

Acta Cryst. (1975). B31, 2719Carboxy-2 Méthyl-6 Pyridine *N*-Oxyde

PAR O. DIDEBERG ET L. DUPONT

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 19 juin 1975, accepté le 27 juin 1975)

Abstract. $C_7H_7NO_3$, M. W. 153.14, orthorhombic, *Pbnm*, $a=9.179$, $b=12.010$, $c=6.235$ Å, $V=687.35$ Å³, $d_x=1.479$ g cm⁻³ for $Z=4$, $\mu(\text{Cu } K\alpha)=10.11$ cm⁻¹. Crystals were grown from an ethanol solution. The molecule lies on the crystallographic mirror plane. The crystal is built up from molecules connected by dipole-dipole interactions.

Introduction. Cette structure a été déterminée afin de préciser la nature exacte de la fonction carboxyle en *ortho* par rapport à la fonction *N*-oxyde.

Les intensités de 688 réflexions ont été mesurées au diffractomètre Hilger-Watts. La structure a été déterminée par méthodes directes en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Après affinement des positions atomiques, du coef-

ficient d'agitation thermique isotrope puis anisotrope des atomes, il a été possible de localiser certains atomes hydrogènes sur des sections différences. Le facteur *R* final vaut 0,043 %.

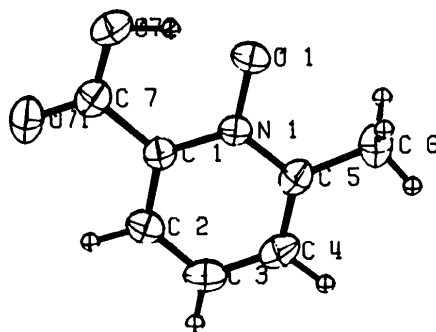


Fig. 1. Géométrie de la molécule. Chaque atome (exceptés les H) est représenté par son ellipsoïde de vibration thermique à 50% de probabilité.

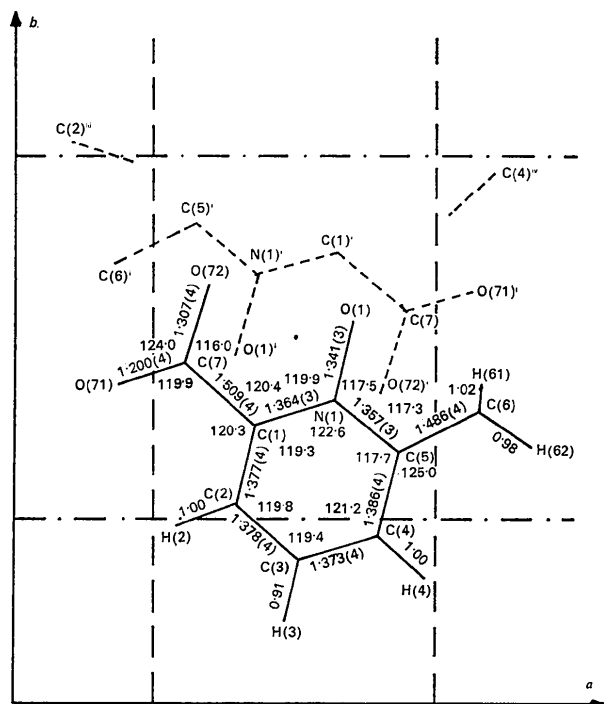


Fig. 2. Projection (001) de la structure.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients thermiques

	x	y	z		x	y	z		
H(2)	292 (4)	249 (3)	250 (0)	H(61)	847 (2)	439 (2)	118 (4)		
H(3)	486 (4)	121 (4)	250 (0)	H(62)	902 (4)	328 (3)	250 (0)		
H(4)	736 (4)	179 (3)	250 (0)	H(72)	457 (4)	570 (3)	250 (0)		
	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
C(1)	4285 (2)	3837 (2)	2500 (0)	76 (3)	44 (2)	199 (6)	0 (2)	0 (0)	0 (0)
C(2)	3968 (3)	2716 (2)	2500 (0)	102 (3)	46 (2)	271 (8)	0 (2)	0 (0)	-18 (0)
C(3)	5083 (3)	1947 (2)	2500 (0)	139 (4)	38 (2)	313 (9)	0 (2)	0 (0)	-3 (0)
C(4)	6501 (3)	2312 (2)	2500 (0)	119 (4)	48 (2)	280 (8)	0 (2)	0 (0)	42 (0)
C(5)	6832 (3)	3438 (2)	2500 (0)	82 (3)	55 (2)	207 (7)	0 (2)	0 (0)	25 (0)
C(6)	8330 (3)	3908 (3)	2500 (0)	81 (3)	81 (2)	303 (9)	0 (2)	0 (0)	1 (0)
C(7)	3072 (3)	4685 (2)	2500 (0)	94 (3)	58 (2)	230 (7)	0 (2)	0 (0)	20 (0)
N(1)	5705 (2)	4170 (2)	2500 (0)	78 (2)	36 (1)	206 (5)	0 (1)	0 (0)	-3 (0)
O(1)	6030 (2)	5259 (1)	2500 (0)	103 (2)	36 (1)	358 (7)	0 (1)	0 (0)	-19 (0)
O(71)	1826 (2)	4383 (2)	2500 (0)	77 (2)	89 (2)	473 (9)	0 (2)	0 (0)	14 (0)
O(72)	3475 (2)	5728 (2)	2500 (0)	119 (3)	47 (1)	325 (7)	0 (1)	0 (0)	42 (0)

Les coordonnées atomiques ainsi que les coefficients thermiques sont reportés sur le Tableau 1.*

Discussion. La Fig. 1 donne la géométrie de la molécule. L'ensemble des atomes, excepté H(61), se trouve dans le plan miroir cristallographique $z=0,25$. Les distances interatomiques, les angles de valence sont présentés sur la Fig. 2. Les valeurs indiquent que le caractère quinonique du noyau pyridine est faible. Il n'a pas été possible de localiser le H(72) sur les cartes Fourier-différence. En fin d'affinement, sur celles-ci, les pics résiduels les plus élevés sont situés près des atomes O(72), O(71) et sur les liaisons N(1)-C(5), C(5)-C(6). Cependant, les liaisons interatomiques et les angles entre celles-ci montrent que la fonction carboxyle est intacte. Nous remarquerons la liaison intramoléculaire très courte O(1)-O(72) ($d=2.41 \text{ \AA}$).

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31230: 7 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. Distances intermoléculaires inférieures à 3,5 Å

Opérations de symétrie	(1)	$x,$	$y,$	z
	(4)	$\frac{1}{2} + x,$	$\frac{1}{2} - y,$	$-z$
C(1)-O(1)	$\bar{1}/1, 1, 1$			3,314 Å
C(2)-O(72)	$\bar{4}/1, 0, 0$			3,275
C(4)-O(1)	$\bar{4}/\bar{1}, 0, 0$			3,349
C(5)-O(72)	$\bar{1}/1, 1, 1$			3,286
C(6)-O(71)	$1/1, 0, 0$			3,259
C(7)-O(1)	$\bar{1}/1, 1, 1$			3,225
N(1)-O(72)	$\bar{1}/1, 1, 1$			3,209
O(1)-O(72)	$\bar{1}/1, 1, 1$			3,366

Les contacts intermoléculaires inférieurs à 3,5 Å sont repris dans le Tableau 2.

Les auteurs remercient le Professeur M. Szafran pour l'échantillon et les Professeurs J. Toussaint et H. Brasseur pour leurs encouragements.

Référence

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368-378.

Acta Cryst. (1975). B31, 2720

Manganese Bromide Tetrahydrate

BY K. SUDARSANAN

Engineering Experiment Station, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, U.S.A.

Received 29 May 1975; accepted 30 June 1975

Abstract. $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $P2_1/n$, $a=11.668$ (1), $b=9.824$ (3), $c=6.316$ (2) Å, $\beta=99.43^\circ$ (4), $Z=4$. The octahedron around the Mn ion is larger and more distorted than in the isostructural $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Introduction. X-ray investigation of the structure of $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was undertaken in connection with low-temperature magnetic measurements. The structure of the chloride has been determined by Zalkin, Forrester & Templeton (1964). H atoms were located by El Saffar & Brown (1970) from neutron diffraction studies. Since the bromide exhibits no magnetic spin-flop transition and its Néel temperature (2.13 K) is higher than that of the chloride (1.62 K), subtle steric differences between the two could be expected.

Crystals were prepared by evaporation of an aqueous solution. The space group was confirmed to be that reported for the chloride. A spherical single crystal of mean radius 0.23 mm was used. Lattice parameters were found from diffractometer measurements. Intensities of 605 independent reflections [in the range $0 < (\sin \theta)/\lambda \leq 0.76$] were collected with a computer-controlled four-circle diffractometer. The specimen was given a thin coating of paint to prevent it from absorbing moisture during data collection. A balanced filter

(Zr and Y) ω scan technique with Mo $K\alpha$ radiation was used for the lower angle reflections for which the absorption edge of Zr fell within the scanning range for peak plus background. Zr-filtered Mo $K\alpha$ radiation and the 2θ scan method were employed for other reflections. Simultaneous diffraction effects were assessed by remeasurement of each reflection intensity after the specimen was rotated about the diffraction vector by 1° . Those intensities which, for the two settings of the crystal, differed by more than three times the standard deviation (on the basis of counting statistics) were eliminated from further consideration. Each reflection was scanned repeatedly to yield 2% statistical precision (counting statistics) in the net intensities, up to a maximum of eight times. Absorption corrections were based on the tabular data in *International Tables for X-ray Crystallography* (1959) for a spherical specimen ($\mu R=3.2$).

Table 1. Comparison of unit-cell dimensions of $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Crystal	a	b	c	β
$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11.668 (1)	9.824 (3)	6.316 (2)	99.43 (4)
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11.186	9.513	6.186	99.74

(Zalkin *et al.*, 1964)