

à 0,6 Å du maximum de densité électronique et que les angles avec les deux liaisons C–O sont 109°.

Composé A

L'atome de chlore est situé à 2,76, 2,97 et 3,18 Å de doublets appartenant à la molécule ayant subi une translation -1 dans la direction *c*. Ces doublets sont situés sur un cône d'ouverture 109° par rapport à la liaison C(1)–Cl. L'atome d'oxygène le plus près est à 3,29 Å de l'atome de chlore. Les atomes d'hydrogène et de carbone sont à des distances supérieures à 3,50 Å.

Composé B

L'atome de chlore est situé à 2,97 Å d'un atome d'hydrogène de la molécule ayant subi une translation $+1$ dans la direction *c*. Le doublet le plus proche n'est qu'à 3,22 Å et l'atome d'oxygène le plus proche à 3,60 Å de l'atome de chlore. Tous les atomes du groupe CH₂OCOCH₃ sont à plus de 4 Å de l'atome de chlore.

Il apparaît que l'environnement électrique est différent dans les deux cas. Dans le cas du chlorure de β -D-xylopyranosyle peracétylé, il n'y a aucun atome à moins de 3,50 Å de l'atome de chlore (Kothe *et al.*, 1974).

Conclusion

L'étude effectuée par rayons X confirme les résultats de la résonance quadripolaire nucléaire.

– La conformation du chlorure de 6-désoxy- α -L-mannopyranosyle peracétylé est 1 C (L), celle du chlorure de α -D-mannopyranosyle peracétylé est C 1 (D).

Acta Cryst. (1976). **B32**, 215

Etude Structurale du Tétracétyl- α -D-lyxopyranose, C₁₃O₉H₁₈

PAR PAULETTE HERPIN ET ROGER FAMERY

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS,
Tour 16, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

ET JACQUES AUGÉ ET SERGE DAVID

Laboratoire de Chimie Organique Multifonctionnelle, Bâtiment 420, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France

(Reçu le 10 avril 1975, accepté le 2 juin 1975)

The structure of tetra-*O*-acetyl- α -D-lyxopyranose, C₁₃O₉H₁₈, has been determined from 1693 X-ray reflexions collected on an automatic counter diffractometer (Mo K α radiation). A multisolution tangent refinement procedure was used for solving the structure ($R=5.5\%$). The compound crystallizes in space group $P2_1$, with lattice parameters $a=10.468(7)$, $b=9.653(5)$, $c=8.154(5)$ Å, $\beta=110.15(7)^\circ$; $Z=2$. As a consequence of the dominating influence of the anomeric effect, tetra-*O*-acetyl- α -D-lyxopyranose adopts in the solid state the C 1 (D) conformation. The carbonyl bond of the planar acetyl groups and the C–H bond of the ring atom to which the acetyl group is attached are nearly parallel. The C(1)–O(1) bond is not significantly shortened in contrast to the other C–O acetyl bonds of the molecule. The implications on the anomeric effect are discussed.

Introduction

On appelle effet anomérique en chimie des carbohydrates la tendance d'un substituant électronégatif

Dans chaque cas l'atome de chlore est en position axiale en accord avec les fréquences mesurées par RQN.

– La précision des mesures effectuées au diffractomètre automatique a permis de mettre en évidence l'allongement de la liaison C(1)–Cl du second composé.

– L'environnement électronique intermoléculaire des atomes de chlore est de nature différente pour chacun des composés étudiés, ce qui peut expliquer l'écart observé entre leurs fréquences de RQN.

Références

- ALTONA, C. (1964). Thèse, Univ. de Leiden.
CORFIELD, P. W. R., MOKREN, J. D., DURETTE, P. L. & HORTON, D. (1972). *Carbohydr. Res.* **23**, 158–162.
DAVID, S., EISENSTEIN, O., HEHRE, W. J., SALEM, L. & HOFFMANN, R. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3806–3807.
DURETTE, P. L. & HORTON, D. (1971). *Carbohydr. Res.* **18**, 57–80.
GUIBÉ, L., AUGÉ, J., DAVID, S. & EISENSTEIN, O. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 5579–5583.
HJORTÅS, J. (1973). 1^o Congrès Européen de Cristallographie.
KOTHE, G., LUGER, P. & PAULSEN, H. (1974). *Carbohydr. Res.* **37**, 283–292.
LINSCHIED, P. & LUCKEN, E. A. C. (1970). *Chem. Commun.* pp. 425–426.
LUCKEN, E. A. C. (1959). *J. Chem. Soc.* pp. 2954–2960.
LUCKEN, E. A. C. (1969). *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*. London, New York: Academic Press.

sur C(1) à adopter la position axiale, tendance qui parvient souvent à imposer une certaine conformation à la molécule toute entière en solution. Lorsque le substituant est un halogène, cet effet s'explique bien par

une délocalisation d'une paire électronique libre de l'oxygène cyclique en direction du carbone C(1), qui est confirmée dans le cas du chlore, par le calcul de sa population orbitale $3p_z$ à partir de sa fréquence de résonance quadripolaire nucléaire (Guibé, Augé, David & Eisenstein, 1973). Ce type de vérification n'est plus possible lorsque le substituant est un atome d'oxygène. Il existe aussi dans ce cas un effet anomérique parfaitement observable bien qu'il mette en jeu une moindre différence d'énergie. Ainsi les deux conformations possibles du tétra-*O*-acétyl- α -D-lyxopyranose, C 1 (D) et 1 C (D) [Fig. 1(a) et (b)] présentent les mêmes interactions stéréochimiques, cependant c'est la conformation C 1 (D) qui domine (71%) en solution acétonique (Durette & Horton, 1971). On ne peut rien préjuger sur la conformation à l'état solide, car, dans le cas d'un équilibre analogue, celui du chlorure de tri-*O*-acétyl- β -D-xylopyranosyle dans le chloroforme, le conformère qui cristallise est le constituant minoritaire (20%) avec sur C(1) un chlore équatorial (Guibé *et al.*, 1973). Il était donc intéressant de déterminer la structure à l'état solide du tétra-*O*-acétyl- α -D-lyxopyranose, possédant sur C(1) le groupement *O*-acétyle dont l'effet anomérique est moindre que celui du chlore. L'intérêt de la théorie de l'effet anomérique dépasse le cadre de la chimie des sucres, puisqu'il s'agit du problème général de la conformation d'une molécule autour d'un carbone lié à deux substituants électronégatifs (David, Eisenstein, Hehre, Salem & Hoffmann, 1973).

Résultats expérimentaux

Le composé cristallise dans le système monoclinique. Le groupe d'espace est $P2_1$.

Les paramètres de la maille sont : $a = 10,468$ (7), $b = 9,653$ (5), $c = 8,154$ (5) Å, $\beta = 110,15$ (7)°.

Les paramètres ont été affinés à partir des mesures effectuées sur un diagramme de poudres avec la raie $K\alpha$ du fer. Les distances inter réticulaires observées et calculées sont rassemblées dans le Tableau 1.

Le nombre de groupements formulaires est $Z = 2$. La densité calculée est $d = 1,44$ g cm⁻³.

Les intensités de 2000 réflexions indépendantes ont été mesurées au diffractomètre automatique Philips avec la raie $K\alpha$ du molybdène.

La structure a été résolue à l'aide des méthodes directes, méthode de multi solutions avec affinement par la formule de la tangente (programme *MULTAN*, version septembre, 1972). Une synthèse de Fourier a permis d'identifier 20 des 22 atomes lourds de la molécule.

Les affinements ont été effectués à l'aide du programme *AFFINE* (version septembre, 1973) basé sur la méthode des moindres carrés. 1693 réflexions pour lesquelles $F_o > F_o \text{ max}/40$, ($\sin \theta/\lambda \text{ max} = 0,701$) ont été conservées dans les calculs.

Les deux derniers atomes lourds ainsi que les 18 atomes d'hydrogène ont été positionnées par séries différence.

La valeur finale du facteur R est : 0,055. Les coor-

Tableau 1. Distances inter réticulaires calculées et observées

Indices	d (calc.) (Å)	d (obs.) (Å)	Intensité
100	9,825	9,835	<i>T.F.</i>
001	7,658	7,670	<i>F</i>
-101	7,402	7,411	<i>M</i>
011	5,992	6,004	<i>f</i>
-111	5,873	5,867	<i>f</i>
020	4,825	4,824	<i>t.f.</i>
111	4,597	4,599	<i>t.f.</i>
210	4,378	4,385	<i>f</i>
021	4,082		
-102	4,074	4,079	<i>F</i>
-121	4,042	4,036	<i>F</i>
-112	3,753	3,751	<i>M</i>
201	3,608	3,614	<i>t.f.</i>
121	3,546	3,548	<i>t.f.</i>
220	3,442	3,447	<i>f</i>
211	3,379	3,377	<i>f</i>
102	3,212	3,208	<i>f</i>
310	3,101	3,097	<i>t.f.</i>
130	3,057	3,057	<i>f</i>
022	2,999	2,998	<i>t.f.</i>
221	2,889	2,887	<i>t.f.</i>
131	2,747	2,747	<i>f</i>
122	2,674	2,675	<i>t.f.</i>
-113	2,607	2,607	<i>t.f.</i>

données atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds et les facteurs d'agitation thermique, isotropes des atomes d'hydrogène sont rassemblés dans le Tableau 2.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31183: 12 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

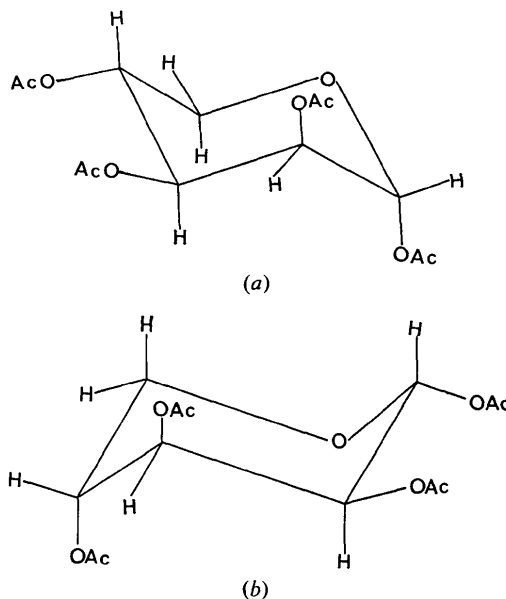


Fig. 1. Conformations (a) C 1 (D) et (b) 1 C (D).

Discussion des résultats

Les longueurs et les angles de liaison sont rassemblés dans les Tableaux 3 et 4.

La Fig. 2 représente un schéma de la molécule. La

conformation obtenue est *C* 1 (D). Ceci est en accord avec l'appartenance déjà connue par ailleurs, de ce composé à la série D des sucres. Cette conformation est la même que celle qui domine en solution, avec le groupement *O*-acétyle sur C(1) en axial.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes et isotropes*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}	β_{12}	β_{23}	<i>B</i>
C(1)	0,1366 (5)	0,2170 (0)	0,4622 (6)	0,0082 (6)	0,0072 (5)	0,0104 (8)	0,0024 (6)	0	0,0019 (5)	2,8
C(2)	0,0431 (5)	0,2573 (7)	0,5646 (6)	0,0096 (6)	0,0042 (5)	0,0113 (7)	0,0034 (5)	0	0,0012 (5)	2,6
C(3)	-0,1050 (5)	0,2757 (8)	0,4425 (6)	0,0089 (5)	0,0065 (5)	0,0112 (8)	0,0038 (5)	0	0,0009 (5)	2,8
C(4)	-0,1494 (5)	0,1499 (8)	0,3262 (6)	0,0082 (5)	0,0075 (6)	0,0108 (8)	0,0016 (5)	-0,0008 (5)	0	2,8
C(5)	-0,0515 (5)	0,1250 (8)	0,2276 (6)	0,0090 (5)	0,0088 (6)	0,0107 (8)	0,0032 (5)	-0,0013 (5)	-0,0013 (5)	3,1
C(6)	0,2673 (6)	0,3416 (8)	0,3280 (7)	0,0097 (6)	0,0091 (6)	0,0137 (9)	0,0046 (6)	-0,0024 (5)	0,0006 (5)	3,5
C(7)	0,2814 (7)	0,4805 (9)	0,2472 (8)	0,0139 (7)	0,0113 (8)	0,023 (1)	0,0089 (8)	-0,0033 (6)	-0,0004 (6)	6,0
C(8)	0,0938 (5)	0,1657 (8)	0,8505 (6)	0,0096 (6)	0,0099 (7)	0,0084 (7)	0,0022 (5)	0,0005 (6)	0,0006 (5)	3,1
C(9)	0,1223 (6)	0,0291 (8)	0,9496 (7)	0,0104 (6)	0,0102 (7)	0,0117 (8)	0,0030 (6)	0,0020 (6)	0,0015 (6)	3,5
C(10)	-0,2930 (6)	0,3821 (8)	0,5001 (7)	0,0085 (6)	0,0088 (7)	0,016 (1)	0,0026 (6)	-0,0018 (5)	-0,0048 (7)	3,5
C(11)	-0,3643 (7)	0,384 (1)	0,6284 (9)	0,0095 (8)	0,016 (1)	0,0221 (9)	0,0068 (8)	0,0008 (5)	-0,003 (1)	5,0
C(12)	-0,3772 (7)	0,087 (1)	0,164 (1)	0,0098 (9)	0,019 (1)	0,024 (1)	0,006 (1)	-0,0041 (8)	-0,0043 (5)	5,6
C(13)	-0,5072 (7)	0,143 (1)	0,026 (1)	0,0082 (6)	0,032 (1)	0,024 (1)	0,0025 (8)	-0,001 (1)	-0,005 (1)	7,0
O(1)	0,1510 (4)	0,3389 (6)	0,3689 (4)	0,0085 (4)	0,0073 (4)	0,0132 (6)	0,0038 (4)	0	0,0013 (4)	3,0
O(2)	0,0518 (4)	0,1398 (6)	0,6786 (4)	0,0103 (4)	0,0068 (4)	0,0084 (5)	0,0022 (4)	-0,0011 (3)	-0,0016 (5)	3,0
O(3)	-0,1868 (4)	0,2902 (6)	0,5533 (4)	0,0094 (4)	0,0076 (4)	0,0125 (6)	0,0049 (4)	0,0007 (3)	0,0011 (4)	3,1
O(4)	-0,2787 (4)	0,1807 (7)	0,1953 (5)	0,0089 (4)	0,0096 (5)	0,0149 (7)	0,0004 (4)	-0,0006 (4)	-0,0016 (5)	3,5
O(5)	0,0852 (4)	0,1046 (6)	0,3485 (4)	0,0097 (4)	0,0063 (4)	0,0127 (6)	0,0037 (4)	0	-0,0008 (4)	3,0
O(6)	0,3442 (4)	0,2468 (7)	0,3516 (6)	0,0110 (5)	0,0113 (6)	0,027 (1)	0,0094 (6)	0,0013 (5)	0,0012 (6)	4,9
O(7)	0,1059 (6)	0,2768 (7)	0,9137 (5)	0,029 (1)	0,0094 (5)	0,0122 (7)	0,0052 (7)	-0,0015 (4)	-0,0027 (5)	5,9
O(8)	-0,3211 (4)	0,4478 (7)	0,3682 (5)	0,0107 (5)	0,0113 (5)	0,0182 (8)	0,0012 (5)	0,0015 (4)	0,0006 (5)	4,2
O(9)	-0,3607 (6)	-0,022 (1)	0,233 (1)	0,0170 (9)	0,026 (1)	0,057 (1)	0,0003 (4)	0,012 (1)	0,001 (1)	9,8

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(1)	0,223 (3)	0,188 (4)	0,541 (5)	0 (1)	H(10)	0,142 (5)	0,049 (6)	1,062 (7)	3 (1)
H(2)	0,069 (3)	0,343 (4)	0,630 (5)	0 (1)	H(11)	0,199 (5)	-0,012 (6)	0,923 (6)	2 (1)
H(3)	-0,110 (4)	0,361 (4)	0,377 (5)	0 (1)	H(12)	0,007 (6)	-0,013 (7)	0,921 (7)	4 (1)
H(4)	-0,155 (3)	0,072 (4)	0,391 (4)	0 (1)	H(13)	-0,315 (7)	0,354 (7)	0,743 (8)	5 (1)
H(5)	-0,044 (3)	0,205 (4)	0,180 (5)	0 (1)	H(14)	-0,425 (6)	0,323 (7)	0,606 (8)	4 (1)
H(6)	-0,077 (4)	0,046 (5)	0,146 (6)	1 (1)	H(15)	-0,413 (6)	0,464 (8)	0,631 (8)	4 (1)
H(7)	0,292 (7)	0,547 (8)	0,31 (1)	8 (1)	H(16)	-0,520 (8)	0,09 (1)	0,08 (1)	4 (1)
H(8)	0,339 (8)	0,48 (1)	0,18 (1)	8 (1)	H(17)	0,582 (7)	0,182 (9)	0,057 (9)	8 (1)
H(9)	0,26 (1)	0,43 (1)	0,29 (1)	6 (1)	H(18)	-0,508 (6)	0,101 (8)	-0,061 (8)	6 (1)

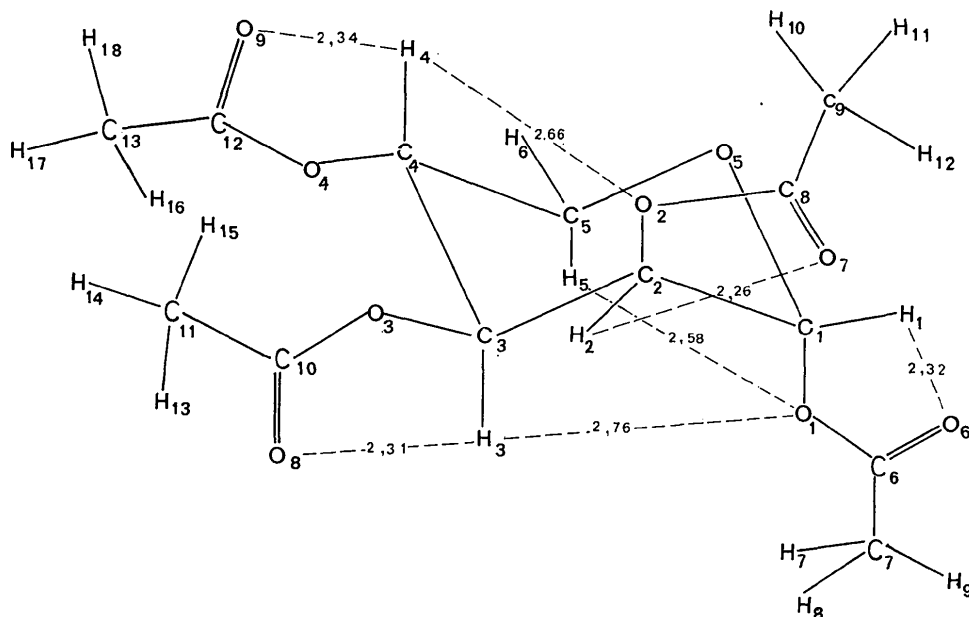


Fig. 2. Schéma de la molécule.

Les valeurs des angles dièdres des atomes d'hydrogène du cycle (à 5° près) sont données ci-dessous.

H(1)-C(1)...	C(2)-H(2)	70°
H(2)-C(2)...	C(3)-H(3)	52
H(3)-C(3)...	C(4)-H(4)	172
H(4)-C(4)...	C(5)-H(5)	178
H(4)-C(4)...	C(5)-H(6)	57
H(5)-C(5)...	C(5)-H(6)	119

Comme le composé étudié donne lieu à un équilibre conformationnel en solution, les constantes de couplage magnétique entre protons mesurées dans l'acétone sont des moyennes (Durette & Horton, 1971). On ne peut donc pas comparer, même approximativement, la structure des conformations C 1 (D) à l'état solide et en solution.

Les liaisons C=O des groupes *O*-acétyle liés aux atomes de carbone C(1), C(2), C(3) et C(4) tendent à être parallèles aux liaisons C-H du cycle. Ce fait a déjà été remarqué pour les groupes *O*-acétyle à l'état solide (Corfield *et al.*, 1972).

Les atomes lourds de chaque groupe *O*-acétyle et l'atome de carbone auquel il est lié sont pratiquement coplanaires. Les angles dièdres entre les liaisons C-H du cycle et ces plans sont respectivement: 36°, 0°, 26° et 11°.

Les distances entre les atomes d'oxygène des liaisons C=O et les atomes d'hydrogène des liaisons C-H du cycle sont indiquées en Å sur la Fig. 2.

La Fig. 3 représente une projection de la maille dans le plan *bc*. Les atomes ayant subi une translation -1 dans la direction *c* sont notés d'un prime, une translation +1 dans la direction *a* sont notés d'une seconde.

Les plus courtes distances intermoléculaires (Å) et les angles correspondants (°) sont les suivants:

O(7)-H(6) ₂	2,59 (5)	O(7)-H(6) ₂ -C(5) ₂	157 (5)
O(5)-H'(10)	2,59 (5)	O(5)-H'(10) -C'(9)	160 (5)
H(3)-O(2) ₂	2,72 (5)	H(3)-C(3) -O(2) ₂	153 (5)
O(8)-H(1) ₂	2,56 (5)	O(8)-H(1) ₂ -C(1) ₂	127 (5)
O(1)-H''(14)	2,64 (5)	O(1)-H''(14) -C''(11)	145 (5)

Les doubles libres des atomes d'oxygène considérés dans un état tétraédrique ont été positionnés à l'aide d'un programme de calculs. Pour un tel oxygène, nous avons considéré que les deux doublets sont situés à 0,6 Å du maximum de densité électronique, et que les angles avec les deux liaisons C-O sont 109°. Nous avons noté sur la Fig. 3 les plus courtes distances entre des atomes d'hydrogène et des doublets libres.

Nous examinerons maintenant dans quelle mesure certaines particularités de la structure s'accordent avec les prévisions théoriques.

- Dans le cas où le substituant de C(1) est un halogène (Hal), l'orientation axiale permet l'interaction de l'orbitale 2*p* d'une paire libre de l'oxygène O(5) avec l'orbitale antiliante de la liaison C(1)-Hal [Fig. 4(a)]. La théorie prévoit un allongement de la liaison C(1)-Hal axiale qui a toujours été observé (Herpin, Famery, Augé, David & Guibé, 1976). L'interaction en retour d'une orbitale *p* de l'halogène avec la liaison C(1)-O(5) paraît impossible.

- Dans le cas où l'atome électronégatif axial sur C(1) est un oxygène, il existe une valeur particulière de l'angle de rotation autour de C(1)-O(1) pour laquelle l'axe d'une orbitale 2*p* de l'oxygène O(1) est approximativement parallèle à C(1)-O(5) sans compression stérique excessive [Fig. 4(b), R=alkyl] - c'est effectivement la conformation favorisée, et on observe également comme conséquence de cette interaction, le raccourcissement des deux liaisons C(1)-O(1) et C(1)-O(5) (Jeffrey, Pople & Radom, 1974).

- Dans le cas du tétra-*O*-acétyl- α -D-lyxopyranose, les liaisons C(5)-O(5) et C(1)-O(5) sont respectivement plus longue [1,443 (6) Å] et plus courte [1,408 (5) Å] que la liaison C-O du méthanol (1,428 Å). L'angle dièdre du plan des atomes lourds du groupement O(1) acétyle avec le proton H(1) (36°) permet une interaction efficace de l'orbitale 2*p* de O(1) avec la liaison C(1)-O(5). Cependant la longueur de la liaison C(1)-O(1) [1,438 (5) Å] n'apparaît pas modifiée de façon très caractéristique par comparaison avec les trois autres liaisons C-O acétyle de la molécule. En fait la planéité du groupement C(1)-O(1)-C(6)-O(6) permet

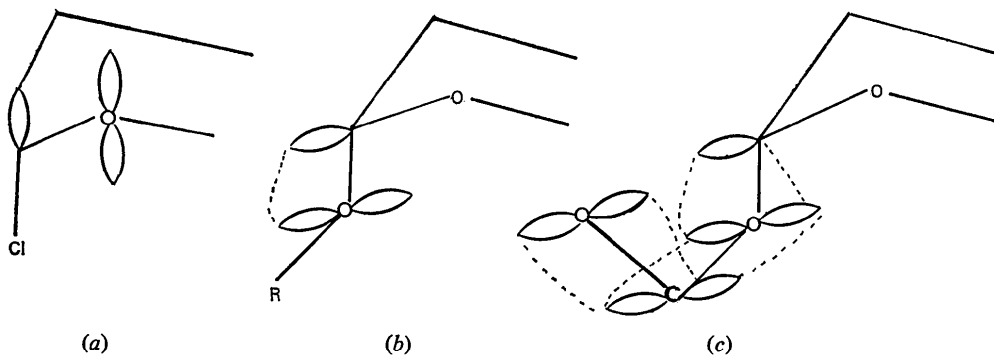


Fig. 4. (a), (b), (c) Interaction électronique.

à la délocalisation de s'étendre sur le système π du carbonyle [Fig. 4(c)]. L'excès de densité électronique dans la liaison axiale C(1)–O(1) est réparti sur trois liaisons, et par suite, sa modification de longueur n'est plus perceptible.

On a publié récemment la structure d'un glucoside d'énol, le *trans-O- β -D-glucopyranosylméthylacétoacétone* (Ruble & Jeffrey, 1974). Dans ce cas également, on n'observe pas le raccourcissement prévu de la liaison C(1)–O(1). L'explication donnée est essentiellement la même que la nôtre: un système conjugué permet une délocalisation poussée de l'excès de densité électronique dans la liaison C(1)–O(1). Notre travail montre qu'on peut déjà observer ce phénomène avec une aglycone très simple: le groupement *O*-acétyle.

Conclusion

Le tétra-*O*-acétyl- α -D-lyxopyranose cristallise avec la conformation *C* 1 (D), majoritaire en solution. Le

groupement *O*-acétyle sur C(1) est alors en position axiale. La structure de la région C(5)–O(5)–C(1)–O(1)–C(6)–O(6) est compatible avec la délocalisation électronique invoquée dans la théorie de l'effet anomérique.

Références

- CORFIELD, P. W. R., MOKREN, J. D., DURETTE, P. L. & HORTON, D. (1972). *Carbohydr. Res.* **23**, 158–162.
 DAVID, S., EISENSTEIN, O., HEHRE, W. G., SALEM, L. & HOFFMANN, R. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3806–3807.
 DURETTE, P. L. & HORTON, D. (1971). *J. Org. Chem.* **36**, 2658–2669.
 GUIBÉ, L., AUGÉ, J., DAVID, S. & EISENSTEIN, O. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 5579–5583.
 HERPIN, P., FAMERY, R., AUGÉ, J., DAVID, S. & GUIBÉ, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 209–215.
 JEFFREY, G. A., POPLÉ, J. A. & RADOM, L. (1974). *Carbohydr. Res.* **38**, 81–95.
 RUBLE, J. & JEFFREY, G. A. (1974). *Carbohydr. Res.* **38**, 61–69.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 220

Hydrogen Bond Studies. XCIX. The Crystal and Molecular Structure of 6-Bromo-2-hydroxypyridine

BY ÅKE KVICK

Institute of Chemistry, University of Uppsala, Box 531, S-75121 Uppsala, Sweden

(Received 12 June 1975; accepted 19 August 1975)

The crystal and molecular structure of 6-bromo-2-hydroxypyridine, C_5H_3NBrOH , has been determined from four-circle X-ray diffractometer data, with Mo $K\alpha$ radiation. The crystals are monoclinic, space group *C2/c*, with eight formula units in a cell of dimensions $a = 14.916$ (1), $b = 4.025$ (1), $c = 20.132$ (2) Å, $\beta = 106.02$ (1)°. The H atoms were located in a difference Fourier synthesis and full-matrix least-squares refinement based on *F* gave a final $R(F) = 0.037$. The molecules occur in the enol form and are linked to produce cyclic dimers *via* two O–H...N hydrogen bonds [2.757 (4) Å].

Introduction

This work is a part of a systematic investigation of hydrogen bonding in simple organic compounds which can serve as model substances for biologically important molecules. The crystal structure of 6-chloro-2-hydroxypyridine, the addition compound 6-chloro-2-hydroxypyridine–2-pyridone and 5-chloro-2-pyridone have been reported by Kvick & Olovsson (1968), Almlöf, Kvick & Olovsson (1971) and Kvick & Booles (1972). The structure determination of 6-bromo-2-hydroxypyridine, C_5H_3NBrOH , based on single-crystal X-ray diffractometer data collected at room temperature is presented in this paper. Further investigations of related compounds are in progress at this Institute.

A summary of the tautomerism of substituted 2-hydroxypyridines has been given by Kvick (1974).

Crystal data

6-Bromo-2-hydroxypyridine, C_5H_3NBrOH . F.W. 173.997. Monoclinic $a = 14.916$ (1),* $b = 4.025$ (1), $c = 20.132$ (2) Å, $\beta = 106.02^\circ$ (1), $V = 1161.78$ Å³ at +24°C, $Z = 8$, $D_x = 1.989$ g cm⁻³. Space group *C2/c*. The cell dimensions were determined from powder photographs taken with a Guinier–Hägg powder camera at +24°C with monochromated Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.54051$ Å). Silicon ($a_{Si} = 5.43054$ Å) was used as an internal

* Numbers in parentheses here and throughout this paper are the estimated standard deviations in the least significant digits.