

- FERGUSON, G. & ISLAM, K. M. S. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 1000.
- FERGUSON, G. & SIM, G. A. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1262.
- FERGUSON, G. & SIM, G. A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 346.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 276. Birmingham: Kynoch Press.
- KRAUSSE, J. VON & DUNKEN, H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 67.
- OSSORIO, R. P. (1960). *An. Real. Soc. Españ. Fis. Quim. B*, **56**, 379.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.
- SIM, G. A., ROBERTSON, J. M. & GOODWIN, T. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 157.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.

*Acta Cryst.* (1967). **23**, 1016

## Structure Cristalline et Moléculaire de la Naphtohydroquinone-1,4

PAR J. GAULTIER ET C. HAUW

Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C.N.R.S., France

(Reçu le 11 mai 1967)

The structure of naphthalene-1,4-diol was solved with the use of data from the three projections. Full-matrix least-squares refinement resulted in a final  $R$  of 0,08. The crystals are orthorhombic  $Pnma$  with four molecules in a cell of dimensions  $a=12.67$ ,  $b=12.95$ ,  $c=4.80$  Å. The phenyl group is exactly planar but the oxygen atoms are displaced from the plane. The molecules overlap each other with an average interplanar spacing of 3.48 Å. Four hydrogen bonds per molecule have been found and their geometry is discussed. The stereochemistry of the molecule is compared with that of naphthalene.

L'étude des diol, amino-alcool et diamine naphthaléniques que nous avons entreprise complète celle des dérivés de la naphtoquinone- $\alpha$  et de l'hydroxycoumarine, nombre d'entre eux ayant une activité vitaminique ou antivitaminique K.

Ces études qui fournissent des comparaisons utiles entre les structures moléculaires et cristallines des composés actifs, antagonistes ou indifférents, sont menées afin de préciser sur l'exemple de ces vitamines, la notion générale d'analogie structurale utilisée par les pharmacodynamiciens.

### Données expérimentales

La cristallisation de la naphtohydroquinone- $\alpha$  doit être conduite avec précaution. Ce produit relativement instable doit être conservé à l'abri de l'air et de la lumière; en solution, il s'oxyde et passe à l'état de naphtoquinone: nous avons dû renoncer aux essais de cristallisation par les voies classiques. Nous l'avons préparé en laboratoire selon la méthode de Fieser (1939) et cristallisé, par lent refroidissement de la solution mère, en prismes transparents de symétrie orthorhombique, allongés dans la direction  $c$ . Point de fusion  $F=176$  °C.

### Données cristallographiques

Paramètres de la maille  $a=12,67 \pm 0,02$  Å  
 $b=12,95 \pm 0,02$   
 $c=4,80 \pm 0,01$

$V=788$  Å<sup>3</sup>

Densité calculée:  $d=1,349$  g.cm<sup>-3</sup> pour 4 molécules dans la maille.

Densité mesurée: 1,35

$F(000)=336$

Les extinctions systématiques sont celles des groupes orthorhombiques  $Pn2_1a$  ou  $Pnma$  à 4 molécules par maille.

Les intensités des 450 taches de diffraction observables sur rétigrammes de De Jong avec la radiation Cu  $K\alpha$  ont été mesurées visuellement par comparaison avec une échelle étalon. Les corrections géométrique et de polarisation ont été appliquées de la façon habituelle; il n'a pas été tenu compte de l'absorption, la section des cristaux utilisés n'excédant pas 0,05 mm<sup>2</sup>.

### Détermination de la structure

#### L'ambiguïté de groupe

Les tests de Wilson (1949) et de Howells, Phillips & Rogers (1950) indiquent une structure centrée (Fig. 1); la structure appartient au groupe  $Pnma$  avec 4 molécules par maille: les molécules sont donc placées sur les plans  $m$  ou perpendiculaires à ces plans. Cela ne préjuge en rien de la position des atomes d'hydrogène des 2 hydroxyles qui pourraient ne pas être symétriques par rapport au plan  $m$ : dans ce cas la symétrie réelle de la structure serait  $Pn2_1a$ .

#### Analyse de la fonction de Patterson

L'analyse a pu être développée uniquement à partir des projections de la fonction de Patterson (obtenue au photosommateur harmonique) dans le groupe spatial  $Pnma$ .



Tableau 1 (suite)

1	1	4	1,5 - 2,0
1	2	4	6,7 - 7,7
1	3	4	2,2 - 3,3
1	4	4	1,6 - 0,8
1	5	4	3,0 - 3,4
1	6	4	1,6 - 1,8
1	7	4	2,5 - 3,4
1	8	4	3,5 - 3,6
1	9	4	1,6 - 1,4
2	0	4	1,6 - 1,4
2	1	4	5,6 - 5,6
2	2	4	2,2 - 1,0
2	3	4	6,0 - 6,6
2	4	4	1,4 - 0,1
2	5	4	1,5 - 0,5
2	6	4	1,6 - 0,9
2	7	4	3,5 - 3,0
2	8	4	2,3 - 1,7
2	9	4	5,3 - 5,1
3	0	4	8,3 - 9,0
3	1	4	3,4 - 4,1
3	2	4	3,7 - 4,6
3	3	4	4,6 - 4,6
3	4	4	5,7 - 5,7
3	5	4	1,5 - 0,8
3	6	4	2,8 - 2,8
3	7	4	2,3 - 2,3
3	8	4	4,8 - 4,2
3	9	4	4,4 - 3,9
4	0	4	14,5 - 14,5
4	1	4	3,6 - 3,6
4	2	4	8,7 - 10,1
4	3	4	2,8 - 2,6
4	4	4	3,4 - 3,3
4	5	4	2,2 - 1,3
4	6	4	4,2 - 3,7
4	7	4	1,6 - 1,4
4	8	4	6,3 - 6,5
5	0	4	4,5 - 4,4
5	1	4	10,1 - 11,6
5	2	4	2,7 - 3,4
5	3	4	2,6 - 2,6
5	4	4	1,6 - 0,9
5	5	4	3,1 - 3,0
5	6	4	1,6 - 1,2
5	7	4	3,8 - 4,6
6	0	4	1,9 - 2,2
6	1	4	3,0 - 3,2
6	2	4	1,6 - 1,2
6	3	4	1,6 - 0,8
6	4	4	1,6 - 0,2
7	0	4	1,6 - 1,6
7	1	4	1,6 - 1,0
7	2	4	1,6 - 0,4
7	3	4	1,6 - 1,2
8	0	4	1,6 - 2,6
8	1	4	1,6 - 0,1
8	2	4	1,6 - 0,3
9	0	4	1,6 - 1,7
9	1	4	7,0 - 8,1

Par la suite, une pondération plus favorable au traitement des taches inobservées a été utilisée en adoptant, pour  $W$ , la valeur  $\frac{1}{3}$ .

Les facteurs de diffusion utilisés ont été établis à partir des coefficients de Brusentsev (1963).

Les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles placés sans ambiguïté permettent de dire que la molécule a conservé la symétrie  $m$  longitudinale: le groupe spatial de la naphthohydroquinone est donc  $Pnma$ .

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

### Discussion

#### Précision et conformation moléculaire

Les paramètres finaux et leurs déviations standard sont donnés dans les Tableaux 2 et 3. Les paramètres

Tableau 4. Magnitudes et cosinus directeurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration

	$i$	$B_i$	$q_{ix}$	$q_{iy}$	$q_{iz}$
C(1)	1	6,62 Å <sup>2</sup>	0,870	-0,016	-0,492
	2	3,61	0,479	0,261	0,837
	3	4,70	0,110	-0,967	0,225
C(2)	1	5,54	0,390	0,885	0,252
	2	3,97	0,355	0,125	-0,926
	3	4,43	0,867	-0,433	0,245
C(7)	1	13,22	0,227	-0,969	-0,090
	2	4,71	0,303	0,157	-0,939
	3	5,51	0,922	0,186	0,336
C(8)	1	8,53	0,327	-0,943	-0,055
	2	4,91	0,394	0,087	0,914
	3	5,39	0,845	0,316	-0,430
C(9)	1	6,14	0,436	-0,890	-0,126
	2	3,62	0,416	0,078	0,905
	3	4,34	0,793	0,445	-0,415
O(1)	1	9,95	0,936	0,070	0,342
	2	4,38	0,007	0,978	-0,204
	3	6,25	0,349	-0,211	-0,912

conduits d'abord avec les valeurs pondérées pour lesquelles:

$$W = \frac{F^{*2}}{F_0^2} \text{ si } F_0^2 > F^{*2} \text{ avec } F^{*2} = \frac{F_0^2 \max.}{10}$$

$$W = 1 \text{ si } F_0^2 < F^{*2}$$

$W = 0$  pour les taches inobservées telles que  $F_{cal}^2 < 1/Lp$ .

$W = 1$  pour les taches inobservées telles que  $F_{cal}^2 < 1/Lp$ .

Tableau 2. Coordonnées atomiques et déviations standard

	$x/a$	$\sigma$	$y/b$	$\sigma$	$z/c$	$\sigma$
C(1)	0,20822	45.10 <sup>-5</sup>	0,14327	37.10 <sup>-5</sup>	-0,17854	120.10 <sup>-5</sup>
C(2)	0,27550	(40)	0,19524	(38)	-0,34693	(108)
C(7)	-0,00117	(50)	0,19651	(51)	0,34357	(142)
C(8)	0,06621	(53)	0,14311	(55)	0,17648	(135)
C(9)	0,13630	(39)	0,19578	(37)	0,00166	(97)
O(1)	0,20719	(33)	0,03704	(25)	-0,16891	(98)
H(2)	0,3269	39.10 <sup>-4</sup>	0,1609	(31).10 <sup>-4</sup>	-0,4646	(93).10 <sup>-4</sup>
H(7)	-0,0550	(38)	0,1623	(32)	0,4517	(99)
H(8)	0,0590	(44)	0,0695	(36)	0,1459	(109)
H(1)	0,2402	(40)	0,0117	(38)	-0,3330	(99)

Tableau 3. Paramètres d'agitation thermique et déviations standard

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C(1)	0,00927 47.10 <sup>-5</sup>	0,00695 38.10 <sup>-5</sup>	0,04779 258.10 <sup>-5</sup>	-0,00027 37.10 <sup>-5</sup>	-0,00520 113.10 <sup>-5</sup>	-0,00087 101.10 <sup>-5</sup>
C(2)	0,00710 (40)	0,00793 (32)	0,04451 (231)	0,00056 (36)	0,00107 (88)	0,00118 (87)
C(7)	0,00913 (45)	0,01902 (80)	0,05292 (283)	-0,00268 (58)	0,00027 (107)	0,00321 (129)
C(8)	0,00876 (49)	0,01223 (52)	0,05444 (293)	-0,00154 (53)	-0,00101 (120)	0,00048 (145)
C(9)	0,00713 (34)	0,00861 (35)	0,04111 (228)	-0,00108 (38)	-0,00158 (90)	0,00060 (92)
O(1)	0,01480 (46)	0,00675 (28)	0,07157 (223)	0,00034 (28)	0,00492 (94)	0,00199 (76)

d'agitation thermique anisotrope ont été transformés en vue d'obtenir l'amplitude et l'orientation des ellipsoïdes de vibration dans le référentiel du cristal. Ces résultats sont donnés dans le Tableau 4.

Les longueurs et angles de liaisons (Fig. 2), ainsi que leurs déviations standard sont rassemblés dans les Tableaux 5 et 6. Par suite de la symétrie *m* de la molécule, les déviations standard des liaisons C(2)–C(3) et C(9)–C(10) sont plus fortes que celles des autres liaisons. Les corrections résultant des vibrations thermiques n'ont pas été calculées.

(a) Le noyau naphthalène

Il apparaît que les conformations moléculaires de la naphthohydroquinone et du naphthalène sont très semblables. Cependant, pour apprécier exactement le rôle

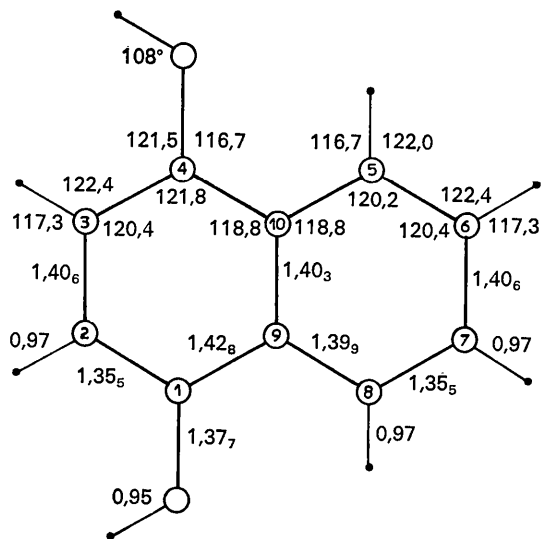


Fig. 2. Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons. Valeurs moyennes.

Tableau 5. Longueurs de liaisons et déviations standard. Moyennes pondérées (Å)

C(1)–C(2)	1,353 (0,007)	} 1,355 (0,005)
C(7)–C(8)	1,360 (0,009)	
C(2)–C(3)	1,419 (0,010)	} 1,406 (0,008)
C(6)–C(7)	1,385 (0,013)	
C(1)–C(9)	1,428 (0,007)	}
C(8)–C(9)	1,399 (0,008)	
C(9)–C(10)	1,403 (0,010)	} 0,967 (0,026)
C(1)–O(1)	1,377 (0,006)	
C(2)–H(2)	0,969 (0,043)	
C(7)–H(7)	0,964 (0,052)	
C(8)–H(8)	0,968 (0,057)	
O(1)–H(1)	0,950 (0,041)	

Tableau 6. Angles de liaisons (°) et déviations standard. Moyennes pondérées

C(2)–C(1)–C(9)	121° 48' (28')	}
C(7)–C(8)–C(9)	120 15 (36')	
C(1)–C(2)–C(3)	119 46 (28')	} 120° 25' (22')
C(8)–C(7)–C(6)	120 33 (37')	
C(1)–C(9)–C(10)	118 25 (27')	} 118 47 (20')
C(8)–C(9)–C(10)	119 11 (28')	
C(2)–C(1)–O(1)	121 28 (29')	}
C(7)–C(8)–H(8)	122 02 (3° 02')	
C(9)–C(1)–O(1)	116 42 (27')	}
C(9)–C(8)–H(8)	116 40 (3° 05')	
C(1)–C(2)–H(2)	122 55 (2° 41')	} 122 22 (1° 54')
C(8)–C(7)–H(7)	121 50 (2° 41')	
C(3)–C(2)–H(2)	117 15 (2° 41')	} 117 18 (1° 54')
C(6)–C(7)–H(7)	117 20 (2° 41')	
C(1)–O(1)–H(1)	108 13 (2° 58')	

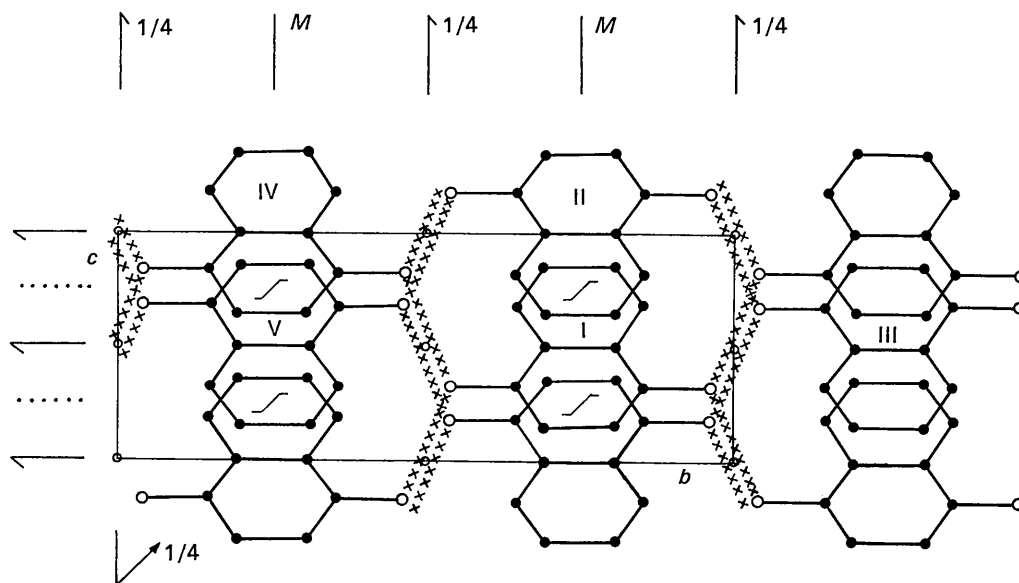


Fig. 3. Projection (100) de la structure.

des substituants carbonyles sur la stéréochimie de la molécule, il nous faut juger de la signification de nos observations sur les liaisons symétriquement disposées dans le noyau.

(1) Pour comparer ces liaisons nous appliquons le test de Student: la variable  $t = |\delta l| / (\sigma_i^2 + \sigma_j^2)^{1/2}$  est pour les paires

$$C(1)-C(2), C(7)-C(8): t < 1$$

$$C(1)-C(9), C(8)-C(9): t = 2,75$$

$$C(2)-C(3), C(6)-C(7): t = 2,10$$

Aux valeurs  $t = 1,96, 2,58$  et  $3,29$  correspondent les probabilités d'évènement fortuit de 5%, 1% et 0,1%. La théorie statistique suggère que toute différence obtenue avec une probabilité d'erreur comprise entre 5 et 1% peut déjà avoir une signification et que la variation est vraiment significative lorsque la probabilité d'erreur fortuite est inférieure à 1%, c'est à dire pour une valeur de  $t > 2,58$ . Si nous adoptons cette proposition, nous devons admettre que C(1)-C(2) et C(7)-C(8) d'une part, C(2)-C(3) et C(6)-C(7) d'autre part ne sont pas significativement différentes et nous pouvons calculer les valeurs moyennes pondérées 1,355 et 1,406 Å ( $\sigma = 0,005$  et  $0,008$  Å).

Il n'en serait de même pour C(1)-C(9) et C(8)-C(9) que si nous adoptons le critère de haute signification ( $t > 3,29$ ) correspondant à une probabilité d'écart fortuit inférieur à 0,001. Ceci nous paraît excessif.

(2) Nous comparons de la même façon la molécule de naphthohydroquinone à la molécule moyenne de naphtalène (Tableau 7) telle qu'elle a été calculée par Cruickshank (1957), avant correction des longueurs de liaisons par suite de la libration.

Seul  $t[C(8)-C(9)] = 2,47$  pourrait indiquer deux liaisons significativement différentes. Nous en déduisons

Tableau 7. Longueurs de liaisons dans la naphthohydroquinone et le naphtalène

	Naptho- hydroquinone	Naphtalène
C(1)-C(2) C(7)-C(8)	1,355 Å	1,357 Å
C(2)-C(3) C(6)-C(7)	1,406	1,416
C(1)-C(9) C(8)-C(9)	1,428 1,399	1,420 1,420
C(9)-C(10)	1,403	1,405

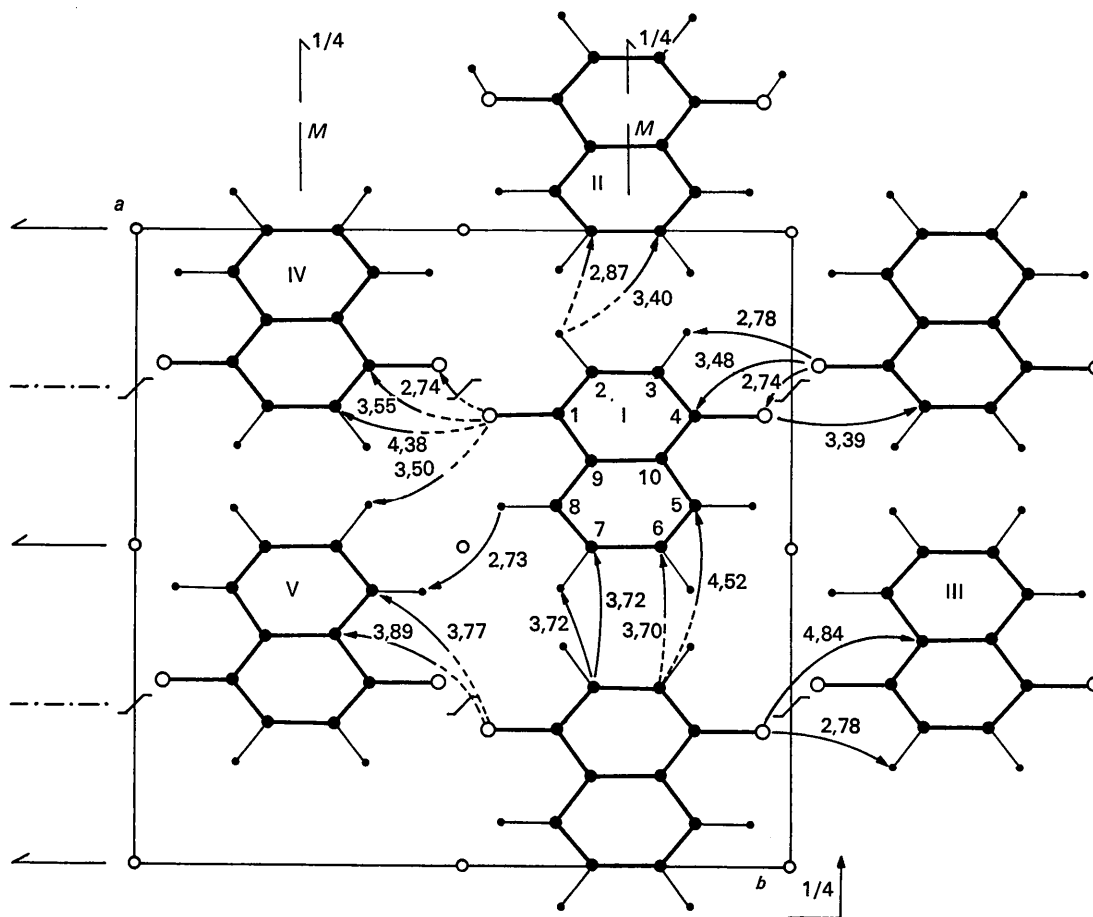


Fig. 4. Projection (001) de la structure.

que, à l'incertitude d'expérience près, la substitution de deux groupements hydroxyles à deux atomes d'hydrogène en positions 1 et 4 ne perturbent que localement les liaisons du noyau naphthalène en entraînant une rupture de symétrie des longueurs C(1)–C(9) et C(8)–C(9).

(3) La diminution de la symétrie du noyau, due à la présence des carbonyles, a été vérifiée par un test en  $\chi^2$ . Nous calculons à partir des différences de longueurs entre naphthalène et naphthohydroquinone  $\chi^2=21$  pour 7 degrés de liberté: la probabilité d'écart fortuit est comprise entre 0,01 et 0,001.

En conclusion, si la stéréochimie de la molécule de naphthohydroquinone, telle qu'elle résulte de nos observations et calculs, rappelle celle du naphthalène, elle en diffère localement, au niveau des liaisons contiguës aux carbones C(9) et C(10) comme en témoigne le Tableau 7.

(4) Le plan moyen de l'ensemble des atomes de la molécule, calculé, par la méthode de Shomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959), a pour équation:

$$0,6890x + 0,7276z + 1,1925 = 0.$$

Les écarts à ce plan sont présentés dans le Tableau 8. La valeur correspondante de  $\chi^2$  est 25; la probabilité d'obtenir, pour cinq degrés de liberté, un  $\chi^2$  supérieur ou égal à cette valeur pour des atomes appartenant effectivement au plan calculé est inférieure à 0,001: l'ensemble ne peut donc pas être considéré comme plan.

Le plan moyen calculé pour le noyau naphthalénique est:

$$0,6870x + 0,7266z + 1,1905 = 0.$$

Nous avons affecté de poids égaux les coordonnées des dix atomes intervenant dans le calcul, leurs déviations standard étant comparables. Les écarts à ce plan, (Tableau 9) sont inférieurs à la déviation standard et l'on peut considérer le squelette naphthalénique comme rigoureusement plan. Les oxygènes des groupements carbonyles s'écartent par contre de ce plan de 0,024 Å; cette valeur très supérieure à  $3,29\sigma$  (0,015 Å) est nettement significative.

Tableau 8. *Écarts des atomes au plan moyen de la molécule*

C(1)	–0,005 Å
C(2)	–0,001
C(7)	–0,002
C(8)	0,000
C(9)	–0,001
O(1)	0,018

Tableau 9. *Écarts des atomes au plan moyen du noyau naphthalène*

C(1)	0,000 Å
C(2)	–0,001
C(7)	–0,002
C(8)	0,001
C(9)	0,002
O(1)	0,024

(b) *Les liaisons carbonyles C–OH*

Il est intéressant de comparer la liaison carbonyle de 1,377 Å ( $\sigma=0,006$  Å) à celles existant dans les composés très voisins que sont le catéchol, le résorcinol, le phloroglucinol et l'hydroquinone. La comparaison aux naphtol- $\alpha$  (Robinson & Hargreaves, 1964) et phénol  $\alpha$  (Scheringer, 1963) ne saurait être faite valablement, les analyses n'ayant pas été conduites, semble-t-il, à leur terme (Tableau 10). De la lecture de ce tableau, il résulte que les liaisons carbonyles (conjuguées avec les cycles phényles) sont toujours comparables; le groupement OH est sensiblement dans le plan des cycles.

*Interactions moléculaires et organisation de la structure*

(a) *Liaisons dirigées*

Les distances interatomiques les plus courtes sont données Tableau 11. Ne sont bien caractérisées dans cette structure que les liaisons hydrogène OH...O entre les groupements hydroxyles homologues par l'axe hélicoïdal; on remarque que, compte tenu de la symétrie du groupe, les atomes d'hydrogène sont situés d'un même côté du plan moléculaire; cette disposition n'est pas celle que l'on trouve habituellement dans les composés analogues.

Tableau 10. *Groupements C–OH dans diverses molécules cycliques*

Composés	$d(\text{C–O})$ Å	$\sigma$ (Å)	Écart angulaire de O–H au plan moléculaire		Facteur de reliabilité (%)
			(°)	(°)	
$\alpha$ -Naphthohydroquinone	1,377	0,006	17;	17	8,2
Catéchol (Brown, 1966)	1,372*	0,003*	–7;	13	5,8
Hydroquinone- $\gamma$ (Maartman-Moe, 1966)	1,393*	0,004*	–4;	4	8,5
Quinhydrone triclinique (Sakurai, 1965)	1,385*	0,008*	–3;	3	10,1
Phloroglucinol (Maartman-Moe, 1965)	1,373*	0,006*	–3; 17;	36	7,5
Résorcinol $\alpha$ (Bacon & Curry, 1956)	1,365				
Résorcinol $\beta$ (Bacon & Curry, 1956)	1,365				

\* Valeurs moyennes.

La liaison  $\text{OH}\cdots\text{O}$  n'est pas rigoureusement linéaire, la liaison covalente  $\text{OH}$  faisant avec la direction  $\text{O}\cdots\text{O}$  un angle de  $11^\circ$ . Les deux liaisons hydrogène attachées à l'atome d'oxygène se présentent d'une façon inhabituelle. En général, les deux liaisons hydrogène, à  $120^\circ$  environ l'une de l'autre sont coplanaires avec la liaison covalente  $\text{C}-\text{O}$ ; l'oxygène a une configuration  $sp^2$ : le doublet libre  $p_z$  participe souvent aux orbitales  $\pi$  du noyau moléculaire. Dans la naphtohydroquinone  $\alpha$ , la liaison hydrogène pour laquelle l'atome

d'oxygène joue le rôle de donneur, est voisine de l'axe de l'orbitale  $p_z$  (Fig. 5): les angles sont  $\text{H}\cdots\text{O}-\text{C}=108^\circ$ ,  $\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}=116^\circ$  et  $\text{C}-\text{O}-\text{H}=108^\circ$ . Malgré ce voisinage de la liaison hydrogène et de l'axe  $p_z$ , la liaison  $\text{C}-\text{OH}$  manifeste un degré de conjugaison comparable à celui d'une liaison carbonyle classique.

(b) *Contacts moléculaires* (Fig. 7)

Il n'existe pas d'autres distances courtes dans cette structure pouvant indiquer des liaisons dirigées.

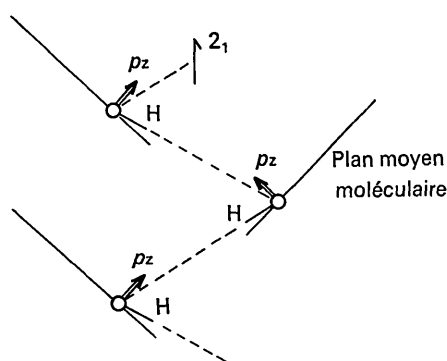


Fig. 5. Géométrie de la liaison  $\text{OH}\cdots\text{O}$ .

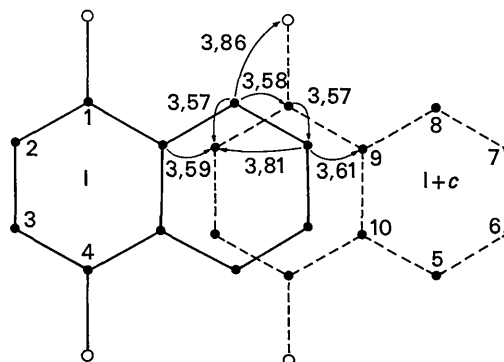


Fig. 6. Projection de deux molécules parallèles sur le plan moyen de l'une.

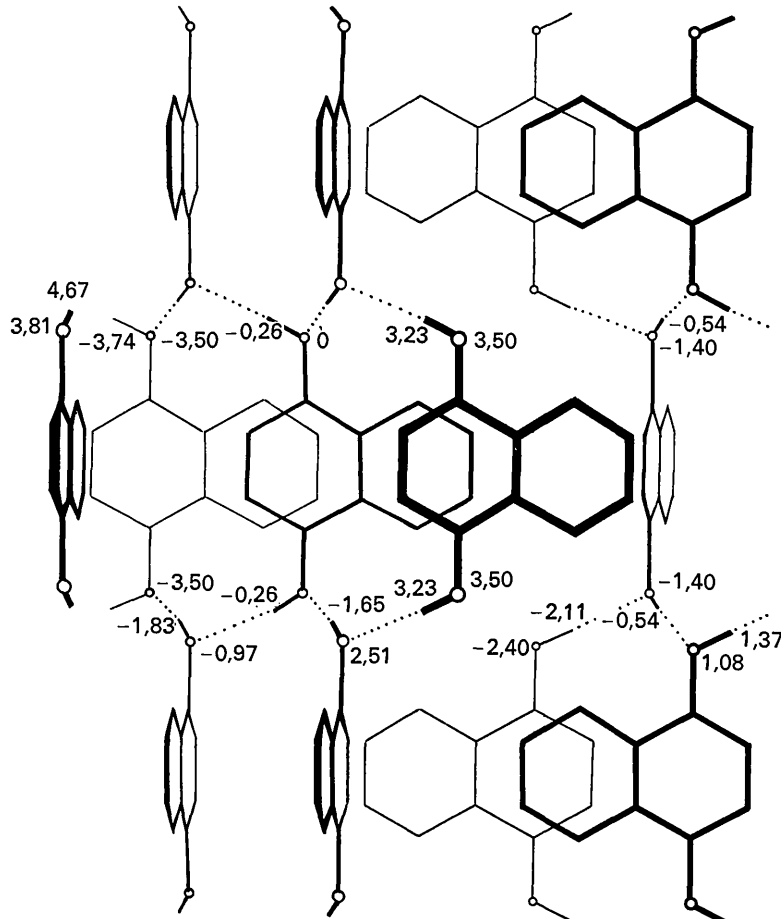


Fig. 7. Environnement de la molécule et cotes des atomes rapportées au plan moyen.

Tableau 11. Distances interatomiques les plus courtes

H(1, I)···O(1, IV-c)	1,86 Å	C(2, I)···C(7, II-c)	3,70 Å
O(1, I)···O(1, IV-c)	2,74	C(2, I)···C(7, II)	3,72
		H(2, I)···C(7, II)	3,72
O(1, I)···H(2, IV)	2,78		
O(1, I)···C(2, IV)	3,39	C(7, I)···C(1, I+c)	3,57
O(1, I)···C(1, IV)	3,48	C(8, I)···C(2, I+c)	3,57
O(1, I)···C(1, IV-c)	3,55	C(8, I)···C(1, I+c)	3,58
O(1, I)···C(8, IV-c)	3,77	C(9, I)···C(2, I+c)	3,59
O(1, I)···H(7, V)	3,50	C(7, I)···C(9, I+c)	3,61
H(8, I)···H(8, V)	2,73	C(7, I)···C(2, I+c)	3,81
H(2, I)···C(7, II-c)	2,87	C(7, I)···C(10, I+c)	3,87
H(2, I)···C(6, II-c)	3,40		

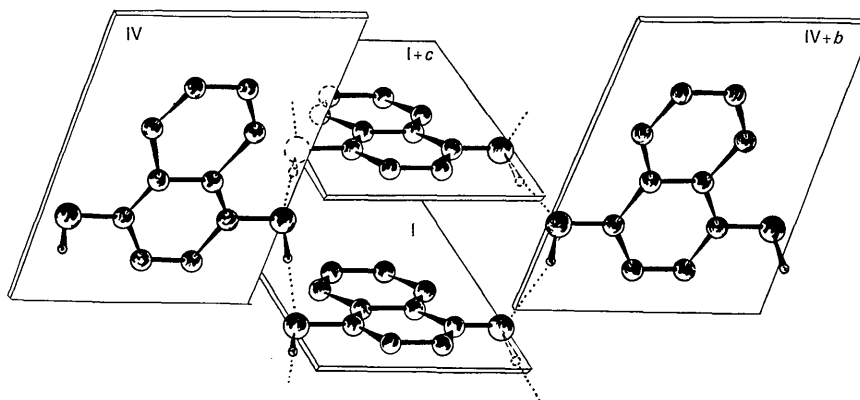
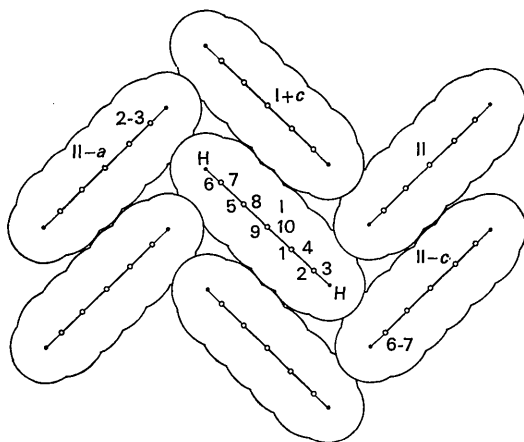


Fig. 8. Enchainements moléculaires.

Fig. 9. Le packing. Molécules superposées et se déduisant par la translation  $a$ ; projection suivant la direction C(1)-C(4).

Entre molécules homologues par la translation  $c$ , les liaisons de van der Waals carbone-carbone sont faibles (distances de l'ordre de 3,60 Å - Fig. 6).

Entre les molécules homologues par le glissement  $a$ , elles sont plus faibles encore et n'intéressent qu'un nombre restreint d'atomes (Fig. 3):

$$\begin{aligned} C(2, I) \cdots C(7, II-c) &= C(3, I) \cdots C(6, II-c) = 3,70 \text{ \AA} \\ C(2, I) \cdots C(7, II) &= C(3, I) \cdots C(6, II) = 3,72 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Il faut noter cependant que les contacts moléculaires sont assurés par les atomes d'hydrogène:

$$\begin{aligned} H(2, I) \cdots C(7, II-c) &= H(3, I) \cdots C(6, II-c) = \\ H(6, I) \cdots C(3, II-a) &= H(7, I) \cdots C(2, II-a) = 2,87 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Entre les molécules homologues par les axes hélicoïdaux les atomes les plus voisins, hormis ceux participant à la liaison hydrogène, ne semblent pas en contact:

$$\begin{aligned} H(8, I) \cdots H(8, V) &= \\ H(5, I) \cdots H(5, III) &= 2,73 \text{ \AA} \\ H(2, I) \cdots O(1, IV-c) &= \\ H(3, I) \cdots O(4, IV-a-c) &= 2,78 \text{ \AA} \end{aligned}$$

### (c) Organisation de la structure

Le cristal de naphthohydroquinone est formé d'empilements de molécules parallèles de direction [001], le type de superposition est représenté Fig. 6. La distance interplanaire est 3,48 Å, les distances interatomiques les plus courtes s'échelonnent entre 3,57 et 3,61 Å. Les molécules sont décalées perpendiculairement à l'axe des liaisons carbonyles de manière que la superposition se manifeste entre cycle benzénique et noyau phénol; le degré de recouvrement n'est donc pas très important: l'inclinaison par rapport à l'axe de la pile est de 41°.

Chaque molécule d'un empilement est associée par liaisons OH···O à quatre molécules appartenant deux à deux aux empilements homologues par l'axe hélicoïdal; la structure est donc caractérisée par des 'feuilletts



moléculaires' parallèle au plan (100). Les molécules font entre elles un angle de  $83^\circ$  (Fig. 8).

Deux ensembles consécutifs distants de  $a/2$  ne semblent liés par aucune force orientée, sinon des contacts  $\text{CH}\cdots\text{CH}$  et nous devons expliquer la cohésion de ce cristal par l'effet coopératif des interactions entre atomes voisins.

Si nous projetons les feuillets moléculaires sur le plan (010) comme indiqué Fig. 9, chaque atome étant représenté par sa sphère de van der Waals, nous constatons que l'assemblage ainsi constitué est très compact. Nous calculons d'ailleurs un coefficient de compacité 0,72 sur la base des rayons de van der Waals (1,2; 1,4 et 1,7 Å pour les atomes d'hydrogène, d'oxygène et de carbone).

Cette organisation attire l'attention sur trois observations:

—la direction des liaisons hydrogène suivant l'orbitale  $p_z$  de l'oxygène des groupements OH libérant ainsi l'une des orbitales  $sp^2$ ;

—le faible recouvrement moléculaire;

—la disposition selon laquelle (Fig. 9), le plan de la molécule (I) passe sensiblement par les atomes C(6) et C(7) de la molécule (II-c) et par les atomes C(2) et C(3) de la molécule (II-a).

#### Références

- BACON, G. E. & CURRY, N. A. (1956). *Proc. Roy. Soc. A*, **235**, 552.  
 BROWN, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 170.  
 BRUSENTSEV, F. A. (1963). *Soviet Phys. Cryst.* **8**, 263.  
 CRUICKSHANK, W. J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 504.  
 FIESER, L. F. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 3216.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.  
 MAARTMAN-MOE, K. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 155.  
 MAARTMAN-MOE, K. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 979.  
 ROBINSON, B. & HARGREAVES, A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 944.  
 SAKURAI, T. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 320.  
 SCHERINGER, C. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 273.  
 SHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.  
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.

*Acta Cryst.* (1967). **23**, 1024

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

### VII. Structure de la Diméthyl-2,3-naphtoquinone-1,4

PAR M. BRETON-LACOMBE

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C.N.R.S., France

(Reçu le 11 mai 1967)

The crystals of 2,3-dimethyl-1,4-naphtoquinone,  $\text{C}_{12}\text{O}_2\text{H}_{10}$ , are monoclinic, space group  $P2_1/n$ , with 4 molecules in a unit cell of dimensions  $a=7,52$ ,  $b=8,35$ ,  $c=14,97$  Å,  $\beta=91^\circ 48'$ . The structure has been refined by the least-squares method. The planar molecules are stacked parallel to each other, perpendicular to (010).

Cette étude, suivie de celle des dérivés homologues, chloro-2-méthyl-3-naphtoquinone-1,4 et bromo-2-méthyl-3-naphtoquinone-1,4, a été entreprise dans le cadre d'un travail d'ensemble effectué au laboratoire.

#### Données expérimentales

La diméthyl-2,3-naphtoquinone-1,4 a été cristallisée par évaporation lente d'une solution d'acide acétique. Les cristaux obtenus sont jaune clair, allongés, de forme prismatique ( $0,2 \times 0,3$  mm).

La densité a été mesurée par la méthode de flottaison. La valeur expérimentale et la valeur théorique sont en bon accord.

$d_{\text{mes}} = 1,20$   $d_{\text{théor}} = 1,21$  g.cm $^{-3}$  avec 4 molécules par maille.

Cependant cette densité est faible comparée à celle des dérivés suivants: naphtoquinone-1,4: 1,42, méthyl-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4: 1,41.

#### Données cristallographiques

Diméthyl-2,3-naphtoquinone-1,4,  $\text{C}_{12}\text{O}_2\text{H}_{10}$  (P.F.  $126^\circ\text{C}$ )

Système monoclinique:

$$a = 7,52 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 8,35 \pm 0,02$$

$$c = 14,97 \pm 0,03$$

$$\beta = 91^\circ 48' \pm 30'$$

Groupe spatial:  $P2_1/n$ , 4 molécules par maille.

Le groupe spatial et les dimensions de la maille ont été obtenus respectivement sur diagramme de De Jong et de Bragg, l'axe de rotation étant choisi suivant la direction d'allongement  $a$  du cristal: la radiation utilisée étant  $\text{Cu K}\alpha$ .

Les intensités des 767 taches indépendantes ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle standard. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. Aucune correction d'absorption n'a été introduite étant donné les dimensions du cristal.