

HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–98 et 148–150. Birmingham: Kynoch Press.

THEVENET, G. & RODIER, N. (1978). *Acta Cryst.* B34, 880–882.

THEVENET, G., TOFFOLI, P., RODIER, N. & CÉOLIN, R. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2526–2529.

Acta Cryst. (1978). B34, 1283–1286

Structure Cristalline de l'Acide Méthylènedithiodiacétique

PAR JOËL CANONNE, JEAN-CLAUDE BOIVIN, GUY NOWOGROCKI ET DANIEL THOMAS

Laboratoires de Physico-Chimie des Solutions et de Cristallographie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 40, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

(Reçu le 14 octobre 1977, accepté le 26 octobre 1977)

The structure of methylenedithiodiacetic acid, $C_5H_8O_4S_2$, has been solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations. The space group is monoclinic, $C2/c$, with four formula units per cell and $a = 9.109(4)$, $b = 9.829(4)$, $c = 9.324(4)$ Å, $\beta = 94.31(4)^\circ$. The final R value is 0.031 for 1000 reflexions. Molecules are associated by hydrogen bonds along $[101]$.

Introduction

La détermination de la structure de l'acide méthylènedithiodiacétique (MDDA) (acide dithia-3,5 heptanedioïque) s'intègre dans une étude plus générale de la configuration d'acides polythiopolycarboxyliques et de leurs sels afin de dégager les caractères susceptibles d'influencer leurs propriétés complexantes (Canonne, Boivin, Nowogrocki & Thomas, 1976, 1977).

Partie expérimentale

L'acide MDDA, $CH_2(SCH_2CO_2H)_2$, est préparé par action du méthanal sur l'acide mercapto-acétique (Ritter & Lover, 1952). Un cristal parallélépipédique d'arête moyenne 0,030 cm a été sélectionné parmi des échantillons obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse de l'acide. L'analyse pondérale confirme la composition attendue.

Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre Philips PW 1100 utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène (monochromateur graphite). La faible valeur du

coefficient μ permet de négliger les effets de l'absorption. L'étude préliminaire est en accord avec les résultats antérieurs (Canonne *et al.*, 1976). Le Tableau 1 rassemble les données cristallographiques correspondantes.

Sur 1270 réflexions relevées dans un quart d'espace réciproque ($\theta < 40^\circ$), 1015 ont une intensité I supérieure à $3\sigma(I)$.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Des corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de soufre ($\Delta f' = 0,13$, $\Delta f'' = 0,16$) (Cromer, 1965).

Détermination de la structure et affinement

La résolution de la structure a été menée à bien à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). A partir des 200 réflexions possédant

Tableau 1. *Données cristallographiques*

$a = 9,109(4)$ Å
 $b = 9,829(4)$
 $c = 9,324(4)$
 $\beta = 94,31(4)^\circ$
 $V = 832$ Å³

Symétrie: monoclinique
 Groupe spatial: Cc ou $C2/c$
 $D_o = 1,57$ g cm⁻³
 $D_c = 1,57$
 $Z = 4$

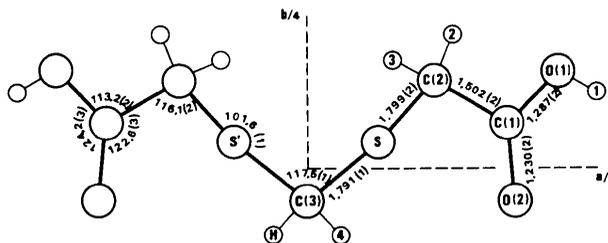


Fig. 1. Numérotation atomique d'une molécule projetée suivant l'axe Oz .

les facteurs de structure normalisés les plus élevés et de 1000 relations de phases, la solution possédant comme figures de mérite ABS FOM = 1,007, PSI ZERO = $0,1175 \times 10^4$, COMB FORM = 2,5683, conduit à retenir six pics de densité électronique (2 O, 3 C, 1 S).

L'introduction de 11 positions atomiques calculées sur la base d'un pseudo-axe de symétrie d'ordre 2 de la molécule dans un programme d'affinement par moindres carrés utilisant la matrice entière avec un facteur d'agitation thermique isotrope conduit dans le groupe Cc aux valeurs $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum F_o = 0,14$, $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0,13$. L'hypothèse d'une isotropie de l'agitation thermique abaisse ces valeurs à $R_1 = 0,06$ et $R_2 = 0,07$.

Le calcul de fonctions de Fourier différence permet de localiser les atomes d'hydrogène. Leur introduction dans la procédure d'affinement en leur assignant une agitation isotrope conduit dans le groupe $C2/c$ aux facteurs $R_1 = 0,031$ et $R_2 = 0,041$, après rejet de 15 réflexions.

L'hydrogène acide [H(1)] étant faiblement différencié, ses paramètres atomiques ont été fixés aux valeurs déduites de la synthèse de Fourier.

L'affinement mené dans le groupe Cc n'amène pas de

Tableau 2. Paramètres atomiques ($\times 10^5$, $\times 10^4$ pour H)

	x	y	z
O(1)	43403 (15)	15886 (14)	44225 (18)
O(2)	36023 (12)	-4969 (12)	37818 (14)
C(1)	34676 (14)	7478 (15)	37275 (16)
C(2)	22086 (17)	14343 (17)	28816 (21)
S	12525 (4)	4314 (5)	14935 (4)
C(3)	0	-5153 (20)	25000
H(1)	5000	1250	5000
H(2)	2527 (27)	2176 (28)	2443 (24)
H(3)	1483 (21)	1762 (24)	3584 (23)
H(4)	548 (18)	-1052 (22)	3207 (20)

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

C(1)–O(1)	1,287 (2)	O(1)–H(1)	0,84 (*)
C(1)–O(2)	1,230 (2)	C(2)–H(2)	0,89 (3)
C(1)–C(2)	1,502 (2)	C(2)–H(3)	1,02 (2)
C(2)–S	1,799 (2)	C(3)–H(4)	0,96 (2)
C(3)–S	1,791 (1)		
S–S'	3,062 (1)		
O(1)–C(1)–O(2)	124,2 (3)	C(1)–O(1)–H(1)	117 (*)
O(1)–C(1)–C(2)	113,2 (2)	C(1)–C(2)–H(2)	110 (3)
O(2)–C(1)–C(2)	122,6 (3)	C(1)–C(2)–H(3)	108 (2)
C(1)–C(2)–S	116,1 (2)	S–C(2)–H(2)	106 (3)
C(2)–S–C(3)	101,6 (1)	S–C(2)–H(3)	109 (2)
S–C(3)–S'	117,5 (1)	H(2)–C(2)–H(3)	107 (4)
		S–C(3)–H(4)	109 (2)
		S–C(3)–H(4')	104 (2)
		H(4)–C(3)–H(4')	112 (4)

* Ecart-type non calculé.

diminution significative des résidus et entraîne par contre une disparité inacceptable des longueurs de liaison.

Il est à noter qu'un comportement analogue avait été observé lors de l'étude de l'acide MDDP: en début d'affinement, divergence en groupe $C2/c$ et donc obligation d'utiliser un groupe moins symétrique; par contre, en fin d'affinement, existence d'une solution physiquement raisonnable en groupe symétrique.

La Fig. 1 qui représente une projection de la structure sur le plan xOy permet d'identifier les atomes dont les coordonnées fractionnaires sont répertoriées dans le Tableau 2. Les distances interatomiques et les angles, non corrigés des effets de l'agitation thermique, sont rassemblés dans le Tableau 3.*

Description de la structure

La Fig. 2 représente une vue tridimensionnelle de la maille. Elle montre la présence de chaînes de molécules orientées sensiblement suivant [101]. La comparaison des environnements du carbone du groupement méthylène central dans l'acide MDDA et MDDP (Canonne *et al.*, 1977) montre une très bonne concordance des valeurs caractéristiques. Il en est ainsi des longueurs des deux liaisons C–S [1,799 (2) et 1,791 (1) Å (MDDA); 1,802 (3) et 1,800 (2) Å (MDDP)] et de l'angle S–C–S' qui vaut respectivement 117,5 (1) et 116,9 (2)° pour une distance S–S' de 3,062 (1)

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33198: 12 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.

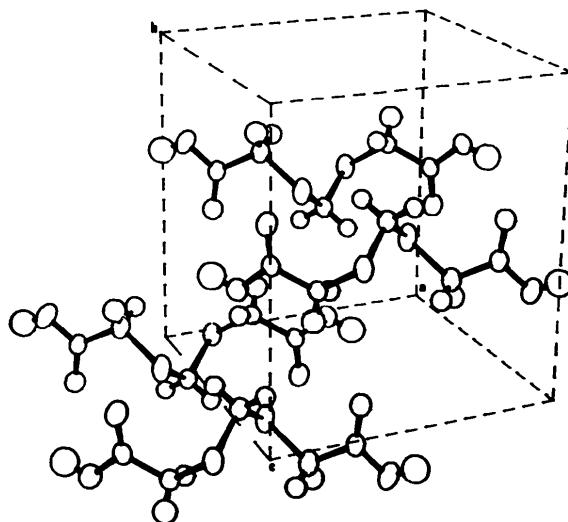


Fig. 2. Disposition des molécules dans la maille.

Tableau 4. *Equations des plans moyens et distances (Å) des atomes au plan*

X, Y, Z sont rapportés à des coordonnées orthogonales obtenues par la transformation:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & c \cos \beta \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \sin \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Plan I $0,6126X + 0,0421Y - 0,7892Z + 0,9426 = 0$

O(1)*	-0,004	H(1)	-0,099
O(2)*	-0,005	O(2 ⁱ)	-0,296
C(1)*	0,013		
C(2)*	-0,004		

Plan II $0,6817X + 0,0034Y - 0,7316Z + 0,5354 = 0$

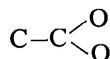
C(1)*	-0,022	H(1)	0,004
O(1)*	0,016		
O(2)*	0,017		
C(1 ⁱ)*	0,023		
O(1 ⁱ)*	-0,016		
O(2 ⁱ)*	-0,017		

Code de symétrie: (i) $\bar{x} + 1, \bar{y}, \bar{z} + 1$.

* Atomes définissant le plan.

(MDDA) et 3,069 (1) Å (MDDP). Ces dernières valeurs permettent de confirmer l'existence d'une interaction entre les atomes de soufre S et S'. Il faut enfin remarquer que la liaison C(1)–C(2) est particulièrement courte: la valeur 1,502 (2) Å, la plus faible de toutes celles rencontrées dans les deux structures, peut s'expliquer par les effets cumulatifs des groupes adjacents, la fonction carboxylique et le groupement C–S favorisant tous deux la contraction de la liaison.

Le Tableau 4 montre que le groupe carboxylique



est pratiquement plan (I). Les deux liaisons C–O sont mieux différenciées que dans l'acide MDDP sans toutefois présenter un caractère acide très marqué.

La Fig. 3 représente une vue perspective de la molécule. Elle a été exécutée à l'aide d'un programme

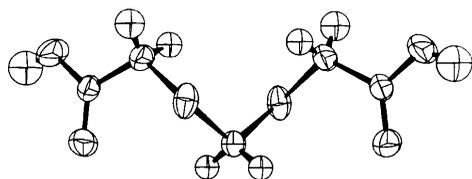


Fig. 3. Configuration spatiale d'une molécule. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés à un niveau de probabilité de 50%.

dérivé de ORTEP (Johnson, 1965) adapté au laboratoire pour un ordinateur Hewlett–Packard 9825 A (Nowogrocki, 1976).

Liaisons hydrogène

La Fig. 2 permet de mettre en évidence les chaînes créées par l'association, au moyen de ponts hydrogène, de molécules reliées par la symétrie $\bar{x} + 1, \bar{y}, \bar{z} + 1$. Les atomes C(1), O(1), O(2), H(1) et leurs homologues sont coplanaires. L'équation du plan moyen (II) ainsi que les distances des atomes à ce plan sont répertoriés dans le Tableau 4.

Tableau 5. *Distances intermoléculaires (Å) et angles (°)*

O(1)–O(2 ⁱ)	2,645 (2)	C(1)–O(1)–O(2 ⁱ)	116,1 (2)
O(1)–O(1 ⁱ)	3,487 (3)	C(1)–O(2)–O(1 ⁱ)	119,5 (2)
O(1)–H(1 ⁱ)	2,89 (*)	O(1)–H(1)–O(2 ⁱ)	179 (*)
O(2)–O(2 ⁱ)	3,425 (2)		
O(2)–H(1 ⁱ)	1,80 (*)		

Code de symétrie: (i) $\bar{x} + 1, \bar{y}, \bar{z} + 1$.

* Ecart-type non calculé.

Ainsi qu'il ressort du Tableau 5, ces liaisons hydrogène sont les seules qui contribuent à la cohésion de l'édifice tridimensionnel: les liaisons entre chaînes parallèles sont donc assurées uniquement par des forces de van der Waals. C'est essentiellement ce dernier point qui distingue l'acide MDDA et l'acide MDDP dans lequel un pont hydrogène participe à la cohésion entre les chaînes. Ceci explique sans doute, l'augmentation importante de la température de fusion lorsqu'on passe de l'un à l'autre, accroissement beaucoup plus marqué que pour leurs homologues à chaîne paraffinique.

Conclusion

Les différences structurales entre ces deux termes de la série des acides polythiocarboxyliques sont donc moins sensibles que ne pouvaient le laisser envisager les caractéristiques des mailles cristallines.

L'étude entreprise va être maintenant étendue aux sels de métaux de transition de ces acides.

Références

- CANONNE, J., BOIVIN, J. C., NOWOGROCKI, G. & THOMAS, D. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **282**, 121–123.
 CANONNE, J., BOIVIN, J. C., NOWOGROCKI, G. & THOMAS, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2550–2553.

CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.

International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

NOWOGROCKI, G. (1976). Programme non publié.

RITTER, J. & LOVER, J. (1952). *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5576–5577.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1286–1290

The Crystal and Molecular Structure of *o*-Nitrophenol

BY FUJIKO IWASAKI AND YASUOMI KAWANO

Department of Materials Science, The University of Electro-Communications, Chofu-shi, Tokyo 182, Japan

(Received 22 June 1977; accepted 25 October 1977)

Crystals of *o*-nitrophenol, $C_6H_5NO_2$, are monoclinic, space group $P2_1/a$ with cell dimensions $a = 6.876$ (5), $b = 14.389$ (7), $c = 6.439$ (3) Å, $\beta = 103.79$ (6)° and $Z = 4$. The structure was solved by a direct method and refined by the full-matrix least-squares method to a final R value of 0.071 for 726 diffractometer-collected reflexions. The O...O intramolecular hydrogen-bond distance between the hydroxyl and nitro groups is 2.602 Å. The *o*-quinonoid structure contributes remarkably to the overall resonance state of the molecule.

Introduction

As part of the studies on substituted *o*-nitrophenols, the crystal structure analysis of *o*-nitrophenol was undertaken in order to elucidate the geometry of the intramolecular hydrogen bonding. It has been shown that the phenolic C—O(H) bond lengths are correlated with the acidic strength (pK_a values) (Andersen & Andersen, 1975). The pK_a value (7.23; Brown, McDaniel & Häfziger, 1955) of *o*-nitrophenol is higher than those of the other substituted *o*-nitrophenols for which structures have been determined so far (Iwasaki, Sato & Aihara, 1976; Iwasaki & Kawano, 1977; Kagawa, Kawai, Kashino & Haisa, 1976). It is also interesting to examine the relations between the geometrical structure of the molecule and the acidity of the substance.

Experimental

The crystals were grown from a cyclohexane–benzene solution of commercially available *o*-nitrophenol. They are yellow pillars elongated along the a axis. Most of the crystals were twinned on (001). An untwinned crystal was used for the intensity measurements. Since the crystal sublimed rapidly all X-ray data were obtained with the specimen enclosed in a thin glass capillary.

Crystal data

$M_r = 139.11$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 6.876$ (5), $b = 14.389$ (7), $c = 6.439$ (3) Å, $\beta = 103.79$ (6)°, $U = 618.7$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.494$, $D_m = 1.46$ g cm⁻³.

Intensity data were collected on a Rigaku automatic four-circle diffractometer, using Mo $K\alpha$ radiation monochromatized with a graphite monochromator. An ω – 2θ scan technique was used to obtain intensities, with a scan width of $\Delta\omega = 1.0^\circ + 0.5^\circ \tan \theta$ and scan speed of 4° min^{-1} in 2θ . Background was counted for 10 s at both ends of the scan range for each reflexion. The intensities of three standard reflexions, measured after every 50 reflexions, decreased over the period of the data collection. Their final intensities were 75% of the original values. The data were corrected for decomposition of the crystal. 726 reflexions in the range $2\theta \leq 60^\circ$ had $|F_o| \geq 3\sigma(F_o)$ and were considered as observed reflexions.

Structure determination

The structure was solved by a direct method. The H atoms were located from a difference Fourier synthesis. Full-matrix least-squares refinement with anisotropic temperature factors for non-hydrogen atoms and with isotropic temperature factors for H atoms gave a final