

Table 5. *Other interatomic distances less than 3.5 Å in Na<sub>4</sub>(PO<sub>3</sub>NHPO<sub>3</sub>).10H<sub>2</sub>O*

The standard deviation on the least significant digit is given in parentheses.

P—P <sup>b</sup>	3.006 (3) Å	O(2)—W(5)	3.153 <sup>*</sup> (6) Å
Na(1)—Na(2)	3.382 (3)	N—W(4)	3.272 (6)
Na(1)—Na(1 <sup>c</sup> )	3.395 (5)	N—W(5)	3.446 (5)
P—Na(2)	3.368 (3)	O(3)—W(3)	3.292 <sub>a</sub> (5)
P—O(1 <sup>b</sup> )	3.302 (4)	O(3)—W(4)	3.138 <sup>*</sup> (5)
N—O(1)	2.598 (6)	W(1)—W(2)	3.320 <sub>a</sub> (5)
N—O(2)	2.503 (4)	W(2)—W(2')	3.309 (8)
N—O(3)	2.604 (4)	W(2)—W(3)	3.484 (6)
O(1)—O(2)	2.538 (5)	W(2)—W(4)	3.176 (5)
O(1)—O(3)	2.492 (5)	W(2)—W(4)	3.226 (5)
O(2)—O(3)	2.537 (5)	W(3)—W(5)	2.976 (6)
O(1)—O(1 <sup>b</sup> )	3.368 (7)	W(4)—W(5)	3.319 (6)
O(1)—O(3 <sup>b</sup> )	3.422 (5)		

Coordinate transformation

$$\begin{array}{l} (b) \quad \bar{x} \quad y \quad \frac{1}{2}-z \\ (c) \quad \frac{1}{2}-x \quad \frac{1}{2}-y \quad \bar{z} \end{array}$$

standing the similarities and differences between the behavior of adenosine triphosphate and its imido analog. This has been discussed in a previous communication (Larsen, Willett & Yount, 1971).

The similarities between this structure and that of Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O are very striking. The only essential differences are in the bridging P—X—P geometry. The P—N distance of 1.678 (5) Å is significantly longer than the bridging P—O distance of 1.612 (5) Å. The presence of the N—H group in the bridging position decreases

the P—X—P angle by 3° (127.2° vs. 130.2°) but because of the longer P—X bonds, the P—P distance is longer in the imido compound (3.006 Å) than in the pyrophosphate ion (2.925 Å).

The details of the remainder of the structure are virtually indistinguishable from those of the pyrophosphate. In particular, the hydrogen-bonding scheme appears to be undisturbed. This indicates that the imido hydrogen is effectively 'buried' between the two PO<sub>3</sub> groups and blocked from participation in the hydrogen bonding scheme. This is borne out by the length of the closest intermolecular N—O distances, which, at 3.292 and 3.446 Å, are too long for effective hydrogen bonding.

All programs used were locally written or modified by D. N. Anderson (Anderson, 1971). The receipt of a NIH predoctoral fellowship for M.L.L. is gratefully acknowledged.

### References

- ANDERSON, D. N. (1971). Ph.D. Thesis, Washington State Univ. U.S.A.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 LARSEN, M. L., WILLETT, R. D. & YOUNT, R. G. (1969). *Science*, **166**, 1510–1511.  
 MACARTHUR, D. M. & BEEVERS, C. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 428–432.  
 McDONALD, W. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 43–48.

*Acta Cryst.* (1974). B30, 524

## Tetrafluoro-*p*-benzoquinone (Fluoranil)

PAR ALAIN MERESSE, CHRISTIAN COURSEILLE ET NGUYEN BA CHANH

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405-Talence, France

(Reçu le 20 septembre 1973, accepté le 26 octobre 1973)

**Abstract.** C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a*=6.690 (5), *b*=5.405 (5), *c*=9.107 (6) Å, β=106.15 (8)°, *Z*=2, *D<sub>c</sub>*=1.915, *D<sub>m</sub>*=1.90 g cm<sup>-3</sup>, *R*=0.066. Fluoranil is not isotypic with the isomorphous compounds chloranil and bromanil.

**Introduction.** L'étude de ce dérivé s'insère dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire sur les conditions de miscibilité en phase solide entre composés organiques. Dans ce domaine, la connaissance de la structure cristalline de ces derniers apporte un argument décisif sur les possibilités de leur syncristallisation

(Chanh & Haget, 1972).\* Dans la série des composés tétrahalogénés de la parabenzoquinone, on sait déjà que les dérivés chlorés (chloranil) et bromé (bromanil) sont isotypes comme le montre le Tableau 1.

**Données expérimentales.** Le cristal de fluoranil a été obtenu par recristallisation après dissolution dans le

\* Selon Kitaigorodskii (1961), il est possible d'obtenir des solutions solides entre composés organiques si ceux-ci sont cristallographiquement isotypes (même groupe spatial et paramètres voisins) et que les molécules présentent un degré de ressemblance élevé.

Tableau 1. *Données cristallographiques du chloranil et du bromanil*

Chloranil (Ueda, 1961)* Monoclinique	Bromanil (Ueda, 1961) Monoclinique
$a = 8,86_2 \text{ \AA}$	$a = 8,62_4 \text{ \AA}$
$b = 5,83_7$	$b = 6,17_3$
$c = 8,76_3$	$c = 9,02_7$
$\beta = 107,31^\circ$	$\beta = 105,48^\circ$
$P2_1/a$	$P2_1/a$
$Z = 2$	$Z = 2$

\* Données cristallographiques de Chu, Jeffrey & Sakurai (1962):  $a = 8,708$ ,  $b = 5,755$ ,  $c = 8,603 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 105,51^\circ$ ,  $P2_1/a$ ,  $Z = 2$ .

cyclohexane, en descente lente de température. Le produit se sublimant très rapidement à température ordinaire ( $22^\circ\text{C}$ ), les mesures cristallographiques ont été faites sur un cristal placé dans un tube de Lindemann scellé. Les cristaux se présentent sous forme de fines aiguilles jaunes allongées suivant l'axe cristallographique  $b$  et de symétrie monoclinique.

Les paramètres cristallins et les intensités de 480 réflexions dans la sphère du cuivre  $K\alpha$  limitée à  $60^\circ$  en  $\theta$  ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation; nous n'avons pas effectué la correction d'absorption.

La structure a été obtenue par deux méthodes menées simultanément: étude de la fonction de Patterson et recherche par rotation d'une molécule rigide placée sur un centre de symétrie en minimisant le facteur  $R$ . L'affinement par moindres carrés portant à la fois sur

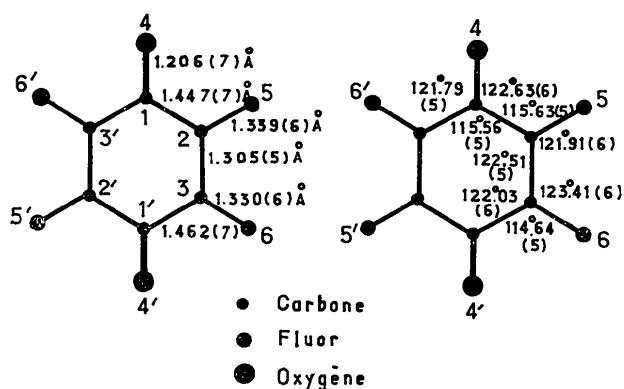


Fig. 1. Distances et angles de la molécule de fluoranil.

les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes a été poursuivi jusqu'à un facteur  $R = 0,066$ .\* Les paramètres atomiques sont donnés au Tableau 2 et la conformation de la molécule à la Fig. 1.

**Discussion.** En comparant la conformation de la molécule de fluoranil avec celle trouvée dans le complexe pérylène-fluoranil (Hanson, 1963), on note un léger raccourcissement des longueurs de liaison du cycle benzoquinonique, en particulier les liaisons C(1)-C(2) ( $1,447 \text{ \AA}$  au lieu de  $1,496 \text{ \AA}$  dans le complexe) et C(2)-C(3) ( $1,305 \text{ \AA}$  au lieu de  $1,322 \text{ \AA}$ ). On constate le même phénomène en comparant le fluoranil avec le chloranil (Chu *et al.*, 1962) pour lequel la longueur de liaison C(2)-C(3) est de  $1,342 \text{ \AA}$ . Il convient de signaler toutefois qu'une liaison C(2)-C(3) de  $1,312 \text{ \AA}$  a été trouvée sur le dérivé difluoro-2,3 naphthoquinone-1,4 (Gaultier, Hauw, Housty & Schvoerer, 1972). Des différences plus significatives sont observées entre les géométries moléculaires du fluoranil de la parabenzquinone (Trotter, 1960) et de ses dérivés chlorés (Rees, 1970a, b, c, d). Il est probable que ces différences sont dues à la forte électronégativité des fluors et aussi à l'environnement différent des molécules.

Les 6 atomes du cycle sont pratiquement coplanaires. L'équation du plan moyen de la molécule (calculé sur 12 atomes) et référencée dans le système orthonormé  $xyz'$  centré sur l'origine est donnée par l'expression:  $0,3820x + 0,5445y - 0,7466z' = 0$ . Les écarts des atomes à ce plan sont donnés au Tableau 3.

Tableau 3. *Les écarts des atomes au plan moyen de la molécule (Å)*

C(1)	C(2)	C(3)	O(4)	F(5)	F(6)
-0,004	-0,005	+0,009	-0,014	+0,019	+0,012

Les écarts plus significatifs des substituants O(4) et F(5) peuvent être dus aux effets de contacts intermoléculaires sur ces atomes.

Les molécules sont disposées en chevrons et forment

\* Une liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division, comme Supplementary Publication No. SUP 30261 (6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. *Paramètres de position ( $\times 10^5$ ) et coefficients d'agitation thermique ( $\times 10^5$ )*

	$x$	$y$	$z$	$B_1(\text{Å}^2)$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{23}$	$\beta_{13}$	$\beta_{12}$
C(1)	4069 (76)	21183 (76)	9851 (47)	4,8	5897 (183)	3099 (162)	1184 (62)	-155 (180)	3006 (175)	-1160 (294)
C(2)	20380 (74)	4274 (90)	8782 (52)	4,8	3915 (150)	4996 (209)	1413 (66)	797 (210)	1150 (162)	-1188 (297)
C(3)	16823 (78)	-15013 (82)	-286 (55)	4,4	4685 (167)	3847 (183)	1905 (80)	1140 (204)	3374 (189)	2070 (291)
F(5)	39379 (51)	9732 (71)	17599 (44)	8,3	4928 (114)	9685 (220)	2971 (66)	1157 (207)	-336 (139)	-3074 (247)
F(6)	31586 (53)	-30723 (65)	-1464 (45)	8,6	6584 (130)	7066 (168)	3878 (84)	2068 (193)	5730 (175)	5434 (253)
O(4)	7393 (73)	39385 (59)	17900 (39)	7,5	9879 (206)	3936 (138)	1749 (55)	-1317 (152)	4650 (180)	-2626 (268)

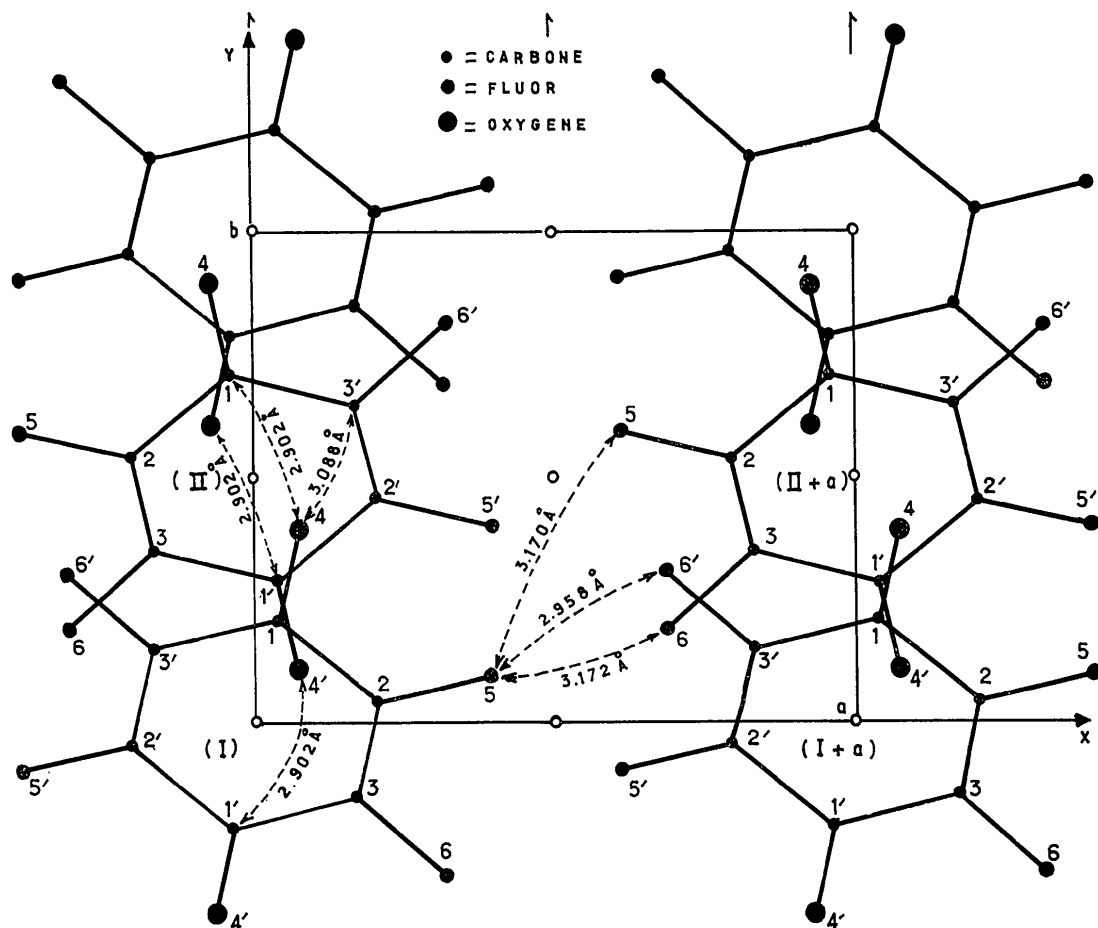


Fig. 2. Projection suivant l'axe  $c$  de la structure du fluoranil.

des hélices autour des axes  $2_1$ . Les molécules appartenant à la même hélice sont liées entre elles par des contacts courts entre carbone et oxygène (Fig. 2): O(4, I)–C(1, II) 2,902, O(4, I)–C(3, II) 3,088 Å.

Par ces contacts, une molécule de fluoranil est bloquée entre quatre molécules parallèles homologues par des translations suivant les axes  $b$  et  $c$ . Les hélices ainsi formées sont liées entre elles par de faibles contacts entre les atomes de fluor: F(5, I)–F(6', I+a) 2,958, F(5, I)–F(5, II+a) 3,170, F(5, I)–F(6, II+a) 3,172 Å.

Malgré une certaine similitude de l'arrangement moléculaire du fluoranil avec les deux autres dérivés halogénés de la série (chloranil et bromanil), l'isomorphisme cristallin reste cependant faible comme le montrent les paramètres de réseau: d'ores et déjà, on peut penser que la possibilité de formation de solutions solides entre fluoranil et ces deux composés sera probablement très limitée.

Les auteurs remercient M. D. Chasseau pour sa collaboration à propos de ce travail.

#### Références

- CHANH, N. B. & HAGET, Y. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3400–3404.  
 CHU, S. S. C., JEFFREY, G. A. & SAKURAI, T. (1962). *Acta Cryst.* 15, 661–671.  
 GAULTIER, J., HAUW, C., HOUSTY, J. & SCHVOERER, M. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 275, 1403–1406.  
 HANSON, A. W. (1963). *Acta Cryst.* 16, 1147–1151.  
 KITAIGORODSKII, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*, p. 230. New York: Consultants Bureau.  
 REES, B. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1292–1298.  
 REES, B. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1298–1303.  
 REES, B. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1304–1311.  
 REES, B. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1311–1316.  
 TROTTER, J. (1960). *Acta Cryst.* 13, 86–95.  
 UEDA, I. (1961). *J. Phys. Chem. Japan*, 16, 1185–1194.