

Structure Cristalline du Chlorhydrate d'Acétyl-2-pyridine

PAR A. LAURENT

Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., Bellevue (S. & O.), France

(Reçu le 4 mars 1966)

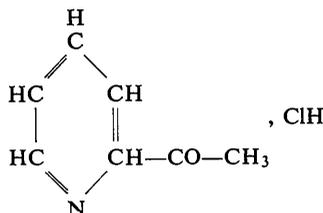
Crystals of acetyl-2-pyridine hydrochloride, $C_7H_7ON \cdot HCl$ belong to the orthorhombic system, space group $Bb2_1m$. The dimensions of the unit cell are: $a = 8.80$, $b = 13.50$, $c = 6.50$ Å. This cell contains 4 formula units which lie in the mirror planes $z = 0$ and $z = \frac{1}{2}$.

The coordinates of the Cl atom were derived from the Patterson section $z = 0$ and an approximate position of the molecule was found, after some trials, from steric considerations. The three-dimensional least-squares refinement resulted in a reliability index $R = 0.16$.

Each Cl atom is linked to one N atom by a hydrogen bond $N-H \cdots Cl$ whose length is 3.03 Å. The adjacent molecules are held together by no other means than the van der Waals forces.

Introduction

La détermination de la structure du chlorhydrate d'acétyl-2-pyridine



a été entreprise à la suite d'une étude publiée par Barassin & Lumbroso (1959) sur la stéréochimie de quelques dérivés aldéhydiques et cétoniques de la pyridine. La présente étude complète les renseignements déjà rassemblés sur la liaison hydrogène $N-H \cdots Cl$ dans les sels d'ammonium quaternaire (voir les références citées dans Laurent, 1965).

Étude cristallographique préliminaire

On a obtenu des cristaux prismatiques assez volumineux par évaporation lente, à la température ordinaire, de la solution de chlorhydrate dans l'alcool propylique. Ces cristaux se clivent facilement suivant un plan parallèle à la direction d'allongement. Étant donné qu'ils sont légèrement hygroscopiques, on a dû les monter, pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction, dans des capillaires en verre de Lindemann.

Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés à partir des clichés des strates $h0l$ et $hk0$ enregistrés sur chambre de Weissenberg à l'aide du rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre:

$$\begin{aligned} a &= 8,80 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 13,50 \pm 0,02 \\ c &= 6,50 \pm 0,02 \end{aligned}$$

La direction d'allongement des cristaux est parallèle à l'axe b et le plan de clivage est perpendiculaire à l'axe c .

La densité, mesurée par flottation, est comprise entre 1,34 et 1,35 $g \cdot cm^{-3}$, en bon accord avec la densité calculée en supposant 4 molécules par maille ($1,345 g \cdot cm^{-3}$).

Les clichés de Weissenberg des strates $h0l$, $h1l$ et $0kl$ montrent que la symétrie de la maille est orthorhombique. D'après les extinctions systématiques observées et le nombre de molécules par maille trouvé, on est conduit à attribuer au cristal le groupe de symétrie $Bb2_1m$ (n° 36), les molécules étant situées en positions spéciales dans les plans de symétrie $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$.

Détermination de la structure

Ayant éprouvé des difficultés dans l'interprétation de la projection de la fonction de Patterson parallèlement à c , on a résolu de faire l'étude du réseau réciproque dans l'espace à trois dimensions. Dans ce but, on a enregistré les réflexions des strates $hk0$, $hk1 \dots hk5$ sur chambre de Weissenberg réglée en équi-inclinaison, et celles des strates $0kl$ et $1kl$ sur rétigraphe. Le rayonnement utilisé était celui de la raie $K\alpha_1$ du cuivre. Les intensités de ces réflexions ont été mesurées par la méthode des films multiples et par comparaison visuelle avec une échelle de taches d'intensités relatives connues. On a appliqué à ces mesures les corrections de Lorentz et de polarisation mais la correction d'absorption a été négligée.

On a ainsi mesuré 415 réflexions d'intensité non nulle, soit 70% environ du nombre total des réflexions observables.

L'emploi de la méthode de Wilson pour la mise à l'échelle absolue des différentes strates s'est heurtée à un échec. Sur le diagramme classique, relatif à chaque strate, la disposition des points déduits des mesures d'intensité était telle qu'il était impossible (sauf peut-être pour la strate $hk0$) de tracer avec une approximation acceptable la droite donnant les valeurs du facteur de mise à l'échelle et du facteur de température.

On a pu constater plus tard, une fois la structure complètement affinée, que les diagrammes correspon-

dants basés sur les valeurs finales des facteurs de structure calculés n'étaient pas meilleurs, – et aussi qu'un certain nombre de réflexions intenses étaient affectées par l'effet d'extinction secondaire.

On peut donc penser que l'échec de la méthode de Wilson est dû :

à l'extinction secondaire qui fausse, par défaut, les mesures sur les réflexions intenses, qui correspondent le plus souvent à de faibles valeurs de $(\sin \theta/\lambda)^2$,

aux fortes erreurs affectant les points moyens qui correspondent aux grandes valeurs de $(\sin \theta/\lambda)^2$ (réflexions trop peu nombreuses et de trop faible intensité),

enfin, et surtout, au fait que la répartition des atomes dans le volume de la maille cristalline est loin d'être uniforme et que, par conséquent, les conditions dans lesquelles la formule approximative de Wilson

$$|\bar{F}|^2 = \sum_j n_j f_j^2$$

est valable sont probablement très mal remplies.

Finalement, la mise à une échelle commune des intensités des réflexions $hk0$, $hk1$, etc. ... a été faite grossièrement en s'aidant des mesures sur les strates $0kl$ et $1kl$, et elle a été améliorée ultérieurement au cours de l'affinement en trois dimensions, en affinant séparément le facteur d'échelle de chaque strate.

Les coefficients des sections de la fonction de Patterson tridimensionnelle par les plans $z=0$, $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ ont été calculés sur machine électronique Pallas. Les sections elles-mêmes ont été obtenues à l'aide du photosommateur de von Eller; elles donnent immédiatement les coordonnées approximatives de l'atome de chlore ($x=0,25$, $y=0$). Le fait que cet atome est très proche de la position spéciale ($x=\frac{1}{4}$, $y=0$) a rendu difficile l'application de la méthode de l'atome lourd. On a préféré alors recourir à une méthode de tâtonnements :

Connaissant la position de l'atome de chlore et la configuration approximative de la molécule, les conditions d'encombrement limitent assez étroitement les positions possibles de la molécule dans la maille cristalline. Pour quelques unes des positions comprises entre ces limites, on a construit les diagrammes de Patterson théoriques (projection parallèle à c) que l'on a comparés au diagramme déduit des mesures. Cette comparaison a été facilitée en ponctualisant la fonction de Patterson, c'est-à-dire en remplaçant les valeurs de $|F|^2$ par

$$|\hat{F}|^2 = \frac{(I/Lp) \exp(B/2d^2)}{f^2}$$

que l'on a multiplié, en outre, par un facteur correctif, fonction de $1/d^2$ (Donohue & Trueblood, 1952),

$$M(1/d^2) = (1/d^2)^2 \exp(-\alpha^2/d^2)$$

où l'on a pris $\alpha^2 = 4,0 \text{ \AA}^2$.

On a de cette façon choisi trois hypothèses de structure que l'on a soumises l'une après l'autre à un affinement des positions atomiques par la méthode des

moindres carrés utilisant toutes les réflexions observées dans l'espace à trois dimensions. Ce calcul, effectué sur machine Pallas, n'utilisait que les termes diagonaux de la matrice des équations normales. On a été ainsi conduit à éliminer l'une des trois hypothèses, qui tendait vers une configuration inadmissible, tandis que les deux autres convergeaient vers des positions atomiques presque identiques. Ces deux derniers affinements ont abouti à un facteur d'accord, $R = \Sigma |K|F_o| - |F_c| / \Sigma K|F_o|$ de 0,20, avec un facteur d'agitation thermique global, B , de $1,2 \text{ \AA}^2$.

L'affinement simultané des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels a été effectué sur la machine Univac de la Faculté des Sciences d'Orsay, à l'aide d'un programme calqué sur celui de Busing & Levy (1959) tenant compte de tous les termes de la matrice des équations normales. Aucune pondération n'a été appliquée aux facteurs de structure observés. Cet affinement n'a que très peu modifié les coordonnées atomiques mais tendait systématiquement à donner des valeurs négatives aux facteurs B des atomes N et C (1). Cet obstacle a pu être évité en n'appliquant aux paramètres, à chaque cycle d'affinement, que la moitié de la correction calculée durant le cycle précédent. De plus, on a éliminé du calcul d'affinement 14 réflexions intenses dont les facteurs de structure avaient des valeurs très inférieures aux valeurs calculées (effet dû, probablement, à l'extinction secondaire).

Après trois cycles d'affinement le facteur d'accord, R , est passé de 0,20 à 0,16 et les différents paramètres (coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique) se sont stabilisés autour des valeurs indiquées dans le Tableau 1. On n'a pas cherché à déterminer les positions des atomes d'hydrogène.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température*

	x/a	y/b	B
Cl	0,2430 (5)	0,000	1,18 (0,07) Å
O	0,5940 (18)	0,1210 (12)	1,80 (0,26)
N	0,5710 (18)	0,9320 (13)	0,60 (0,25)
C(1)	0,7145 (19)	0,9715 (14)	0,10 (0,26)
C(2)	0,8360 (23)	0,9075 (16)	1,15 (0,33)
C(3)	0,8060 (24)	0,8070 (17)	1,30 (0,36)
C(4)	0,6640 (23)	0,7700 (16)	1,35 (0,35)
C(5)	0,5450 (23)	0,8325 (16)	1,50 (0,36)
C(6)	0,7215 (22)	0,0800 (15)	0,65 (0,30)
C(7)	0,8630 (24)	0,1405 (16)	1,70 (0,39)

* Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts quadratiques moyens calculés par le programme d'affinement, en vraie valeur pour B , multipliés par 10^{-4} pour x/a et y/b .

Le Tableau 2 donne la liste des valeurs des facteurs de structure observés et calculés après le dernier cycle d'affinement.

Description de la structure

Molécule de chlorhydrate d'acétyl-2-pyridine

La molécule, étant contenue dans un des miroirs ud groupe de symétrie $Bb2_1m$, est nécessairement plane.

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

Entrées supérieures: Facteurs observés

Entrées inférieures: Facteurs calculés

Les valeurs suivies d'une astérisque se rapportent aux réflexions qui ont été éliminées de l'affinement à trois dimensions.
 Pour avoir les facteurs de structure à l'échelle absolue, il faut multiplier les valeurs du tableau par les coefficients.

7,25 pour les réflexions <i>hk0</i>													
5,98 <i>hk1</i>													
7,35 <i>hk2</i>													
7,30 <i>hk3</i>													
7,45 <i>hk4</i>													
9,45 <i>hk5</i>													
13,50 <i>hk6</i>													
15,20 <i>hk7</i>													
k	0	2	4	6	8	10	k	1	3	5	7	9	11
0		7,70*	2,97	6,10	2,25	2,85	0	5,00*	3,95	3,15	5,57	0,67	1,00
		12,60	3,49	4,76	0,87	2,35		8,50	3,93	2,76	4,04	0,18	0,14
1		3,24	3,00	4,65	5,40	2,22	1	5,40	8,65*	5,24	6,55	5,43	2,68
		4,40	3,12	4,10	4,81	1,75		6,58	10,90	3,65	5,96	4,57	2,45
2	6,30*	6,75*	7,70	7,10	5,40	2,64	2	2,40	4,72	2,38	2,18	2,12	1,46
		8,90	7,39	6,66	4,10	1,96		1,56	3,95	0,94	2,52	1,73	4,49
3		3,40	6,20	2,60	2,45	1,92	3	8,37*	3,40	4,80	5,05	4,60	2,55
		3,14	5,23	1,92	2,08	1,66		14,60	2,91	4,01	3,21	3,69	2,83
4	2,00	8,40*	8,40	3,40	2,97	2,28	4	1,90	4,10	3,37	4,73	2,00	2,00
		9,70	7,95	2,51	2,46	1,91		1,65	4,10	1,79	4,39	2,16	
5		3,02	3,15	0,80	2,45	1,83	5	8,55*	4,96	5,86	6,32	4,00	4,00
		2,06	2,79	0,68	2,15	1,75		10,40	4,40	5,31	5,85	3,18	
6	8,20*	4,30	5,95	4,20	3,63	2,42	6	3,75	3,46	2,36	3,50	2,00	2,00
		9,40	5,66	3,35	3,36	1,92		3,94	2,83	1,40	3,05	1,89	
7		2,77	1,62	2,25	1,96	1,00	7	8,40	6,92	5,76	3,00	2,25	2,25
		2,65	1,67	1,60	1,44	1,13		9,30	7,00	5,96	2,28	2,05	
8	4,25	4,40	3,92	3,90	3,95	2,46	8	2,97	2,74	2,96	2,95	1,60	1,60
		3,90	4,21	3,53	4,20	1,92		2,53	2,48	2,07	2,10	1,47	
9		2,35	5,70	2,43	0,70	1,21	9	4,04	6,15	6,55	2,83	2,30	2,30
		2,21	5,06	1,65	1,21	1,21		4,13	5,85	6,93	2,94	2,66	
10	5,32	5,88	4,85	2,76	1,70	2,10	10	3,25	5,25	4,87	2,40	2,40	2,40
		4,37	6,28	4,21	2,44	2,10		2,19	4,39	4,71	1,86	2,40	2,40
11		2,78	3,36	0,75	1,54	1,39	11	4,22	5,80	3,08	3,70	3,92	3,92
		2,55	2,59	0,71	1,39	1,39		4,32	5,32	2,70	3,92	3,92	3,92
12	3,20	3,08	3,57	2,05	1,20	1,20	12	2,71	2,72	0,65	0,50	0,50	0,50
		4,07	3,75	3,88	2,44	1,20		2,59	2,18	0,88	0,86	0,86	0,86
13		2,00	1,07	1,92	1,92	1,92	13	3,45	3,33	2,50	2,36	2,36	2,36
		7,12	1,01	2,20	2,20	2,20		3,62	4,12	3,13	3,17	3,17	3,17
14	3,52	2,10	2,28	1,84	1,84	1,84	14	1,80	0,60	0,50	0,50	0,50	0,50
		3,71	2,43	2,20	2,76	2,76		1,15	0,77	0,82	0,82	0,82	0,82
15		0,30	1,65	1,65	1,65	1,65	15	2,50	3,36	1,74	1,74	1,74	1,74
		0,84	1,13	1,13	1,13	1,13		3,53	4,28	2,17	2,17	2,17	2,17
16	1,93	0,78	1,17	1,17	1,17	1,17	16	0,50	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74
		2,32	1,17	1,17	1,17	1,17		0,64	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
17		1,10	1,66	1,66	1,66	1,66							

1 = 0													
k	0	2	4	6	8	10	k	1	3	5	7	9	11
0	16,20*	7,11*	3,31	5,22	2,26	2,44	0	3,80	2,67	1,46	3,32	0,40	0,40
	29,70	9,45	3,10	4,31	0,84	2,21		4,37	2,08	1,67	2,90	0,09	0,09
1		3,24	2,49	4,60	4,71	1,67	1	3,65	6,95	4,00	4,52	3,25	3,25
		3,48	2,49	3,73	4,44	1,68		2,79	6,34	2,56	4,33	3,43	3,43
2	5,93*	6,49	6,66	6,23	4,70	2,15	2	1,28	3,02	1,35	0,75	0,40	0,40
		8,10	6,95	6,27	3,81	1,83		0,73	2,21	0,69	1,83	1,30	1,30
3		3,07	6,29	2,11	2,21	1,28	3	8,07	3,10	3,56	2,92	2,87	2,87
		2,37	4,94	1,77	1,98	1,58		7,77	2,04	2,82	2,34	2,80	2,80
4	3,03	7,22	7,36	3,40	2,77	1,61	4	1,00	2,65	1,70	2,84	1,34	1,34
		1,90	7,93	6,83	2,39	2,32		0,90	2,35	1,09	3,11	1,57	1,57
5		2,91	2,99	0,94	2,17	1,54	5	6,80	3,25	4,20	3,95	2,30	2,30
		1,72	2,42	0,64	1,97	1,65		6,19	2,89	3,77	4,23	2,41	2,41
6	7,74	4,20	5,54	3,90	3,31	1,89	6	2,24	2,03	1,30	2,11	0,90	0,90
		7,66	3,75	5,03	3,13	1,16		2,36	1,79	0,87	2,23	1,40	1,40
7		2,50	1,62	1,77	1,58	1,58	7	7,00	4,85	4,12	1,73	1,04	1,04
		2,24	1,45	1,51	1,35	1,35		6,09	4,77	4,34	1,74	1,53	1,53
8	3,50	4,53	3,58	3,27	3,42	1,80	8	1,63	1,47	1,70	1,65	0,53	0,53
		3,47	3,82	3,15	3,27	3,93		1,66	1,73	1,56	1,65	1,16	1,16
9		2,25	4,99	2,22	1,04	1,12	9	3,05	3,93	4,55	1,68	1,68	1,68
		2,02	4,69	1,54	1,12	1,12		3,02	4,18	5,08	2,24	2,24	2,24
10	4,87	5,60	4,25	2,50	1,18	1,18	10	1,82	3,50	2,95	1,15	1,15	1,15
		3,97	5,80	3,92	2,27	1,99		1,50	3,21	3,45	1,37	1,37	1,37
11		2,62	2,59	0,53	1,06	1,06	11	2,97	3,67	1,65	2,02	2,02	2,02
		2,30	2,39	0,68	1,34	1,34		3,18	3,88	2,02	2,91	2,91	2,91
12	3,20	2,93	2,87	1,76	1,48	1,48	12	1,48	1,45	0,40	0,40	0,40	0,40
		3,84	3,50	3,63	2,32	2,32		1,83	1,56	0,69	0,69	0,69	0,69
13		1,69	1,18	1,78	1,78	1,78	13	1,70	1,96	1,26	1,26	1,26	1,26
		1,07	0,91	2,07	2,07	2,07		2,69	3,13	2,33	2,33	2,33	2,33
14	3,18	2,16	1,70	1,49	0,81	0,81	14	0,60	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
		3,48	2,26	2,06	2,62	2,62		0,81	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
15		1,34	1,09	1,09	1,09	1,09	15	1,44	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83
		1,84	2,16	2,16	2,16	2,16		2,69	3,24	3,24	3,24	3,24	3,24

1 = 2													
k	0	2	4	6	8	10	k	1	3	5	7	9	11
0	16,20*	7,11*	3,31	5,22	2,26	2,44	0	3,80	2,67	1,46	3,32	0,40	0,40
	29,70	9,45	3,10	4,31	0,84	2,21		4,37	2,08	1,67	2,90	0,09	0,09
1		3,24	2,49	4,60	4,71	1,67	1	3,65	6,95	4,00	4,52	3,25	3,25
		3,48	2,49	3,73	4,44	1,68		2,79	6,34	2,56	4,33	3,43	3,43
2	5,93*	6,49	6,66	6,23	4,70	2,15	2	1,28	3,02	1,35	0,75	0,40	0,40
		8,10	6,95	6,27	3,81	1,83		0,73	2,21	0,69	1,83	1,30	1,30
3		3,07	6,29	2,11	2,21	1,28	3	8,07	3,10	3,56	2,92	2,87	2,87
		2,37	4,94	1,77	1,98	1,58		7,77	2,04	2,82	2,34	2,80	2,80
4	3,03	7,22	7,36	3,40	2,77	1,61	4	1,00	2,65	1,70	2,84	1,34	1,34
		1,90	7,93	6,83	2,39	2,32		0,90	2,35	1,09	3,11	1,57	1,57
5		2,91	2,99	0,94	2,17	1,54	5	6,80	3,25	4,20	3,95	2,30	2,30
		1,72	2,42	0,64	1,97	1,65		6,19	2,89	3,77	4,23	2,41	2,41
6	7,74	4,20	5,54	3,90	3,31	1,89	6	2,24	2,03	1,30	2,11	0,90	0,90
		7,66	3,75	5,03	3,13	1,16		2,36	1,79	0,87	2,23	1,40	1,40
7		2,50	1,62	1,77	1,58	1,58	7	7,00	4,85	4,12	1,73	1,04	1,04
		2,24	1,45	1,51	1,35	1,35		6,09	4,77	4,34	1,74	1,53	1,53
8	3,50	4,53	3,58	3,27	3,42	1,80	8	1,63	1,47	1,70	1,65	0,53	0,53
		3,47	3,82	3,15	3,27	3,93		1,66	1,73	1,56	1,65	1,16	1,16
9		2,25	4,99	2,22	1,04	1,12	9	3,05	3,93	4,55	1,68	1,68	1,68
		2,02	4,69	1,54	1,12	1,12		3,02	4,18	5,08	2,24	2,24	2,24
10	4,87	5,60	4,25	2,50	1,18	1,18	10	1,82	3,50	2,95	1,15	1,15	1,15
		3,97	5,80	3,92	2,27	1,99		1,50	3,21	3,45	1,37	1,37	1,37
11		2,62	2,59	0,53	1,06	1,06	11	2,97	3,67	1,65	2,02	2,02	2,02
		2,30	2,39	0,68	1,34	1,34		3,18	3,88	2,02	2,91	2,91	2,91
12	3,20	2,93	2,87	1,76	1,48	1,48	12	1,48	1,45	0,40	0,40	0,40	0,40
		3,84	3,50	3,63	2,32	2,32		1,83	1,56	0,69	0,69	0,69	0,69
13		1,69	1,18	1,78	1,78	1,78	13	1,70	1,96	1,26	1,26	1	

Tableau 2 (suite)

k	h	0	2	4	6	8	k	h	1	3	5	7	9
0		10,70* 16,10	6,00 5,93	3,56 2,62	3,70 3,44	1,90 0,21	0		1,42 1,87	1,34 0,99	0,44 0,77	1,83 1,82	0,21 0,02
1			2,15 2,12	1,60 1,52	3,21 3,08	3,90 3,72	1		1,38 1,05	3,88 3,25	2,40 1,58	2,57 2,69	1,54 2,23
2		4,50 5,12	5,30 4,61	4,90 4,62	4,57 4,87	3,85 3,18	2		1,00 0,39	1,63 1,12	0,44 0,51	0,92 1,19	
3			1,77 1,11	3,96 3,47	1,18 1,48	2,23 1,95	3		3,55 3,80	2,48 1,39	2,21 1,73	1,84 1,45	
4		3,05 1,71	5,70 5,38	5,30 5,06	2,78 2,13	2,57 1,97	4		0,35 0,35	1,52 1,25	0,45 0,55	1,73 1,89	
5			1,67 1,13	1,95 1,76	0,52 0,57	1,20 1,61	5		3,80 3,35	2,30 1,74	2,21 2,32	2,45 2,63	
6		4,93 5,12	3,18 2,94	4,05 3,97	2,50 2,61	2,60 2,70	6		0,90 1,19	1,28 1,01	0,44 0,41	1,37 1,45	
7			1,35 1,58	0,52 1,06	1,56 1,31	1,00 1,11	7		4,07 3,67	2,65 2,83	2,25 2,73	1,24 1,14	
8		2,16 2,64	3,34 3,17	2,90 2,68	2,47 2,68	2,66 3,36	8		1,22 0,98	1,00 1,06	1,10 1,07	1,00 1,16	
9			1,63 1,65	3,50 3,81	1,66 1,38		9		1,95 1,94	2,14 2,57	3,06 3,25		
10		2,60 3,20	3,87 4,75	2,75 3,27	1,85 1,88		10		0,97 0,87	2,47 2,05	1,50 2,22		
11			1,16 1,75	2,22 2,05	0,35 0,61		11		1,85 2,02	2,46 2,51	1,00 1,29		
12		2,72 3,31	2,16 2,97	2,30 3,03	1,34 2,00		12		1,00 1,14	0,85 0,94		1 = 5	
13			1,17 0,95				13		1,11 1,71	1,26 2,06			
14		2,31 2,92	0,95 1,86		1 = 4								

k	h	0
0		5,24 5,77
1		
2		3,13 2,12
3		
4		2,20 0,95
5		
6		2,33 1,99
7		
8		0,73 1,05
9		
10		0,85 1,36

k	h	1
0		
1		
2		
3		1,56 1,60
4		
5		1,73 1,50
6		
7		1,70 1,76

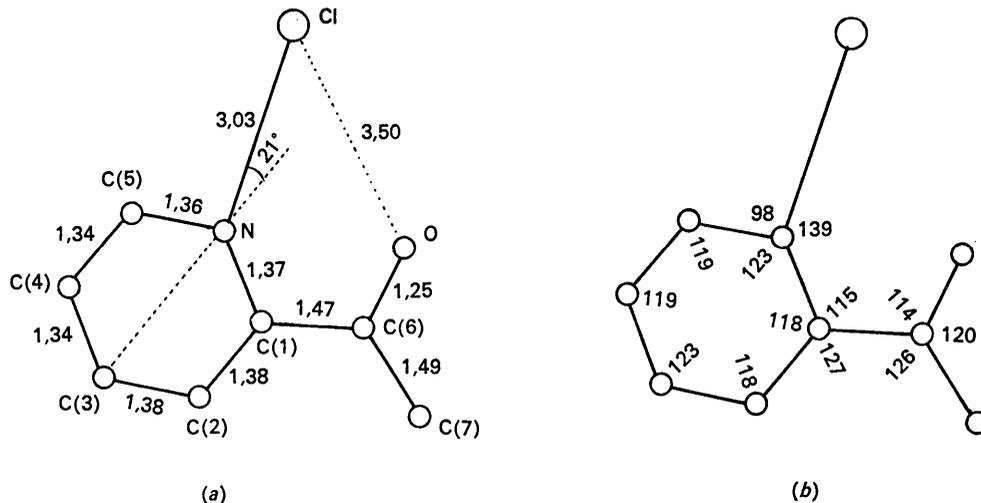


Fig. 1. (a) Distances interatomiques (Å) et (b) angles valentiels (°) de la molécule de chlorhydrate d'acétyl-2-pyridine.

La Fig.1 indique les valeurs des distances interatomiques et des angles valentiels calculées à partir des coordonnées du Tableau 1.

On peut évaluer l'erreur sur les distances interatomiques par l'expression approximative:

$$\sigma^2(D) = a^2[\sigma^2(x_1/a) + \sigma^2(x_2/a)] \cos^2 \alpha + b^2[\sigma^2(y_1/b) + \sigma^2(y_2/b)] \cos^2 \beta$$

les valeurs de $\sigma(x_1/a)$, $\sigma(y_1/b)$, etc. . . . étant celles indiquées dans le Tableau 1 et les angles α et β étant ceux

que forme la direction de la liaison avec les axes a et b , respectivement. On trouve ainsi une erreur moyenne quadratique de

$$\begin{array}{l} 0,02 \text{ \AA} \quad \text{pour la liaison N-Cl} \\ 0,03 \text{ \AA} \text{ à } 0,04 \text{ \AA} \quad \text{pour les autres liaisons.} \end{array}$$

La distance entre les atomes N et Cl (3,03 Å) indique la présence d'une liaison hydrogène N-H...Cl dont la longueur est voisine de celle trouvée (Rérat, 1962) pour le chlorhydrate de pyridine (2,95 Å), mais sensiblement plus courte que celle trouvée (Laurent, 1965) pour le chlorhydrate de l'acide picolique (3,10 Å). On peut remarquer à ce propos que dans ce dernier cas, la coordinence de l'ion Cl⁻ est égale à 2 tandis que dans le cas présent, elle est égale à 1, comme dans le chlorhydrate de pyridine.

Dans la chaîne latérale, C(1)-C(6)-C(7)-O, les longueurs des liaisons correspondent à peu près à celles que l'on peut s'attendre à trouver dans le groupement acétyle. En particulier, la distance C(6)-O (1,25 Å) correspond assez bien à la longueur de la double liaison C=O de l'acide acétique (1,24 Å).

En ce qui concerne les longueurs des côtés du cycle hexagonal, on peut les comparer à celles trouvées dans le chlorhydrate de pyridine (Rérat, 1962), à savoir: 1,39 à 1,40 Å pour les distances C-C et 1,34 Å pour les distances N-C. Les valeurs trouvées ici paraissent, dans l'ensemble, un peu courtes mais ne s'écartent pas significativement des valeurs précédentes étant donné les erreurs que comportent les mesures.

La direction N-Cl fait un angle assez important (21°) avec le diamètre N-C(3) du cycle hexagonal, fait déjà constaté dans le chlorhydrate de l'acide picolique (Laurent, 1965). Cela n'exclut pas la possibilité de la liaison hydrogène mais indique que cette liaison est plus ou moins coucée. Cette déformation paraît imposée par les contacts entre molécules voisines appartenant au même plan et aussi par le contact des atomes d'oxygène et de chlore d'une même molécule.

On remarque que l'atome d'oxygène se trouve placé ici en position *cis* par rapport à l'atome d'azote. Barassin & Lumbroso (1959), avaient constaté que le moment dipolaire mesuré de l'acétyl-2-pyridine en solution benzénique était plus proche de la valeur calculée pour la configuration *trans* que de celle correspondant à la configuration *cis*. L'étude actuelle montre que dans la molécule de chlorhydrate, c'est au contraire la position *cis* qui est favorisée.

D'après Lumbroso (1966), il n'y a d'ailleurs rien d'étonnant à cela: Dans la molécule libre d'acétyl-2-pyridine, la configuration *cis* serait rendue peu stable en raison du potentiel de répulsion électrostatique entre les moments des groupes CNC et C=O, de même signe, qui y règne. Pour son chlorhydrate, au contraire, il existerait dans la forme *cis* une attraction électro-

statique entre les moments du groupe C(NH)⁺C, dirigé de H vers N [car $\mu(\text{H-N})$ est, en valeur absolue, plus grand que $\mu(\text{C-N})$: 1,25 D contre 0,45 D], et C=O

orienté de C vers O. De plus, dans ce cas, il est probable qu'il existe un cycle de chélation à cinq atomes, un tel cycle expliquant les conformations préférentielles *cis* observées pour les molécules de formyl-2-pyrrole et d'acétyl-2-pyrrole (Marinangeli, 1954; Khan & Morgan, 1964; Lumbroso & Bertin, 1966).

Liaisons des molécules entre elles

(a) Dans les plans de symétrie: Les distances les plus courtes entre atomes de deux molécules voisines sont (Fig. 2):

O-C(4')	3,03 Å
O-C(5')	3,11
C(7)-C(3')	3,68
Cl-C(4')	3,74
C(2)-Cl'	3,79

Si l'on tient compte des positions probables des atomes d'hydrogène liés aux atomes C(4') et C(5'), l'atome d'oxygène ne paraît lié à la molécule voisine que par des forces de type van der Waals. Si, d'autre part, de la distance C(7)-C(3'), on retranche 2,0 Å correspondant à l'encombrement global du groupe méthyle, il reste 1,68 Å; ceci paraît suffisant pour loger l'atome d'hydrogène lié à C(3'), étant donné que, des trois atomes H liés à C(7), deux doivent se trouver en dehors du plan du cycle hexagonal et le troisième nettement à l'écart de la droite C(7)-C(3'). En ce qui concerne enfin les deux dernières distances, elles semblent compatibles avec des distances entre atomes de chlore et atomes d'hydrogène liés à C(4') et C(2) approximativement égales à la somme des rayons de van der Waals.

Les liaisons entre molécules voisines appartenant à la même couche semblent donc assurées uniquement par des interactions de type van der Waals.

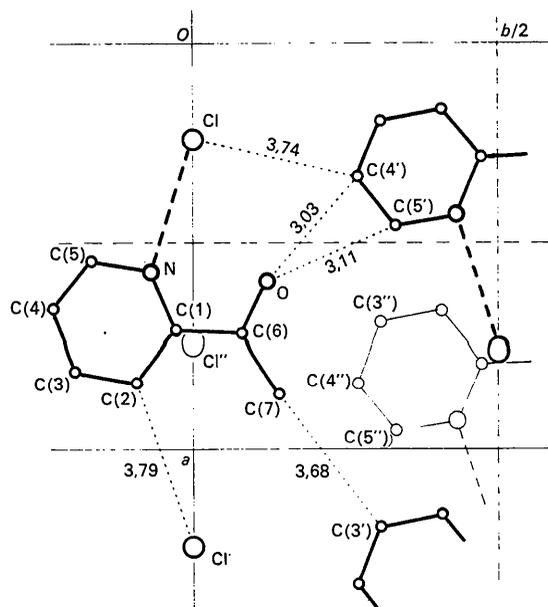


Fig. 2. Disposition des molécules dans la maille (projetée parallèlement à l'axe c). En traits forts: atomes situés dans un miroir $z = \frac{1}{2}$; en traits fins: atomes situés dans un miroir $z = 0$.

(b) *Entre deux plans successifs*: Étant donnée la disposition des molécules dans les miroirs $z=0$ et $z=\frac{1}{2}$ (Fig. 2) il apparaît que la seule distance critique entre atomes appartenant à des couches voisines est C(1)–Cl'' dont la valeur est 3,28 Å. Cette distance est inférieure à la somme des rayons de van der Waals si l'on admet pour ceux-ci les valeurs de 1,8 Å pour l'ion Cl⁻ et 1,7 Å pour la demi-épaisseur du cycle pyridinique. Bien que les valeurs couramment admises pour ces rayons de van der Waals comportent une certaine imprécision, il semble qu'il y ait ici une légère contraction dans l'empilement des couches moléculaires. On peut attribuer ce fait à une certaine attraction électrostatique entre l'ion chlore Cl'' chargé négativement et les charges positives apparaissant sur l'atome N par suite de la fixation du proton ou sur l'atome C(2) par suite de la mobilité des liaisons π conjuguées de la chaîne latérale et du noyau (effet de résonance).

La facilité de clivage des cristaux perpendiculairement à l'axe c indique, par ailleurs, que les forces de cohésion entre couches moléculaires parallèles sont relativement faibles.

Références

- BARASSIN, J. & LUMBROSO, H. (1959). *Bull. Soc. chim. Fr.* no. 11–12, 1947.
 BUSING, W. & LEVY, H. A. (1959). Oak Ridge National Laboratory, Central Files no. 59–4–37.
 DONOHUE, J. & TRUEBLOOD, K. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 414.
 KHAN, M. K. A. & MORGAN, K. J. (1964). *J. Chem. Soc.* p. 2579.
 LAURENT, A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 799.
 LUMBROSO, H. & BERTIN, D. M. (1966). Recherches inédites.
 LUMBROSO, H. (1966). Communication privée.
 MARINANGELI, A.-M. (1954). *Ann. Chim.* **44**, 219.
 RÉRAT, C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 427.

Acta Cryst. (1966). **21**, 715

The Structure of *p*-Nitrobenzoic Acid*

BY T. D. SAKORE AND L. M. PANT

National Chemical Laboratory, Poona 8, India

(Received 23 March 1966)

The structure of *p*-nitrobenzoic acid has been refined with the help of three-dimensional data. The molecular dimensions are compared with those of *p*-nitroaniline and *p*-nitrophenol; the variations are interpreted as being due to minor contributions from quinonoid valence-bond structures in the latter compounds.

Introduction

A preliminary structure analysis of *p*-nitrobenzoic acid was reported earlier (Sakore & Pant, 1965). A three-dimensional refinement of the structure has now been undertaken because the precision of the preliminary analysis was too low to reveal the influence of the sub-

stituted groups on the molecular geometry. The structures of some substituted nitrobenzenes having electron donor groups like NH₂ and OH in *para* positions have recently been determined with great accuracy (Trueblood, Goldish & Donohue, 1961; Coppens & Schmidt, 1965*a, b*); it is of interest to compare the molecular dimensions in these structures with those in *p*-nitrobenzoic acid, which has an electron withdrawing substituent (carboxyl group) *para* to the nitro group.

* Communication No. 917 from the National Chemical Laboratory, Poona 8, India.

Table 1. *Final atomic and thermal parameters*

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
C(1)	0.4157 ± 0.0004	0.4986 ± 0.0011	0.0897 ± 0.0003	2.83 Å
C(2)	0.4899 ± 0.0004	0.6398 ± 0.0011	0.1299 ± 0.0003	3.34
C(3)	0.4584 ± 0.0004	0.8352 ± 0.0011	0.1696 ± 0.0003	3.23
C(4)	0.3530 ± 0.0004	0.8894 ± 0.0011	0.1659 ± 0.0003	3.30
C(5)	0.2787 ± 0.0004	0.7479 ± 0.0011	0.1272 ± 0.0003	3.47
C(6)	0.3101 ± 0.0004	0.5507 ± 0.0011	0.0885 ± 0.0003	2.99
C(7)	0.4538 ± 0.0004	0.2883 ± 0.0011	0.0486 ± 0.0003	3.10
N	0.3185 ± 0.0004	0.0898 ± 0.0009	0.2093 ± 0.0002	3.78
O(1)	0.5464 ± 0.0003	0.2422 ± 0.0008	0.0492 ± 0.0002	3.87
O(2)	0.3802 ± 0.0003	0.1559 ± 0.0008	0.0144 ± 0.0002	3.79
O(3)	0.3823 ± 0.0003	0.1767 ± 0.0008	0.2508 ± 0.0002	4.56
O(4)	0.2310 ± 0.0003	0.1699 ± 0.0008	0.1987 ± 0.0002	4.34
H(1)	0.4115 ± 0.0026	0.0382 ± 0.0065	−0.0076 ± 0.0015	3.80