

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.

LEGER, J. M., GADRET, M. & CARPY, A. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3705–3709.

MATHIESON, A. MCL. & WELSH, H. K. (1965). *Acta Cryst.* 18, 953–957.

SENKO, M. E. & TEMPLETON, D. H. (1960). *Acta Cryst.* 13, 281–285.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Spec. Publ. No. 18. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1979). B35, 886–890

Structure Cristalline du Bromure de Mépenzolate

PAR J. M. LEGER, M. GADRET ET A. CARPY

Laboratoire de Chimie Analytique, ERA n° 626 CNRS, Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

(Reçu le 19 juin 1978, accepté le 24 novembre 1978)

Abstract

Crystals of the anticholinergic title compound {3-[hydroxy(diphenyl)acetyloxy]-1,1-dimethylpiperidinium bromide monohydrate} $C_{21}H_{26}NO_3 \cdot Br^- \cdot H_2O$, $M_r = 438.07$, are monoclinic, space group $P2_1/c$, with $Z = 4$ in a cell of dimensions $a = 9.157$ (1), $b = 8.601$ (1), $c = 26.409$ (4) Å, $\beta = 96.22$ (1)°, $d_x = 1.350$ Mg m⁻³, $V = 2067.75$ Å³. The structure was determined by Fourier and least-squares methods from three-dimensional X-ray data and refined to $R = 0.062$ for 2695 structure amplitudes. The piperidine ring is in the chair conformation with the ester group oriented axially. The acetylcholine-like portion adopts a conformation similar to that of acetylcholine in crystals of the bromide salt.

Introduction

Le bromure de mépenzolate (bromométhylate de l'ester benzilique du *N*-méthyl-pipéridol) est un anticholinergique atropinique de synthèse appartenant au groupe des esters benziliques et apparentés (Fig. 1). C'est un antispasmodique à action élective sur le côlon; il est donc particulièrement indiqué lors de colopathies spasmodiques et douloureuses.

La détermination de la structure cristalline a été envisagée dans le but de la comparer avec celles de l'acétylcholine et d'autres esters benziliques déjà parues dans la littérature.

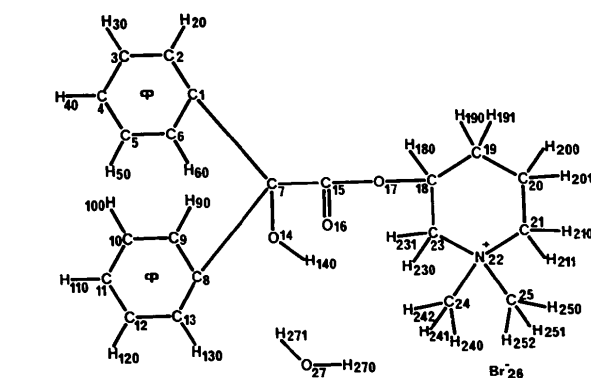


Fig. 1. Numérotation atomique.

Analyse radiocristallographique et détermination de la structure

Le bromure de mépenzolate cristallise sous forme de petits prismes légèrement colorés (couleur crème) par évaporation lente à partir d'une solution méthanolique saturée.

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis de déterminer le groupe spatial et les valeurs approchées des paramètres cristallins; celles-ci ont été précisées lors de l'étude sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4.

Les conditions de mesure et les résultats expérimentaux sont rassemblées dans le Tableau 1. Les méthodes présidant aux choix des conditions d'enregistrement figurent dans une précédente publication (Leger, Gadret & Carpy, 1978).

La structure a été déterminée par étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle (qui a permis la localisation de l'atome de Br) et séries de Fourier.

Les facteurs de diffusion des atomes Br, O, N et C ont été extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) tandis que pour l'hydrogène, les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été retenues.

Les calculs nécessaires à la résolution de la structure ont été effectués sur ordinateur IRIS 80 de la CII. L'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés a été conduit de la façon suivante:

- Contribution du seul atome de brome: $R = 0,40$.
- Mise en évidence de tous les atomes de la molécule non hydrogènes et d'un atome supplémentaire (qui s'est révélé être un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau de cristallisation) par sections de Fourier.
- Affinement avec agitation thermique isotrope sur les atomes Br, O, N, C, $R = 0,116$.
- Affinement avec agitation thermique anisotrope sur les atomes Br, O, N, C, $R = 0,08$.

– Localisation des atomes d'hydrogène par fonction différence de Cochran.

– Affinement avec agitation thermique anisotrope sur les atomes Br, O, N, C et isotrope sur les atomes H, $R = 0,062$.

Résultats et discussion

Le Tableau 2 rassemble les coordonnées réduites des atomes Br, O, N, C; les positions des atomes d'hydrogène et leurs coefficients d'agitation thermique isotrope B_i sont indiqués dans le Tableau 3.*

Les distances et les angles interatomiques avec leurs écarts types sont donnés dans les Tableaux 4 et 5 respectivement. Ces résultats appellent les remarques suivantes:

– Les distances de l'azote aux carbones en α sont homogènes: seule $N^+(22)-C(21) = 1,529(8) \text{ \AA}$ est légèrement plus longue que la moyenne des trois autres $N^+(22)-C(23 \rightarrow 25) = 1,509(8) \text{ \AA}$.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34108: 32 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Conditions de mesure et résultats expérimentaux

(a) Données physiques

Formule: $C_{21}H_{26}NO_3 \cdot Br^- \cdot H_2O$ $M_r = 438,07$
 Point de fusion (en tube capillaire): 505–510 K
 Soluble dans le méthanol (1 g dans 7,6 ml)
 Peu soluble dans le chloroforme, l'éthanol et l'eau
 Cristaux prismatiques de couleur crème

(b) Conditions d'enregistrement

Température: 291 K
 Radiation: Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$
 Monochromateur: graphite orienté
 Distance cristal-détecteur: 173 mm
 Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur = $(2 + 0,50 \text{ tg } \theta) \text{ mm}$
 Angle de take-off: 5° *
 Mode de balayage: θ, ω un rapport de vitesse $\theta/\omega = 2/3$
 Angle de Bragg maximum = 78°
 Amplitude de balayage: $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + B \text{ tg } \theta$; $\Delta\theta_0 = 0,70$; * $B = 0,14$
 Valeurs déterminant la vitesse de balayage: $\sigma_{pre} = 0,35$, * $\sigma = 0,005$, *
 $V_{pre} = 1^\circ \text{ min}^{-1}$, * $T_{max} = 80 \text{ s}^*$
 Coefficient d'atténuation: 15,12*

Contrôle d'intensité Contrôle d'orientation

Réflexions choisies 004, 017 0,1,21; 468
 Périodicité 3600 s 100 réflexions

(c) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires:
 20
 Nombre de réflexions enregistrées: 4496
 Nombre de réflexions indépendantes: 4371
 Nombre de réflexions utilisées: 2695
 Nombre de variables affinées: 356
 Facteur de reliabilité $R = \sum(k|F_o| - |F_c|) / \sum k|F_o| = 0,062$

* Valeurs déterminées expérimentalement.

Tableau 2. Coordonnées réduites des atomes Cl, O, N et C et écarts types ($\times 10^4$)

	x	y	z
C(1)	2129 (5)	4700 (6)	-905 (2)
C(2)	1789 (9)	5416 (8)	-1368 (3)
C(3)	1638 (7)	7014 (9)	-1414 (3)
C(4)	1843 (17)	7897 (11)	-1012 (3)
C(5)	2245 (27)	7218 (13)	-542 (4)
C(6)	2277 (18)	5609 (11)	-494 (3)
C(7)	2213 (6)	2917 (7)	-880 (2)
C(8)	2498 (8)	2293 (8)	-331 (2)
C(9)	1418 (15)	1922 (23)	-76 (3)
C(10)	1792 (21)	1269 (21)	46 (5)
C(11)	3046 (18)	1255 (12)	657 (5)
C(12)	4162 (21)	1881 (31)	431 (5)
C(13)	3808 (14)	2207 (30)	-82 (4)
O(14)	862 (5)	2273 (5)	-1087 (2)
C(15)	3417 (6)	2324 (7)	-1194 (2)
O(16)	3235 (5)	1300 (6)	-1495 (2)
O(17)	4681 (4)	3100 (5)	-1096 (1)
C(18)	5925 (6)	2492 (7)	-1342 (2)
C(19)	7299 (7)	2892 (8)	-996 (2)
C(20)	7706 (7)	4609 (8)	-1013 (2)
C(21)	7851 (7)	5121 (8)	-1556 (2)
N(22)	6426 (5)	4830 (6)	-1900 (2)
C(23)	5944 (7)	3156 (7)	-1873 (2)
C(24)	6717 (8)	5151 (8)	-2442 (2)
C(25)	5248 (7)	5941 (7)	-1770 (3)
Br(26)	2260 (1)	637 (1)	2177 (1)
O(27)	71 (5)	7541 (6)	2131 (2)

Tableau 3. *Coordonnées réduites des atomes H et écarts types ($\times 10^3$), et coefficients d'agitation thermique isotrope (Å^2)*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_i</i>
H(20)	161 (8)	479 (9)	-167 (3)	6,8
H(30)	135 (6)	749 (8)	-175 (2)	4,6
H(40)	168 (8)	909 (9)	-103 (3)	6,9
H(50)	257 (9)	793 (11)	-25 (3)	10,3
H(60)	229 (8)	507 (10)	-16 (3)	7,1
H(90)	44 (8)	198 (9)	-20 (3)	8,3
H(100)	100 (9)	60 (9)	63 (3)	8,6
H(110)	325 (8)	70 (8)	101 (3)	6,6
H(120)	521 (7)	216 (9)	65 (3)	7,3
H(130)	470 (8)	246 (9)	-27 (3)	8,0
H(140)	92 (7)	217 (8)	-139 (3)	6,0
H(180)	582 (7)	134 (8)	-139 (3)	5,1
H(190)	711 (7)	255 (8)	-66 (2)	4,8
H(191)	816 (7)	224 (8)	-110 (2)	5,1
H(200)	697 (7)	531 (8)	-88 (3)	5,1
H(201)	872 (7)	482 (8)	-81 (3)	5,1
H(210)	810 (7)	625 (8)	-158 (3)	5,7
H(211)	861 (7)	451 (7)	-171 (2)	4,2
H(230)	493 (6)	305 (7)	-206 (2)	3,6
H(231)	661 (7)	252 (8)	-205 (2)	5,3
H(240)	590 (7)	486 (8)	-263 (3)	5,7
H(241)	749 (7)	451 (8)	-252 (3)	4,9
H(242)	700 (7)	628 (8)	-244 (3)	5,6
H(250)	504 (7)	576 (7)	-139 (2)	4,6
H(251)	435 (7)	578 (7)	-200 (2)	4,6
H(252)	562 (6)	712 (7)	-185 (2)	4,2
H(270)	-43 (7)	735 (9)	240 (3)	6,4
H(271)	51 (8)	870 (9)	220 (3)	6,6

Tableau 4. *Distances interatomiques (Å)*

C(1)–C(2)	1,374 (9)	C(15)–O(16)	1,187 (8)
C(1)–C(6)	1,33 (1)	C(15)–O(17)	1,337 (7)
C(1)–C(7)	1,536 (8)	O(17)–C(18)	1,468 (7)
C(2)–C(3)	1,39 (1)	C(18)–C(19)	1,513 (9)
C(2)–H(20)	0,97 (8)	C(18)–C(23)	1,516 (8)
C(3)–C(4)	1,30 (1)	C(18)–H(180)	1,00 (7)
C(3)–H(30)	0,98 (7)	C(19)–C(20)	1,53 (1)
C(4)–C(5)	1,38 (2)	C(19)–H(190)	0,97 (7)
C(4)–H(40)	1,03 (8)	C(19)–H(191)	1,04 (7)
C(5)–C(6)	1,39 (2)	C(20)–C(21)	1,52 (1)
C(5)–H(50)	1,01 (9)	C(20)–H(200)	1,00 (7)
C(6)–H(60)	1,00 (8)	C(20)–H(201)	1,03 (7)
C(7)–C(8)	1,542 (9)	C(21)–N(22)	1,529 (8)
C(7)–O(14)	1,411 (7)	C(21)–H(210)	1,00 (7)
C(7)–C(15)	1,536 (9)	C(21)–H(211)	0,99 (6)
C(8)–C(9)	1,30 (2)	N(22)–C(23)	1,510 (8)
C(8)–C(13)	1,31 (2)	N(22)–C(24)	1,509 (9)
C(9)–C(10)	1,53 (2)	N(22)–C(25)	1,508 (8)
C(9)–H(90)	0,92 (8)	C(23)–H(230)	1,01 (6)
C(10)–C(11)	1,21 (2)	C(23)–H(231)	0,97 (7)
C(10)–H(100)	1,06 (9)	C(24)–H(240)	0,89 (7)
C(11)–C(12)	1,35 (2)	C(24)–H(241)	0,94 (7)
C(11)–H(110)	1,05 (8)	C(24)–H(242)	1,00 (7)
C(12)–C(13)	1,39 (3)	C(25)–H(250)	1,04 (7)
C(12)–H(120)	1,09 (8)	C(25)–H(251)	0,97 (7)
C(13)–H(130)	1,03 (8)	C(25)–H(252)	1,10 (6)
O(14)–H(140)	0,81 (7)	O(27)–H(270)	0,90 (7)
		O(27)–H(271)	1,08 (8)

– Les deux cycles aromatiques sont sensiblement situés dans deux plans perpendiculaires (Tableau 6); l'angle des deux plans est égal à: 98°.

On note une non-homogénéité des distances C–C intercycles due à une agitation thermique élevée de certains atomes de carbone.

La longueur de la liaison C(7)–O(14), 1,411 (7) Å, est légèrement inférieure à la valeur généralement admise pour une simple liaison C(sp³)–O (1,43 Å) (Sutton, 1965).

A l'intérieur du groupement ester, les valeurs des distances et des angles interatomiques sont en bon accord avec les valeurs avancées par Mathieson & Welsh (1965); la liaison C(15)–O(17) = 1,337 (7) Å est raccourcie par rapport à la liaison O(17)–C(18) = 1,468 (7) Å ce qui s'explique par le caractère sp² de C(15). Le groupement ester est plan (Tableau 6). Il possède une conformation antiplane [l'angle de torsion

Tableau 5. *Angles interatomiques (°)*

C(2)–C(1)–C(6)	117,1 (7)	C(8)–C(13)–H(130)	119 (5)
C(2)–C(1)–C(7)	119,4 (5)	C(12)–C(13)–H(130)	114 (5)
C(6)–C(1)–C(7)	123,3 (7)	C(7)–O(14)–H(140)	106 (5)
C(1)–C(2)–C(3)	122,2 (7)	C(7)–C(15)–O(16)	123,4 (6)
C(1)–C(2)–H(20)	120 (5)	C(7)–C(15)–O(17)	112,7 (5)
C(3)–C(2)–H(20)	118 (5)	O(16)–C(15)–O(17)	123,8 (6)
C(2)–C(3)–C(4)	120,2 (8)	C(15)–O(17)–C(18)	115,6 (4)
C(2)–C(3)–H(30)	121 (4)	O(17)–C(18)–H(180)	110 (5)
C(4)–C(3)–H(30)	119 (4)	H(180)–C(18)–C(19)	111,3 (5)
C(3)–C(4)–C(5)	119 (1)	O(17)–C(18)–C(19)	106,6 (5)
C(3)–C(4)–H(40)	122 (4)	O(17)–C(18)–C(23)	111,3 (5)
C(5)–C(4)–H(40)	119 (4)	C(19)–C(18)–C(23)	112,4 (5)
C(4)–C(5)–C(6)	120 (1)	C(18)–C(19)–C(20)	113,1 (5)
C(4)–C(5)–H(50)	117 (5)	C(18)–C(19)–H(190)	106 (4)
C(6)–C(5)–H(50)	122 (5)	C(18)–C(19)–H(191)	109 (4)
C(1)–C(6)–C(5)	121 (1)	C(20)–C(19)–H(190)	113 (4)
C(1)–C(6)–H(60)	116 (5)	C(20)–C(19)–H(191)	109 (4)
C(5)–C(6)–H(60)	123 (5)	H(190)–C(19)–H(191)	108 (5)
C(1)–C(7)–C(8)	113,0 (5)	C(19)–C(20)–C(21)	110,9 (6)
C(1)–C(7)–O(14)	109,7 (5)	C(19)–C(20)–H(200)	113 (4)
C(1)–C(7)–C(15)	110,1 (5)	C(19)–C(20)–H(201)	111 (4)
C(8)–C(7)–O(14)	106,3 (5)	C(21)–C(20)–H(200)	107 (4)
C(8)–C(7)–C(15)	109,5 (5)	C(21)–C(20)–H(201)	106 (4)
O(14)–C(7)–C(15)	108,1 (5)	H(200)–C(20)–H(201)	108 (6)
C(7)–C(8)–C(9)	120,9 (8)	C(20)–C(21)–N(22)	111,0 (5)
C(7)–C(8)–C(13)	123,1 (9)	C(20)–C(21)–H(210)	112 (4)
C(9)–C(8)–C(13)	116 (1)	C(20)–C(21)–H(211)	111 (4)
C(8)–C(9)–C(10)	118 (1)	N(22)–C(21)–H(210)	108 (4)
C(8)–C(9)–H(90)	124 (5)	N(22)–C(21)–H(211)	105 (4)
C(10)–C(9)–H(90)	118 (5)	H(210)–C(21)–H(211)	108 (6)
C(9)–C(10)–C(11)	120 (2)	C(21)–N(22)–C(23)	111,2 (5)
C(9)–C(10)–H(100)	119 (5)	C(21)–N(22)–C(24)	107,9 (5)
C(11)–C(10)–H(100)	119 (5)	C(21)–N(22)–C(25)	110,2 (5)
C(10)–C(11)–C(12)	123 (2)	C(23)–N(22)–C(24)	107,6 (5)
C(10)–C(11)–H(110)	117 (4)	C(23)–N(22)–C(25)	111,9 (5)
C(12)–C(11)–H(110)	120 (4)	C(24)–N(22)–C(25)	107,8 (5)
C(11)–C(12)–C(13)	114 (2)	C(18)–C(23)–N(22)	115,9 (5)
C(11)–C(12)–H(120)	121 (4)	C(18)–C(23)–H(230)	109 (3)
C(13)–C(12)–H(120)	125 (4)	C(18)–C(23)–H(231)	107 (4)
C(8)–C(13)–C(12)	127 (2)	N(22)–C(23)–H(230)	109 (3)
N(22)–C(24)–H(240)	104 (5)	N(22)–C(23)–H(231)	108 (4)
N(22)–C(24)–H(241)	108 (4)	N(230)–C(23)–H(231)	107 (5)
N(22)–C(24)–H(242)	104 (4)	N(22)–C(25)–H(251)	110 (4)
H(240)–C(24)–H(241)	109 (6)	N(22)–C(25)–H(252)	107 (3)
H(240)–C(24)–H(242)	118 (6)	H(250)–C(25)–H(251)	110 (5)
H(241)–C(24)–H(242)	112 (6)	H(250)–C(25)–H(252)	115 (5)
N(22)–C(25)–H(250)	109 (4)	H(251)–C(25)–H(252)	105 (5)
		H(270)–O(27)–H(271)	105 (6)

Tableau 6. Plans moyens d'atomes; 1 et 2: noyaux benzéniques; 3: groupement ester

Plan 1: $0,9916x + 0,0613y - 0,1136z = 2,6932$			
Ecart au plan (Å)			
C(1)*	0,015	C(5)*	0,042
C(2)*	0,014	C(6)*	-0,042
C(3)*	-0,013	C(7)	-0,017
C(4)*	-0,014	O(14)	-1,158
Plan 2: $-0,1588x + 0,9322y + 0,2352z = 1,2002$			
Ecart au plan (Å)			
C(8)*	-0,023	C(12)*	0,090
C(9)*	0,066	C(13)*	-0,058
C(10)*	-0,029	C(7)	1,444
C(11)*	-0,046	O(14)	-0,481
Plan 3: $-0,1889x + 0,6564y - 0,7304z = 2,9305$			
Ecart au plan (Å)			
C(7)*	-0,0428	C(10)	-3,3708
C(15)*	0,0460	C(11)	-3,9661
O(16)*	-0,0029	C(12)	-3,3927
O(17)*	0,0431	C(13)	-2,1768
C(18)*	-0,0434	O(14)	0,2486
C(1)	1,0407	C(19)	-0,7246
C(2)	2,3313	C(20)	0,2171
C(3)	3,3521	C(21)	1,4944
C(4)	3,0919	N(22)	2,2481
C(5)	1,7963	C(23)	1,3029
C(6)	0,7607	C(24)	3,3809
C(8)	-1,4277	C(25)	2,8451
C(9)	-1,9858		

* Atomes définissant le plan.

C(7)—C(15)—O(17)—C(18) = 174° typique des esters].

Autour de la liaison C(7)—C(15), l'atome d'oxygène du groupement hydroxylique O(14) est en position *cis* par rapport à l'atome d'oxygène carboxylique O(16) [O(14)—C(7)—C(15)—O(16) = -19° alors que O(14)—C(7)—C(15)—O(17) = 168°]; ce résultat n'est pas général et dépend des structures envisagées: il est en particulier inversé dans la structure du chlorhydrate de difémérine (Carpy, Leger & Gadret, 1979).

L'angle de torsion O(17)—C(18)—C(23)—N⁺(22) = 75°; il correspond à l'énantiomère le plus actif de l'acétyl-β-méthylcholine dont la structure de l'iodure présente un angle de torsion O—C—C—N⁺ = 85° (Chothia & Pauling, 1969).

Le noyau pipéridinique adopte la conformation chaise avec les angles de torsion suivants:

C(18)—C(19)—C(20)—C(21)	-54°
C(19)—C(20)—C(21)—N(22)	58
C(20)—C(21)—N(22)—C(23)	-52
C(21)—N(22)—C(23)—C(18)	47
N(22)—C(23)—C(18)—C(19)	-45
C(23)—C(18)—C(19)—C(20)	47.

L'azote N(22) est équatorial tandis que le groupement ester est axial. Ce résultat est conforme à celui

observé dans la plupart des structures contenant le groupement O—C—C—N⁺ de la choline (Shefter, 1971).

Les distances interatomiques représentatives de la portion 'acétylcholine' de la molécule sont plus courtes que celles observées dans le chlorure d'acétylcholine (Herdklotz & Sass, 1970).

	Bromure de mépenzolate	Chlorure d'acétylcholine (distances correspondantes)
N ⁺ (22)—O(17)	3,01 Å	3,26 Å
N ⁺ (22)—O(16)	4,37	4,80
N ⁺ (22)—C(15)	4,01	4,40
N ⁺ (22)—C(7)	5,06	5,38

Ceci montre que ce groupement est plus compact; cet effet est lié à la valeur plus faible de l'angle de torsion O—C—C—N⁺.

Description de la structure et cohésion cristalline

La projection de la structure sur le plan (010) est reproduite sur la Fig. 2. Les distances intermoléculaires les plus courtes sont rassemblées dans le Tableau 7.

L'ion bromure Br⁻(26) est lié par liaisons hydrogène à O(27) provenant d'une molécule d'eau de cristallisation: O(27ⁱ)—Br⁻(26ⁱⁱ) = 3,327 (5) Å; l'hydrogène H(271ⁱ) se trouve engagé dans cette liaison: H(271ⁱ)—

Tableau 7. Principaux contacts intermoléculaires (<3,6 Å), excluant les atomes d'hydrogène

Code de symétrie: (i) x, y, z ; (ii) $x, 1 + y, z$; (iii) $1 + x, y, z$; (iv) $1 - x, 1 - y, z$; (v) $\bar{x}, 1 - y, \bar{z}$; (vi) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; (vii) $1 - x, \frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} - z$.			
O(27 ⁱ)—Br(26 ⁱⁱ)	3,327 (5)	O(27 ⁱ)—C(21 ^{iv})	3,435 (9)
C(19 ⁱ)—O(14 ⁱⁱⁱ)	3,341 (8)	O(27 ⁱ)—H(211 ^{iv})	2,47 (6)
H(191 ⁱ)—O(14 ⁱⁱⁱ)	2,47 (7)	O(27 ⁱ)—O(14 ^v)	2,800 (7)
C(20 ⁱ)—O(14 ⁱⁱⁱ)	3,543 (8)	O(27 ⁱ)—H(140 ^v)	2,09 (7)
C(12 ⁱ)—C(5 ^{iv})	3,36 (3)	O(27 ⁱ)—Br(26 ^{vi})	3,379 (5)
H(120 ⁱ)—C(5 ^{iv})	2,44 (8)	C(24 ⁱ)—O(16 ^{vii})	2,980 (9)

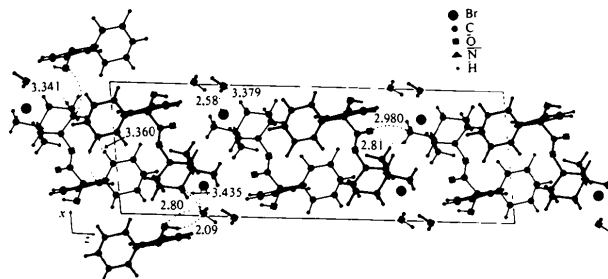


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (010).

$\text{Br}^-(26^{\text{ii}}) = 2,32 (7) \text{ \AA}$; l'angle correspondant $\text{Br}(26^{\text{ii}})-\text{H}(271^{\text{i}})-\text{O}(27^{\text{i}}) = 155 (6)^\circ$; et $\text{O}(27^{\text{i}})-\text{Br}(26^{\text{vi}}) = 3,379 (5) \text{ \AA}$; l'hydrogène $\text{H}(270^{\text{i}})$ se trouve engagé dans cette liaison: $\text{H}(270^{\text{i}})-\text{Br}^-(26^{\text{vi}}) = 2,58 (7) \text{ \AA}$; l'angle correspondant $\text{Br}(26^{\text{vi}})-\text{H}(270^{\text{i}})-\text{O}(27^{\text{i}}) = 149 (6)^\circ$.

Les molécules forment des feuillets parallèles au plan (001). Au sein de ces feuillets la cohésion est assurée par des contacts de type de van der Waals: $\text{C}(19^{\text{i}})-\text{O}(14^{\text{iii}}) = 3,341 (8) \text{ \AA}$ [$\text{H}(191^{\text{i}})-\text{O}(14^{\text{iii}}) = 2,47 (7) \text{ \AA}$]; $\text{C}(12^{\text{i}})-\text{C}(5^{\text{iv}}) = 3,36 (3) \text{ \AA}$ [$\text{H}(120^{\text{i}})-\text{C}(5^{\text{iv}}) = 2,44 (8) \text{ \AA}$]; $\text{O}(27^{\text{i}})-\text{C}(21^{\text{iv}}) = 3,435 (9) \text{ \AA}$ [$\text{O}(27^{\text{i}})-\text{H}(211^{\text{iv}}) = 2,47 (6) \text{ \AA}$] et par une liaison hydrogène $\text{O}(27^{\text{i}})-\text{O}(14^{\text{v}}) = 2,800 (7) \text{ \AA}$ [$\text{O}(27^{\text{i}})-\text{H}(140^{\text{v}}) = 2,09 (7) \text{ \AA}$]. Deux feuillets voisins sont liés par contact de van der Waals $\text{C}(24^{\text{i}})-\text{O}(16^{\text{vii}}) = 2,980 (9) \text{ \AA}$ [$\text{H}(240^{\text{i}})-\text{O}(16^{\text{vii}}) = 2,81 (7) \text{ \AA}$].

Les auteurs remercient les laboratoires Roger Bellon qui leur ont fourni l'échantillon étudié.

Références

- CARPY, A., LEGER, J. M. & GADRET, M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 882-886
- CHOTHIA, C. & PAULING, P. (1969). *Chem. Commun.* pp. 626-630.
- HERDKLOTZ, J. K. & SASS, R. L. (1970). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 40, 583-588.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LEGER, J. M., GADRET, M. & CARPY, A. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3705-3709.
- MATHIESON, A. MCL. & WELSH, H. K. (1965). *Acta Cryst.* 18, 953-957.
- SHEFTER, E. (1971). *Cholinergic Ligand Interactions*. New York: Academic Press.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175-3187.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Spec. Publ. No. 18. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1979). B35, 890-894

Structural Studies of Benzene Derivatives.

V.* The Crystal and Molecular Structure of *p*-Fluorobenzoic Acid

BY MARCELLO COLAPIETRO, ALDO DOMENICANO AND GIOVANNA PELA CECCARINI

Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica, Università di Roma, Città Universitaria, 00185 Roma and Laboratorio di Strutturistica Chimica del CNR 'Giordano Giacomello', 00016 Monterotondo Stazione, Italy

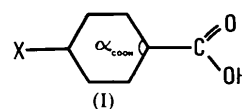
(Received 22 September 1978; accepted 1 November 1978)

Abstract

The molecular geometry of *p*-fluorobenzoic acid has been accurately determined by X-ray diffraction from 1017 independent counter intensities. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/n$, with $a = 26.567 (7)$, $b = 6.382 (2)$, $c = 3.820 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 93.81 (2)^\circ$, $Z = 4$, and are isostructural with those of *p*-chloro- and *p*-bromobenzoic acids. The refinement gave a final R of 0.0416. The C hexagon has mm symmetry within experimental error. The strongly σ -electron-withdrawing F substituent gives rise to marked distortions from $6/mmm$ symmetry: the internal angle at the *ipso* atom, α_F , is $124.0 (2)^\circ$, and the two adjacent C-C bonds are about 0.02 Å shorter than the central C-C bonds of the ring. The internal angle *ipso* to the carboxy group, α_{COOH} , is $119.9 (2)^\circ$.

Introduction

In the preceding paper of this series (Colapietro & Domenicano, 1978) it was shown that in *para*-substituted benzoic acids (I) the nature of the *para* substituent has a small, but definite, effect on the endocyclic angle at the carboxy group, α_{COOH} . To provide the structural data needed for a study of this effect we are currently determining the molecular geometry of several *para*-substituted benzoic acids. This paper describes the molecular structure of *p*-fluorobenzoic acid.



Crystal data for *p*-halobenzoic acids have been presented by Toussaint (1952). Crystals of *p*-fluoro-, *p*-bromo- and *p*-iodobenzoic acids are monoclinic, space

© 1979 International Union of Crystallography

* Part IV: Colapietro & Domenicano (1978).