

## Acide Mercapto-2 Pyridinecarboxylique-4

PAR J. P. DECLERCQ, A. SCHANCK, G. GERMAIN, J. M. DEREPE ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1 place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 4 juillet 1977, accepté le 18 juillet 1977)

**Abstract.**  $C_6H_5NO_2S$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.240$  (3),  $b = 6.663$  (2),  $c = 5.825$  (2) Å,  $\alpha = 104.36$  (2),  $\beta = 76.41$  (2),  $\gamma = 102.32$  (2)°,  $Z = 2$ . The structure was solved by direct methods and refined by least squares. The final  $R$  was 0.040 for 968 observed reflexions. The nearly planar molecule is a dipolar ion, the SH proton being transferred to the pyridine N atom.

**Introduction.** La présente détermination s'inscrit dans un projet d'étude des relations entre propriétés moléculaires et activité biologique des acides mercapto-pyridinecarboxyliques et de leurs dérivés. Elle fait suite à une étude de la structure de l'acide mercapto-3 pyridinecarboxylique-2 (Dereppe, Schanck, Declercq, Germain & Van Meerssche, 1976).

Le spectre de diffraction a été mesuré sur un diffractomètre à quatre cercles Picker, commandé par cartes perforées. La source de rayonnement était  $Cu K\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418$  Å, filtrée au Ni. 1064 réflexions indépendantes ont été mesurées dont 968 ont été considérées comme observées parce qu'elles avaient une intensité égale ou supérieure à l'écart-type de la mesure d'intensité. La résolution de la structure a été faite par application des programmes *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). L'affinement anisotropique a été mené conformément aux programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966), dans l'approximation des blocs diagonaux. Une série de Fourier-différence a permis de

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
S(1)	5472 (0)	3345 (1)	1467 (1)
C(2)	6378 (1)	2205 (2)	2888 (2)
N(3)	6322 (1)	92 (2)	2360 (2)
C(4)	7017 (2)	-947 (2)	3399 (3)
C(5)	7839 (2)	127 (2)	5099 (3)
C(6)	7940 (1)	2326 (2)	5739 (2)
C(7)	7233 (1)	3339 (2)	4663 (2)
C(8)	8852 (1)	3529 (2)	7587 (2)
O(9)	9424 (1)	2593 (2)	8629 (2)
O(10)	9002 (1)	5558 (1)	7955 (2)
H(3)	5770 (20)	-751 (30)	1118 (33)
H(4)	6856 (19)	-2512 (29)	2849 (32)
H(5)	8293 (20)	-592 (30)	5890 (33)
H(7)	7324 (16)	4874 (24)	5092 (26)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

S(1)–C(2)	1,694 (1)	C(6)–C(8)	1,491 (2)
C(2)–N(3)	1,357 (2)	C(8)–O(9)	1,231 (2)
C(2)–C(7)	1,416 (2)	C(8)–O(10)	1,297 (2)
N(3)–C(4)	1,356 (2)	N(3)–H(3)	0,97 (2)
C(4)–C(5)	1,357 (2)	C(4)–H(4)	1,00 (2)
C(5)–C(6)	1,408 (2)	C(5)–H(5)	0,95 (2)
C(6)–C(7)	1,365 (2)	C(7)–H(7)	0,98 (2)

Tableau 3. Angles de valence (°)

S(1)–C(2)–N(3)	120,8 (1)	C(6)–C(8)–O(10)	115,7 (1)
S(1)–C(2)–C(7)	123,8 (1)	O(9)–C(8)–O(10)	124,2 (1)
N(3)–C(2)–C(7)	115,5 (1)	C(2)–N(3)–H(3)	118 (1)
C(2)–N(3)–C(4)	124,7 (1)	C(4)–N(3)–H(3)	117 (1)
N(3)–C(4)–C(5)	120,2 (1)	N(3)–C(4)–H(4)	116 (1)
C(4)–C(5)–C(6)	118,0 (1)	C(5)–C(4)–H(4)	124 (1)
C(5)–C(6)–C(7)	120,7 (1)	C(4)–C(5)–H(5)	121 (1)
C(5)–C(6)–C(8)	118,6 (1)	C(6)–C(5)–H(5)	121 (1)
C(7)–C(6)–C(8)	120,7 (1)	C(2)–C(7)–H(7)	119 (1)
C(2)–C(7)–C(6)	120,9 (1)	C(6)–C(7)–H(7)	120 (1)
C(6)–C(8)–O(9)	120,1 (1)		

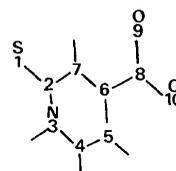


Fig. 1. Numérotation des atomes.

localiser quatre des cinq atomes d'hydrogène de la molécule. Les coordonnées finales sont consignées au Tableau 1,\* pour les atomes numérotés suivant le schéma de la Fig. 1. Les atomes d'hydrogène portent le même numéro que l'atome auquel ils sont liés. Les Tableaux 2 et 3 donnent les distances interatomiques et les angles de valence.

\* 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 32870: 10 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.

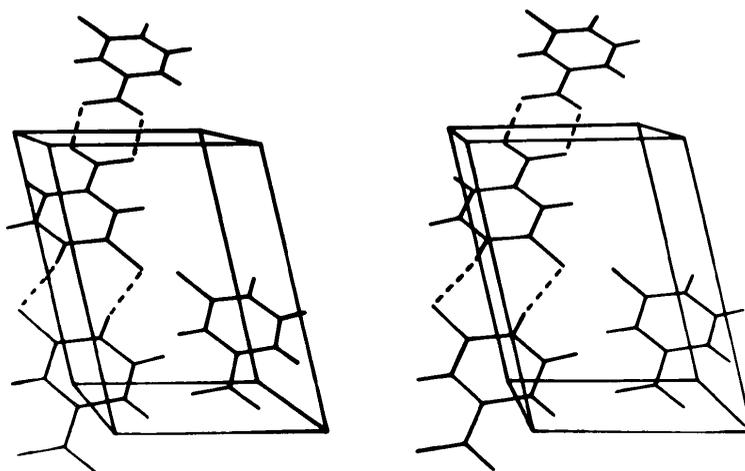


Fig. 2. Disposition des molécules dans le cristal. En pointillé, liaisons hydrogène.

**Discussion.** La série-différence fait apparaître un hydrogène lié à l'azote pyridinique: la molécule est donc un ion dipolaire. Comme aucun hydrogène ne se manifeste dans le voisinage du soufre ou dans celui des oxygènes, force nous est de décider du site de déprotonation sur la base d'arguments indirects. La différence classique des deux longueurs des liaisons C—O (1,23 et 1,30 Å) nous oblige à conclure que l'oxygène O(10) est lié à un atome d'hydrogène et que c'est, par conséquent, le groupement SH qui porte la charge négative ( $-S^-$ ) par perte d'un proton.

Le fragment mercaptopyridinique est plan, y compris ses atomes d'hydrogène. Le plan du carboxyle forme avec le plan pyridinique un dièdre de  $4,5^\circ$ , dont la charnière est la ligne C(6)—C(8). Toutes les distances interatomiques sont normales. En particulier, les distances C—C et C—N (moyennes: 1,387 et 1,356 Å) du cycle se comparent bien aux valeurs (1,394 et 1,340 Å) mesurées par spectroscopie de microondes sur la pyridine gazeuse (Bak, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen, 1958). Toutefois, eu égard à la précision de nos mesures, il semble bien que les écarts entre les valeurs individuelles de ces longueurs C—C et leur moyenne, soient significatifs et reflètent la dissymétrie moléculaire engendrée par le substituant  $-S^-$ . La Fig. 2 montre l'arrangement des molécules dans le cristal. Elles forment des chaînes en s'associant entre elles par

des doubles ponts d'hydrogène, alternativement entre oxygènes carboxyliques et entre  $S^-$  et  $N^+$ . La géométrie de ces liaisons hydrogène est définie par les valeurs suivantes (nous n'observons pas l'hydrogène carboxylique):  $O \cdots O = 2,64$ ;  $S \cdots H(N) = 2,29$  Å,  $S \cdots H-N = 167^\circ$ .

Les auteurs remercient le Professeur C. L. Lapière, de l'Université de Liège, de leur avoir fourni l'échantillon de cristaux. L'un d'eux (JPD) marque sa gratitude envers le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat qui lui a été octroyé.

#### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BAK, B., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1958). *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 361.
- DEREPPE, J. M., SCHANCK, A., DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1976). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **85**, 729–731.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.