle très faible, voisin de 13°. La distance H···O est ici encore de 2,4₅ Å alors que la distance C(7)···O(4) = 3,47 Å est très supérieure à celle de C(6)···O(4). À la distance C(7, *BI*)···O(1, *BIII-a*) = 3,59 Å correspond une distance (C)H···O de 2,59 Å car l'angle que fait C-H avec C···O n'est ici que de 10°. Ce contact est plus étroit que la somme des rayons de van der Waals (2,7Å).

Nous citerons à titre comparatif les quelques distances suivants:

C(5)H···O(8) = 3,28 Å	} (Parry, 1954)
C(2)H···O(8) = 3,19	
C(8)H···O(2) = 3,22	(Sutor, 1958 <i>a</i>)
C(8)H···O = 3,18	(Sutor, 1958 <i>b</i>)
C(4)H···O = 3,01	(Pandraud, 1961)
C(6)H···O(8) = 3,23	(Hoogsteen, 1963)
C(4)H···O(5') = 3,23	} (Furberg, Petersen & Rømming, 1965)
C(5)H···O(5') = 3,35	

Comme les auteurs précédents nous pensons que ces 'contacts' ont la signification de liaisons. Dans le cas présent, cette liaison ferait jouer à l'oxygène O(4) de la molécule *A*, un rôle analogue à celui de l'oxygène O(4) de la molécule *B*, qui est lié à l'eau par une liaison hydrogène normale.

(c) Les liaisons de van der Waals

Elles s'exercent principalement entre les atomes des molécules de type *B* superposées par la période *b*. Les plans moléculaires sont plus serrés dans les empilements *B*(3,47 Å) que dans les empilements *A*(3,55 Å). De plus (Figs. 4 et 5), le mode de superposition des molécules *B* est beaucoup plus 'graphitique' que celui de *A*. Tout cela explique qu'entre molécules *B* on observe (Tableau 3) sept distances interatomiques inférieures à 3,56 Å, valeur la plus faible existant entre atomes de molécules *A* superposées.

Quelques autres contacts ne sont pas moins surprenants: ce sont notamment les 3,42 Å séparant le carbone méthyle de *B*(I) de l'oxygène cétonique O(1) de *A*(IV). Cette distance est inférieure à la somme des rayons de van der Waals.

Dougill & Jeffrey (1953) suggèrent que de tels rapprochements correspondent à de faibles associations par liaisons 'de polarisation': ils observent des distances 3,35, 3,54, 3,57 Å entre le carbone d'un groupe méthyle et les oxygènes de trois groupements cétoniques voisins, dans la structure du diméthyl oxalate.

Des distances C(H₃)···O plus faibles encore ont été observées: par Sutor (1958*b*) dans la caféine (3,28 Å) et (1963) dans l'acide tétraméthylurique (3,00 et 3,38 Å) et par Jellinek (1957) dans la muscarine (3,35 Å).

Écarts des substituants aux plans moyens des cycles

On peut observer (Fig. 6) un basculement du cycle paraquinonique de la molécule *B* suivant la direction O(1)-O(4); les cotes des atomes de *B* rencontrés successivement le long de cet axe sont:

$$\begin{aligned} O(1) &= +0,09 \text{ \AA} \\ C(1) &= +0,06 \\ C(4) &= -0,08 \\ O(4) &= -0,19 \end{aligned}$$

Ce basculement est dû à l'action du couple s'exerçant en O(4) et O(1): l'oxygène O(4) forme avec l'eau située à -1,70 Å du plan moyen de *B* une liaison *W*(H)···O = 2,81 Å assez forte. Il subit donc l'attraction de cette molécule d'eau et en conséquence s'écarte notablement du plan moyen de la molécule *B*. L'oxygène O(1) tend à se placer dans le plan de la molécule *A* pour favoriser la réalisation de la liaison O···HN; l'écart de 0,09 Å au plan moyen de *B* le place à 0,02 Å seulement du plan moyen de *A*'. Réciproquement l'atome d'azote de la molécule *A*' par son écart de 0,14 Å au plan de *A*' se place, à 0,04 près, dans le plan du noyau moléculaire de *B*.

L'atome de carbone du groupement méthyle de la molécule *B* est à -0,45 Å du plan de la molécule *A*; il s'écarte cependant de 0,16 Å du plan de la molécule *B* de façon à s'approcher au plus près de l'oxygène O(1) de la molécule *A* qui s'écarte lui aussi de son plan de -0,07 Å. Ces écarts aux plans moléculaires mettent en évidence la possible attirance déjà mentionnée des groupements méthyle et cétonique.

* Bifurcated hydrogen bond.

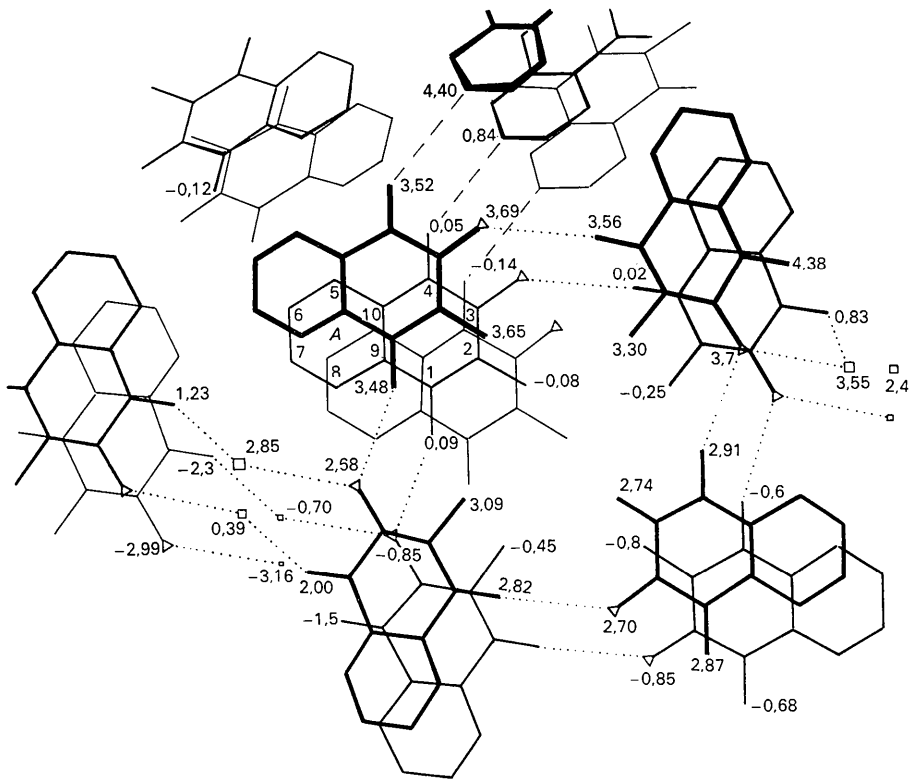


Fig.4. Environnement de la molécule *A* et cotes des atomes rapportées au plan moyen de *A*.

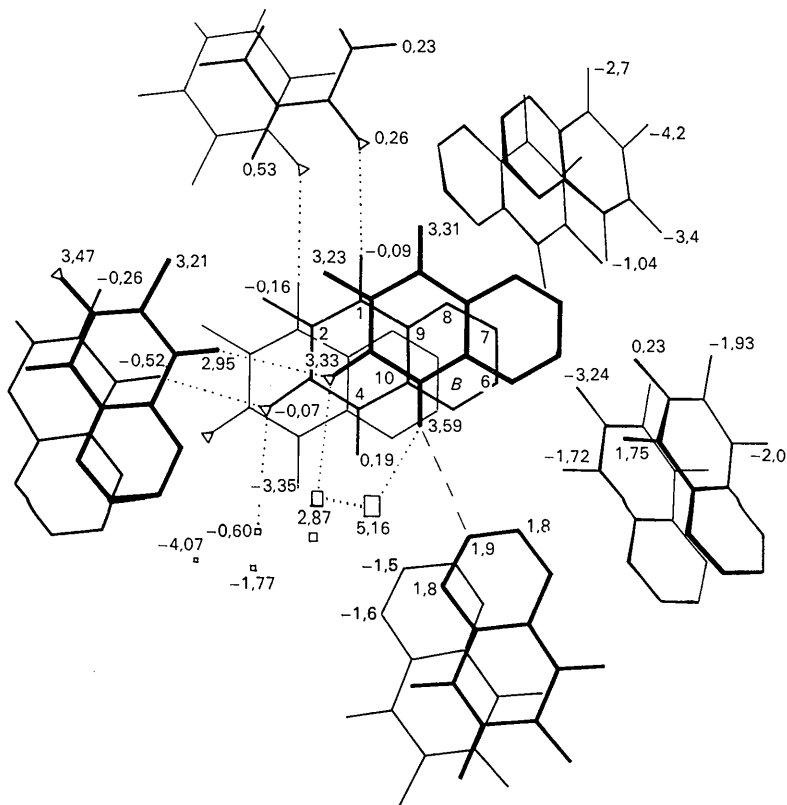


Fig.5. Environnement de la molécule *B* et cotes des atomes rapportées au plan moyen de *B*.

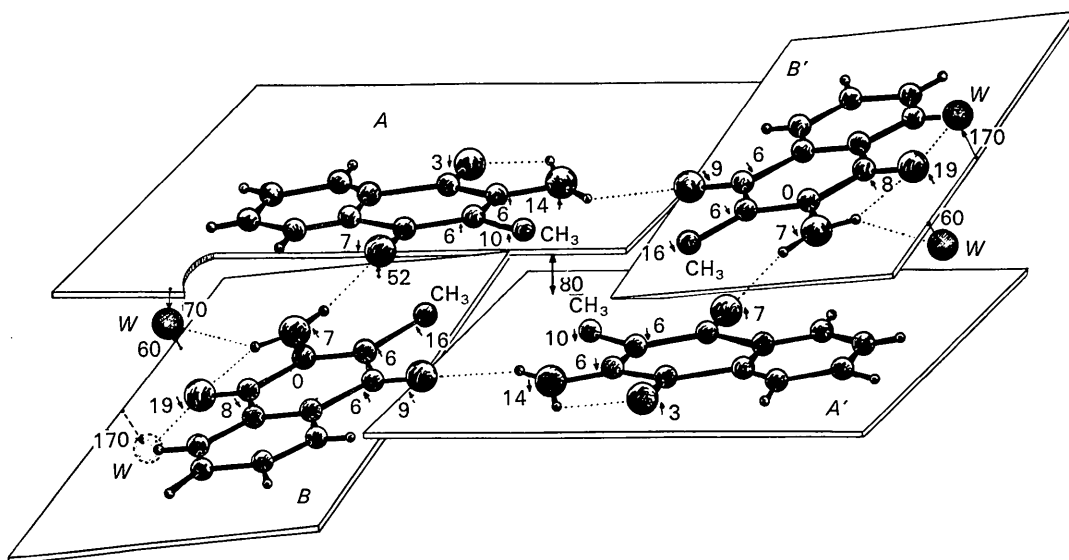


Fig. 6. Le feuillet tétramère (distances en centièmes d'Å)

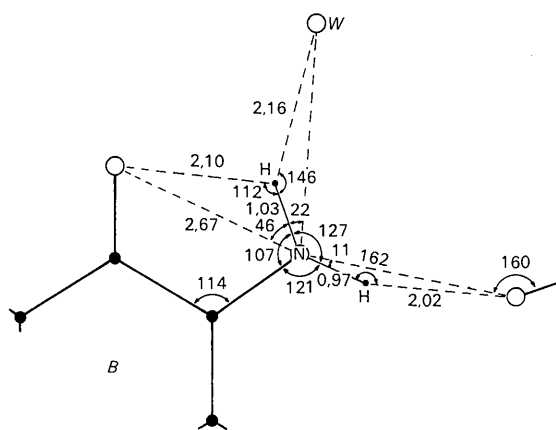
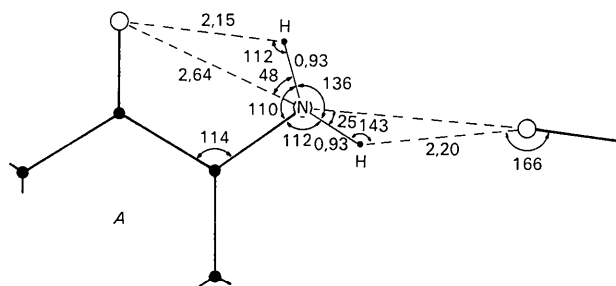


Fig. 7. Les groupements NH₂.

L'atome d'azote de *B* est lié tant à l'oxygène O(1) de *A* qu'à la molécule d'eau la plus proche. O(1) et *W* sont situés respectivement aux cotes 0,52 et 0,60 Å par rapport au plan moyen de *B*. Il n'est pas surprenant que cet atome d'azote s'écarte de 0,07 Å de ce même plan moléculaire.

Les groupements méthyle des molécules *A* et *A'* s'écartent de 0,10 Å de leurs plans moléculaires; il est

intéressant de remarquer qu'ils tendent à s'éloigner l'un de l'autre (centrosymétriquement), conséquence d'un effet stérique probable.

Agitation thermique et attaches moléculaires

Les atomes des molécules de type *A* sont très sensiblement plus agités que ceux des molécules *B*. Les valeurs de ces différentes agitations isotropes sont consignées dans le Tableau 2. Nous pouvons voir que les écarts sont particulièrement sensibles ($\Delta B \approx 1 \text{ \AA}^2$) pour les atomes C(6)C(7) ainsi que pour les substituants oxygène, méthyle et amine. Ils le sont un peu moins pour les atomes C(5) et C(8) pour lesquels $\Delta B \approx 0,5 \text{ \AA}^2$. Par contre les 4 atomes du cycle paraquinonique, le C(9) et le C(10) du cycle benzénique possèdent, d'une molécule à l'autre, les mêmes coefficients d'agitation thermique. On peut en conclure que les différences observées entre ces atomes relèvent plutôt de leur agitation thermique propre que des agitations thermiques d'ensemble des molécules. Ces variations ne peuvent s'expliquer que par un degré plus grand de liberté des atomes de *A* que de *B*. La superposition de type graphitique de *B* contribue peut être à ce blocage partiel des atomes en même temps que les liaisons hydrogène entre *B* et l'eau, que les molécules *A* ne possèdent pas. Ces liaisons hydrogène ne seraient que partiellement compensées par les liaisons CH...O de la molécule *A*.

Organisation de la structure

Les molécules de méthyl-2-amino-3-naphtoquinone-1,4 s'associent par liaisons hydrogène NH...O pour former des tétramères autour d'un centre de symétrie. Les plans des molécules *A* et *B* associées font entr'eux (Fig. 6) des angles de 9°30': en première approximation, l'ensemble de 80 atomes (en excluant les hydrogènes des groupements méthyle) peut être considéré comme plan.

Dans la direction x les tétramères qui se succèdent sont reliés par l'intermédiaire de l'eau: $(N)H \cdots W = 2,16 \text{ \AA}$ et $W(H) \cdots O = 2,81 \text{ \AA}$ et aussi par les interactions $(C)H \cdots O = 2,40 \text{ \AA}$.

Dans la direction y ce sont principalement les liaisons de van der Waals (superpositions) entre molécules de type B qui assurent cette cohésion. Cependant l'enchaînement $N(H) \cdots W = 3,13 \text{ \AA}$, $W(H) \cdots W = 2,72 \text{ \AA}$, $W(H) \cdots O = 2,81 \text{ \AA}$ permet de relier entr'eux deux feuillets tétramères. Cet enchaînement ne semble toutefois pas indispensable puisque dans les structures à dérivés halogénés, les seuls empilements assureraient la cohésion cristalline dans cette direction.

Dans la direction z les feuillets tétramères successifs font entr'eux un angle proche de 40° . Les contacts étroits entre ces feuillets sont assez rares, nous retiendrons la courte distance $(C)H \cdots O = 2,40 \text{ \AA}$ séparant l'hydrogène porté par le carbone C(6) de B et l'oxygène O(4) de $A(1)$ (Fig. 2), et les deux liaisons $C(H) \cdots O = 2,59 \text{ \AA}$ liant entr'elles deux piles B homologues par un axe hélicoïdal.

APPENDICE

De la présence de l'eau

La présence d'eau a été vérifiée par l'analyse thermique différentielle (ATD) et le dosage à la thermobalance.

La Fig. 8 représente les enregistrements successifs obtenus à l'ATD. Le produit déshydraté, à l'étuve, ne présente que le crochet endothermique correspondant à la fusion ($F = 122^\circ$); le produit non déshydraté présente en plus un crochet endothermique étalé vers 70° .

Ces résultats ont été confirmés par l'analyse pondérale, sous atmosphère d'azote, sur 60 mg de produit. La thermobalance montre un départ d'eau entre deux

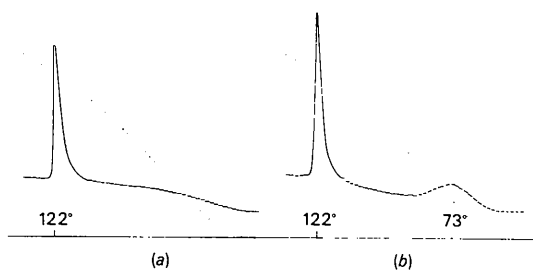


Fig. 8. Enregistrements successifs obtenus à l'analyse thermique différentielle, (a) Produit deshydraté. (b) Produit hydraté.

paliers dont l'un finit à 40° et dont l'autre commence à 115° . La perte de poids semble correspondre à un peu moins de deux molécules d'eau ($\approx 1,8$) pour huit molécules de méthyl-2-amino-3-naphtoquinone-1,4. Un dosage très précis est difficile à obtenir parce que les cristaux subissent un début de sublimation avant la fin de la déshydratation.

La basse température de déshydratation (70°) doit être rapprochée de la faiblesse des liaisons hydrogène que cette eau forme avec le dérivé naphtoquinonique: $W(H) \cdots O = 2,81 \text{ \AA}$ et $N(H) \cdots W = 3,13 \text{ \AA}$. Ces observations permettent de conclure à une hydratation de caractère zéolithique.

Références

- ABRAHAMSSON, S. & MASLEN, E. N. (1963). *Z. Kristallogr.* **118**, 1.
 BOLTON, W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1020.
 BRUSENTSEV, F. A. (1963). *Soviet Phys. Cryst.* **8**, 263.
 CRAVEN, B. M. & TAKEI, W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 415.
 CRAVEN, B. M., MARTINEZ-CARRERA, S. & JEFFREY, G. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 891.
 DOUGILL, M. W. & JEFFREY, G. A. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 831.
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
 FRIDRICHSONS, J., MATHIESON, A. MCL. & SUTOR, D. J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1075.
 FURBERG, S., PETERSEN, C. S. & RØMMING, C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 313.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965a). *Acta Cryst.* **19**, 585.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 919.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 620.
 HAMILTON, C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 866.
 HOOGSTEEN, K. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 28.
 HOUSTY, J. (1966). À paraître.
 JELLINEK, F. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 277.
 MACKAY, M. F. & MATHIESON, A. MCL. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 417.
 MATTHEWS, B. W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 151.
 MILLS, O. S. & ROLLETT, J. S. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. p. 117. Oxford: Pergamon Press.
 PANDRAUD, H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 901.
 PARRY, G. S. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 313.
 RABINOWITZ, I. N. & KRAUT, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 159.
 SUTOR, D. J. (1958a). *Acta Cryst.* **11**, 83.
 SUTOR, D. J. (1958b). *Acta Cryst.* **11**, 453.
 SUTOR, D. J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 97.