

moléculaires' parallèle au plan (100). Les molécules font entre elles un angle de 83° (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 feuillettes 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°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.

Étude de la fonction de Patterson

La structure résolue entièrement par exploration de l'espace de Patterson a été déterminée à partir de ses projections suivant les directions **a**, **b**, **c**. Les calculs de séries de Fourier bidimensionnelles sont effectuées au photosommateur de Von Eller (1955), l'affinement tridimensionnel sur ordinateur IBM 1620 et sur ordinateur IBM 7040.

L'analyse des projections de Patterson a permis la localisation des barycentres moléculaires, l'orientation des molécules étant donnée par le diagramme vectoriel moléculaire observé au voisinage immédiat de l'origine.

Projection parallèle à la rangée [010]

La réflexion $20\bar{2}$ très intense permet de déterminer la pente de la molécule sur la projection et impose à celle-ci d'être située approximativement dans un plan perpendiculaire au plan de projection. Les diagrammes vectoriels moléculaires et les produits de convolution des molécules centrosymétriques sur cette projection de symétrie $P2$ sont très semblables et disposés périodiquement à la distance $x/a = \frac{1}{2}$. Ceci impose une superposition des barycentres moléculaires soit sur la ligne des centres soit sur l'alignement des axes 2_1 en position $x/a = 0$ et $x/a = \frac{1}{2}$ ou $x/a = \frac{1}{4}$ et $x/a = \frac{3}{4}$.

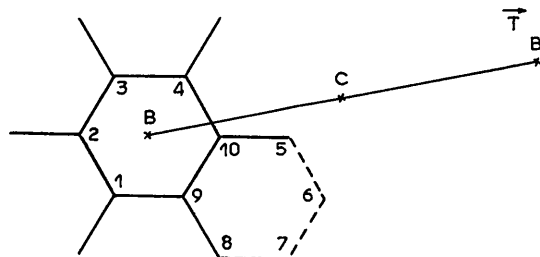
Projection parallèle à la rangée [001]

L'absence de pics en $x/a = y/b = \frac{1}{2}$ conduit à placer les barycentres moléculaires en $x/a = \frac{1}{4}$ et $x/a = \frac{3}{4}$.

La présence d'un pic important sur la rangée de Harker $[\frac{1}{2}, 0, 0]$ en $y/b = 0,14$ s'explique de la manière suivante:

En négligeant les atomes C(6) et C(7) le noyau moléculaire est approximativement centrosymétrique. La correspondance entre deux de ces noyaux homologues par un centre cristallographique est équivalente à une translation T matérialisée sur la projection par un pic de très forte densité

$$\sum_1^{12} z_i z_j = 12 \times 6 \times 6 = 432 e^2.$$



Projection parallèle à la rangée [100]

Le pic T difficilement observable car proche de l'origine de la projection apparaît en négatif sur la projection généralisée $\langle |F(1kl)|^2 + |F(\bar{1}kl)|^2 \rangle$. Ceci permet de fixer sa coordonnée $z/c = 0$ (pic noir sur la Fig. 1).

Détermination de la structure

La position du barycentre de la molécule étant ainsi déterminée, connaissant par ailleurs l'orientation de la molécule, nous avons pu effectuer un calcul de facteurs de structure ne tenant pas compte de la contribution des atomes C(6) et C(7). Le facteur de reliabilité défini par $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ est égal à 0,43.

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

	x/a	$10^4\sigma(x)$	y/b	$10^4\sigma(y)$	z/c	$10^4\sigma(z)$	B_i
C(1)	0,2826	15	0,2993	15	0,0438	8	5,5 Å ²
C(2)	0,2151	14	0,2847	13	-0,0494	7	4,7
C(3)	0,1814	14	0,4174	13	-0,0980	7	4,5
C(4)	0,2070	15	0,5755	14	-0,0587	7	5,1
C(5)	0,3039	17	0,7462	16	0,0713	8	6,0
C(6)	0,3676	16	0,7587	16	0,1594	8	6,2
C(7)	0,4039	17	0,6220	16	0,2079	8	6,0
C(8)	0,3799	15	0,4675	14	0,1737	7	5,5
C(9)	0,3159	14	0,4544	13	0,0848	?	4,7
C(10)	0,2770	13	0,5943	13	0,0355	6	4,5
O(1)	0,3146	12	0,1755	12	0,0876	6	7,5
O(2)	0,1651	12	0,6967	11	-0,1024	6	7,5
C(13)	0,1794	24	0,1196	20	-0,0852	11	7,5
C(14)	0,1129	21	0,4151	19	-0,1931	9	6,7
H(5)[C(5)]	0,2766		0,8457		0,0349		
H(6)[C(6)]	0,3860		0,8674		0,1860		
H(7)[C(7)]	0,4492		0,6319		0,2694		
H(8)[C(8)]	0,4071		0,3680		0,2102		
H(21)[C(13)]	0,0364		0,1018		-0,0759		
H(22)[C(13)]	0,2874		0,0629		-0,0677		
H(23)[C(13)]	0,2234		0,1190		-0,1441		
H(31)[C(14)]	0,1427		0,3053		-0,2158		
H(32)[C(14)]	-0,0352		0,4411		-0,2253		
H(33)[C(14)]	0,1704		0,4791		-0,2296		

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

Table with columns for H, K, L, F(OBS), F(CALC), and multiple columns of numerical data representing structural factors. The table contains a dense grid of values for each parameter combination.

Une carte de Fourier-Bragg réalisée en attribuant aux F_o les signes obtenus dans le calcul précédent a permis de placer les atomes C(6) et C(7). Un affinement tridimensionnel conduit à un facteur $R=0,21$ avec un coefficient moyen d'agitation thermique pour tous les atomes $B=5 \text{ \AA}^2$.

Après pondération suivant la règle de Mills & Rollett (1961) et introduction des paramètres d'agitation isotrope indépendante de chaque atome l'affinement tridimensionnel a été poursuivi jusqu'à la valeur $R=0,17$.

Nous avons introduit ensuite la contribution des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle benzénique, en les plaçant dans le plan moléculaire

laire à la distance théorique de 1 \AA . Une fonction différence permet de placer les atomes d'hydrogène des groupements méthyle car ces groupements voisins des atomes d'oxygène des carbonyles ne peuvent avoir une libre rotation.

Le facteur de reliabilité final est $R=0,15$.

Description de la structure

Géométrie de la molécule

Les distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés Fig. 4 et Tableau 3.

Planéité: Le plan moyen calculé avec les dix atomes du noyau est dans le système orthonormé XYZ' .

$$0,9473X + 0,0020Y - 0,3202Z' - 1,8004 = 0.$$

Ce plan est pratiquement perpendiculaire au plan (010) comme l'avait suggéré la projection de Patterson (010).

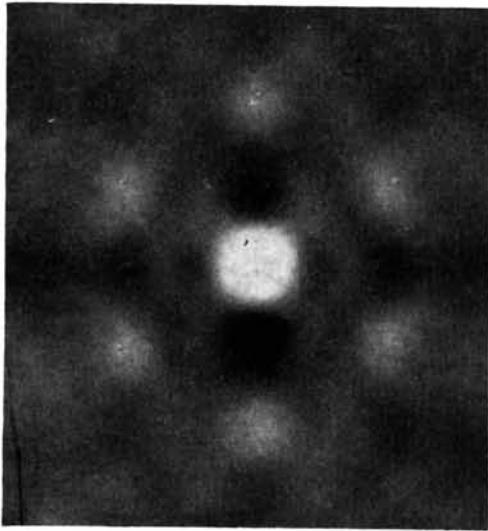


Fig. 1. Projection de la fonction de Patterson suivant [100].

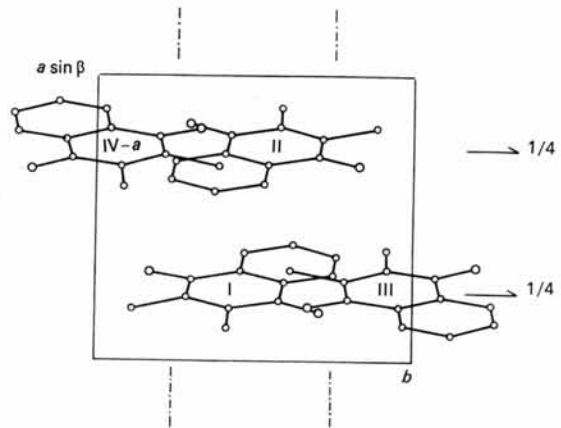


Fig. 3. Projection parallèle à [001].

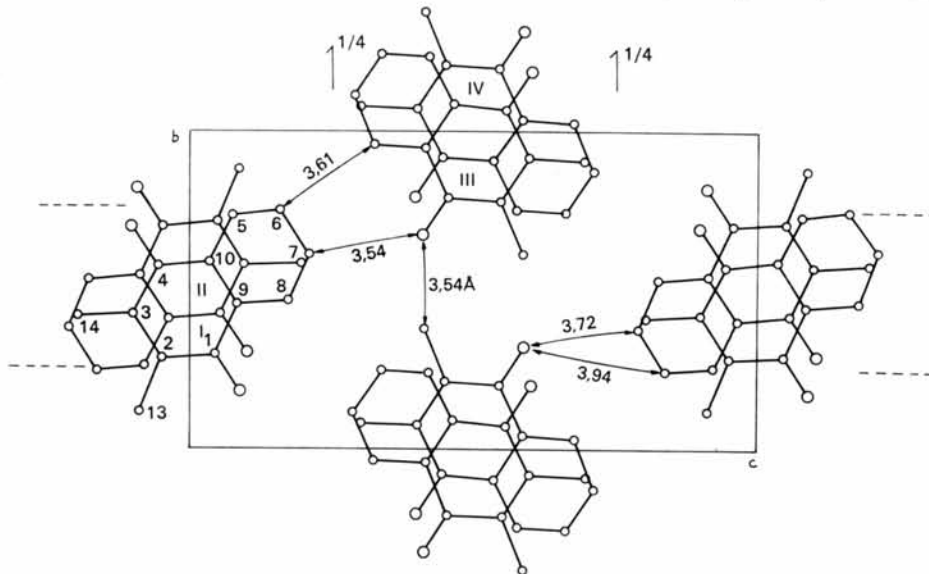


Fig. 2. Projection parallèle à [100].

Écart des atomes à ce plan:

C(1)	-0,011	C(8)	+0,004
C(2)	-0,004	C(9)	+0,013
C(3)	+0,012	C(10)	-0,003
C(4)	-0,008	O(1)	+0,022
C(5)	+0,003	O(4)	-0,074
C(6)	-0,003	CH ₃ (₂)	-0,076
C(7)	-0,001	CH ₃ (₃)	+0,015

Bien que la précision de cette structure ne soit pas excellente, les longueurs et angles de liaison paraissent recevables: en effet la molécule paraît très proche de la symétrie *mm* et les liaisons ne diffèrent pas de celles que l'on attend dans ces composés, en particulier dans le cycle benzénique (Gaultier & Hauw, 1965*a,b*, 1966*a,b*).

Nous observons une liaison C(2)-C(3) dont le caractère de double liaison était attendu pour une naph-

toquinone disubstituée en 2-3; l'allongement significatif des liaisons C(1)-O(1) et C(4)-O(4) et le raccourcissement des liaisons C-CH₃ peuvent être attribués à une hyperconjugaison. L'allongement des liaisons C=O caractérise une forte électronégativité des carbonyles. De telles caractéristiques doivent tendre à conférer à la molécule un moment dipolaire particulièrement élevé.

Par ailleurs, les deux groupements méthyle sont situés de part et d'autre du plan moyen de la molécule; les angles CH₃(₂)-C(2)-C(3) et CH₃(₃)-C(3)-C(2) valent respectivement 122 et 123°; ceci s'explique par leur encombrement stérique.

Organisation de la structure

La structure se présente sous la forme d'un assemblage de piles moléculaires parallèles à |100|, chaque pile étant entourée de six autres.

Tableau 3. Distances et angles de liaison

Distances		Angles	
C(1)-C(2)	1,47 ₁ Å	C(9)-C(1)-C(2)	121° 30'
C(2)-C(3)	1,34 ₃	C(1)-C(2)-C(3)	119 40
C(3)-C(4)	1,45 ₅	C(2)-C(3)-C(4)	120 40
C(4)-C(10)	1,49 ₄	C(3)-C(4)-C(10)	120 50
C(5)-C(10)	1,39 ₀	C(4)-C(10)-C(9)	117 40
C(5)-C(6)	1,39 ₀	C(9)-C(10)-C(5)	122 10
C(6)-C(7)	1,37 ₄	C(10)-C(5)-C(6)	118 10
C(7)-C(8)	1,39 ₆	C(5)-C(6)-C(7)	119 40
C(8)-C(9)	1,40 ₀	C(6)-C(7)-C(8)	123 10
C(9)-C(10)	1,40 ₅	C(7)-C(8)-C(9)	117 30
C(9)-C(1)	1,45 ₀	C(8)-C(9)-C(10)	119 20
C(1)-O(1)	1,24 ₃	C(10)-C(9)-C(1)	119 30
C(2)-(CH ₃) ₂	1,49 ₉	C(9)-C(1)-O(1)	119 30
C(3)-(CH ₃) ₃	1,49 ₂	O(1)-C(1)-C(2)	119 0
C(4)-O(4)	1,23 ₈	C(1)-C(2)-(CH ₃) ₂	117 40
H(5)-C(5)	1,01	(CH ₃) ₂ -C(2)-C(3)	122 30
H(6)-C(6)	1,00	C(2)-C(3)-(CH ₃) ₃	123 40
H(7)-C(7)	0,98	(CH ₃) ₃ -C(3)-C(4)	115 40
H(8)-C(8)	1,01	C(3)-C(4)-O(4)	120 0
H(21)-CH ₃ (₂)	1,1	O(4)-C(4)-C(10)	119 0
H(22)-CH ₃ (₂)	1,01		
H(23)-CH ₃ (₂)	0,92		
H(31)-CH ₃ (₃)	1,03		
H(32)-CH ₃ (₃)	1,20		
H(33)-CH ₃ (₃)	0,88		

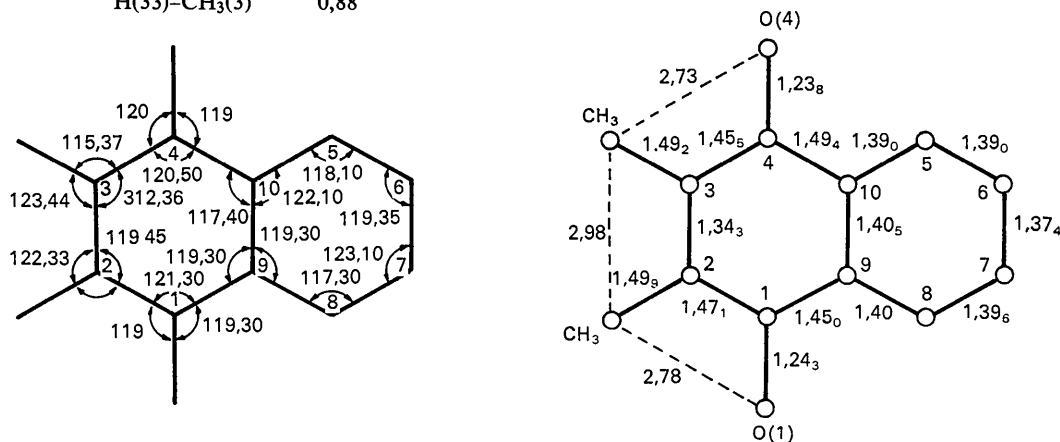


Fig. 4. Distances et angles interatomiques.

Tableau 4. *Liaisons interatomiques les plus courtes dans une pile*

C(1, I)····C(5, II)	3,62 Å	O(2, I)····C(1, II-a)	3,51 Å
C(1, I)····C(10, II)	3,66	O(2, I)····C(2, II-a)	3,72
C(2, I)····C(5, II)	3,65	C(10, I)····C(3, II-a)	3,60
C(2, I)····C(6, II)	3,61	C(2, I)····C(4, II-a)	3,79
C(3, I)····C(7, II)	3,58	C(4, I)····C(3, II-a)	3,80
C(3, I)····C(8, II)	3,65	C(4, I)····C(4, II-a)	3,83
C(4, I)····C(8, II)	3,62		
C(4, I)····C(9, II)	3,63	C(13, I)····C(5, II-a)	3,81
C(5, I)····C(1, II)	3,62	H(2, I)····H(5, II-a)	2,44
C(5, I)····C(2, II)	3,65		
C(6, I)····C(2, II)	3,61	C(14, I)····C(5, II-a)	3,91
C(6, I)····C(13, II)	3,75	C(14, I)····C(6, II-a)	3,94
C(7, I)····C(3, II)	3,58	C(14, I)····C(7, II-a)	3,90
C(7, I)····C(14, II)	3,66	C(14, I)····C(8, II-a)	3,85
O(1, I)····C(5, II)	3,84	C(14, I)····C(9, II-a)	3,81
O(2, I)····C(8, II)	3,87	C(14, I)····C(10, II-a)	3,82
		H(32, I)····C(5, II-a)	3,28
		H(32, I)····C(6, II-a)	3,05
		H(32, I)····C(7, II-a)	2,75
		H(32, I)····C(8, II-a)	2,73
		H(32, I)····C(9, II-a)	2,98

Tableau 5. *Distances intermoléculaires les plus courtes*

B - Mol. I-mol. III et mol. I-mol. III-*b*: équidistance des plans moléculaires (-2,63 Å)
D - Mol. I-mol. IV et mol. I-mol. IV-*b*: (+0,95 Å)

Contacts *B*

C(6, I)····C(8, III)	3,61 Å
C(7, I)····O(1, III)	3,54
C(6, I)····C(14, IV)	3,94
C(7, I)····O(4, IV)	3,72
H(6, I)····H(33, IV)	2,30

Contacts *D*

O(1, I)····C(14, IV- <i>b</i>)	3,99 Å
H(8, I)····H(31, IV- <i>b</i>)	2,57
C(8, I)····C(6, III- <i>b</i>)	3,61
O(1, I)····C(7, III- <i>b</i>)	3,54

C - Mol. I-mol. III-*c* et mol. I mol. III-*b-c*: équidistance des plans moléculaires (-0,93 Å)
E - Mol. I-mol. IV-*a-c* et mol. I-mol. IV-*a-b-c*: (+2,61 Å)

Contacts *C*

O(4, I)····C(14, III- <i>c</i>)	3,98 Å
H(33, I)····H(23, III- <i>c</i>)	2,44
O(4, I)····C(7, IV- <i>a-c</i>)	3,72
C(14, I)····C(6, IV- <i>a-c</i>)	3,93
H(32, I)····H(6, IV- <i>a-c</i>)	2,30

Contacts *E*

C(14, I)····O(4, III- <i>b-c</i>)	3,98 Å
H(23, I)····H(33, III- <i>b-c</i>)	2,44
C(14, I)····O(1, IV- <i>a-b-c</i>)	3,99
H(31, I)····H(8, IV- <i>a-b-c</i>)	2,57

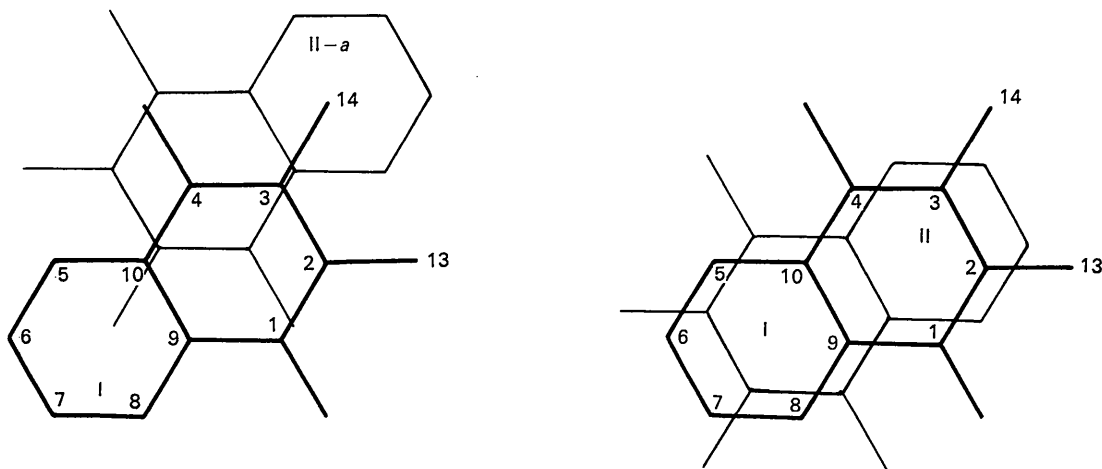


Fig. 5. Superposition des molécules symétriques.

Étude d'une pile (voir Fig. 5 et Tableau 4)

Les molécules sont inclinées de 18° sur l'axe de la pile; elles se déduisent les unes des autres par centre de symétrie mais sont presque équidistantes.

Nous trouvons deux types de superposition représentés:

(1) par les molécules I et II dont l'équidistance est $3,54 \text{ \AA}$.

(2) par les molécules I et (II-a) dont l'équidistance est $3,58 \text{ \AA}$.

La superposition I-II satisfait aux conditions géométriques d'un empilement compact ce qui n'est pas

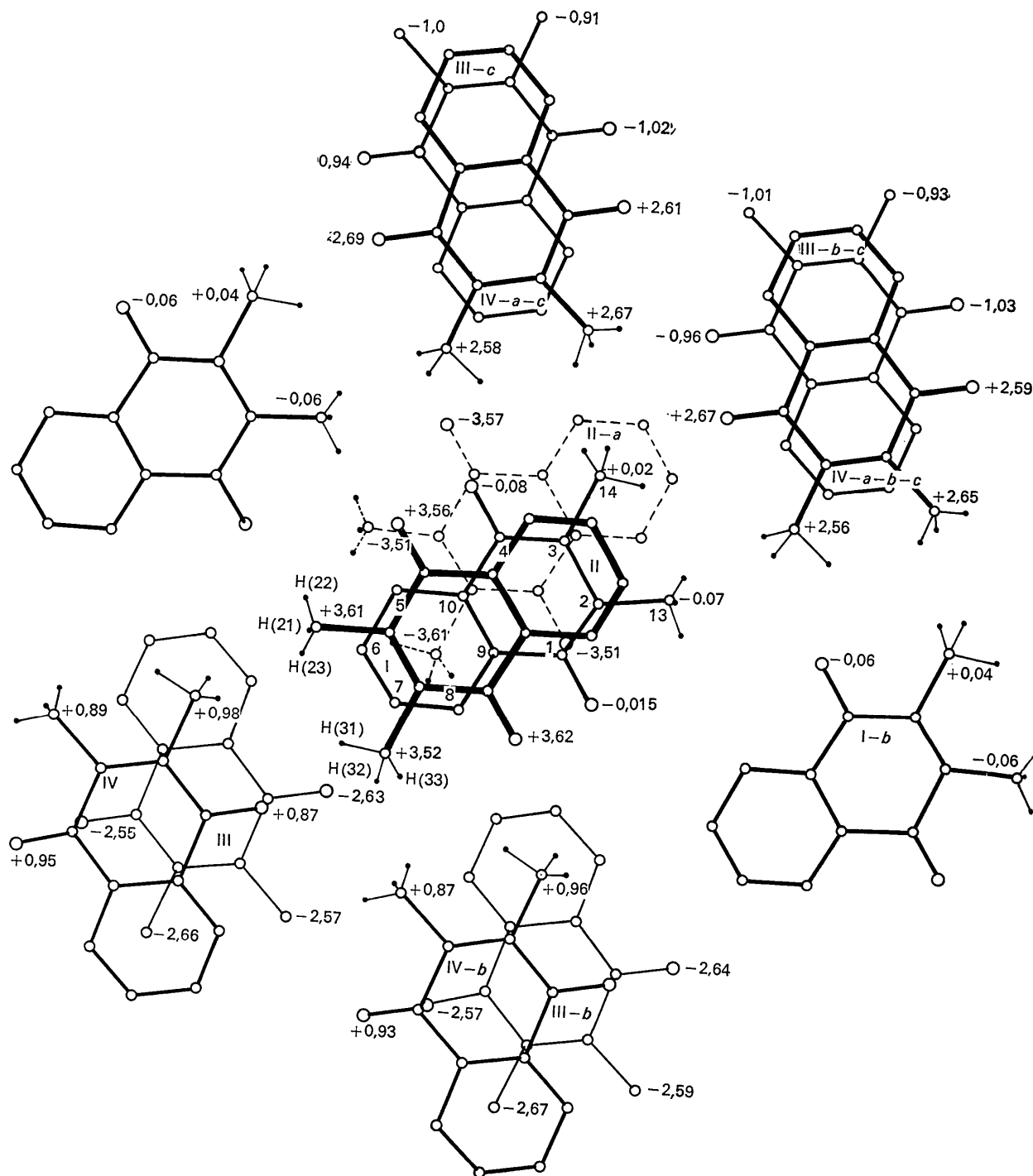


Fig. 6. Environnement de la molécule I et cotes des atomes rapportées au plan moyen de la molécule I.

le cas de la superposition I-(II-a) qui est du type graphitique.

Deux atomes d'hydrogène des groupements méthyle de la molécule I sont au contact de la molécule (II-a). H(21) du méthyle 2 est au contact de H(5) du cycle benzénique de la molécule (II-a) et H(32) du méthyle 3 au contact des carbones C(7), C(8), C(9) de la molécule (II-a).

Contacts lateraux A

Les molécules homologues par la translation **b** sont coplanaires. En général la coplanarité s'explique par des couples de liaisons intermoléculaires fortes du type liaison hydrogène qui apportent une possibilité de résonance entre les molécules ainsi liées. Il n'y a cependant entre ces molécules aucune liaison intermoléculaire forte:

C(5, I) ··· O(1, I+b)	3,59 Å
H(5, I) ··· O(1, I+b)	2,88
C(6, I) ··· O(1, I+b)	3,66
C(5, I) ··· C(13, I+b)	3,99
H(5, I) ··· C(13, I+b)	2,98
H(5, I) ··· H(22, I+b)	2,38
O(4, I) ··· C(13, I+b)	3,54
O(4, I) ··· H(22, I+b)	3,16

A part H(5, I) ··· H(22, I+b) aucune de ces distances ne correspond à un contact de van der Waals. On remarquera cependant que les vecteurs H(5, I) ··· O(1, I+b) et O(4, I) ··· H(22, I+b) font respectivement

avec les liaisons C(1, I+b)-O(1, I+b) et C(2, I+b)-C(13, I+b) des angles très voisins de 120°: ces liaisons 'dirigées' pourraient être considérées comme des liaisons très faibles de type hydrogène.

Contacts lateraux B, C, D, E

Ces contacts s'établissent entre molécules parallèles non coplanaires.

A part quelques contacts H ··· H toutes les distances sont supérieures à celles que l'on attendrait de contacts de van der Waals.

Cette structure nous semble remarquable, car, bien qu'il n'y ait que très peu de contacts de van der Waals, les distances intermoléculaires inférieures à 4 Å y sont très nombreuses: ceci explique à la fois la faible densité du cristal (1,21), sa faible compacité (K de Kitaïgorodskij = 0,645) et son point de fusion (126°C).

Elle est également remarquable par la disposition des molécules, toutes perpendiculaires au plan (010) et de ce fait toutes parallèles entre elles.

Références

- ELLER, G. VON (1965). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965a). *Acta Cryst.* **19**, 585.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 919.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1966a). *Acta Cryst.* **20**, 620.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1966b). *Acta Cryst.* **21**, 694.
 MILLS, O. S. & ROLLETT, J. S. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 117. Oxford: Pergamon Press.

Acta Cryst. (1967). **23**, 1031

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

VIII. Structure de la Dibromo-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)

Crystals of 2,3-dibromo-1,4-naphthoquinone, $C_{10}O_2Br_2H_4$, are orthorhombic, space group $Pca2_1$, with 4 molecules in a unit cell of dimensions $a=15.17$, $b=3.97$, $c=15.83$ Å. The structure has been refined by the least-squares method. C-Br ··· O bonding stabilizes the structure.

La dibromo-2,3-naphtoquinone-1,4 a été cristallisée par évaporation lente d'une solution dans l'acide acétique. Les cristaux obtenus sont prismatiques, de forme allongée. Le groupe spatial et les dimensions de la maille ont été obtenus respectivement sur diagramme de De Jong et de Bragg avec la radiation $Cu K\alpha$, l'axe de rotation étant choisi suivant la direction d'allongement b du cristal.

Données expérimentales

Dibromo-2,3-naphtoquinone-1,4: $C_{10}O_2Br_2H_4$ (P.F. = 220°)

Système orthorhombique:

$$\begin{aligned} a &= 15,17 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 3,97 \pm 0,02 \\ c &= 15,83 \pm 0,03 \end{aligned}$$

Groupe spatial $Pca2_1$

Nombre de molécules par maille: 4

Densité théorique: 2,20 g.cm⁻³

Densité mesurée: 2,20

Les densités des 621 taches indépendantes correspondent aux quatre plans réciproques contenus dans la sphère de résolution et portant les réflexions $h0l$,