

Zur OD-Struktur (*Order-Disorder Structure*) des Purpurogallin

VON K. DORNBERGER-SCHIFF

Deutsche Akademie der Wissenschaften, Rudower Chaussee, Berlin-Adlershof, Deutschland

(Eingegangen am 14. August 1956)

For purpurogallin crystals showing stacking disorder a discussion is carried through on the basis of the distribution of sharp points and diffuse rods in reciprocal space and of systematic absences of the sharp  $hk0$ -reflexions, as observed by Dunitz. This discussion corresponds closely to a space-group discussion of an ordered crystal. It leads to two alternative 'space groupoids' which differ in their additional non-space-group systematic absences of the  $h0l$  reflexions. Weissenberg photographs of this zone determine the space groupoid uniquely as

$$P \left\{ \begin{matrix} 2_{\pm \frac{1}{2}} \\ b \end{matrix} \right\} \left( \left\{ \begin{matrix} 2_1 \\ n_1, \mp \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \right) \frac{\langle 2_1 \rangle}{a}$$

Coordinates of equivalent positions and structure-factor formulae for this space groupoid are given. There remains an ambiguity between two possible positions of the symmetry elements of the single layer with respect to the  $xy$  projection of the structure obtained by Dunitz.

Taylor (1952) und Dunitz (1952) haben aus Röntgenaufnahmen einer Zone des Purpurogallins die entsprechende Projektion der Elektronendichte bestimmt. Sie setzen dabei die ebene Gruppe  $pgg$  voraus, die aus den Auslöschungen der  $hk0$ -Reflexe dieser Zone folgt. Aus den Angaben von Dunitz ergibt sich, dass diese Symmetrie sich auf Translationsperioden der Projektion  $a_{pr.} = 9,78 \text{ \AA}$ ,  $b_{pr.} = 24,6 \text{ \AA}$  bezieht. Diese Elementarzelle der Projektion enthält (wie sich aus ihren Dimensionen und der Dichte ergibt)  $Z_{pr.} = 4$  Moleküle, also ein Molekül in der asymmetrischen Einheit.

Für die Elementarzelle der drei-dimensionalen Struktur gibt Dunitz jedoch folgendes an:  $a = 19,56 \text{ \AA} = 2a_{pr.}$ ;  $b = 24,6 \text{ \AA} = b_{pr.}$ ;  $c = 3,62 \text{ \AA}$ ;  $Z = 8$ , Raumgruppe  $Pb2_1a$ . Zweierlei fällt dabei auf:

- (1) Die allgemeine Punktlage in Raumgruppen mit primitivem Bravaisgitter der Punktsymmetrie  $m2m$  ist nur vier-zählig. Es müssten daher (im Gegensatz zu der für die Projektion gemachten Annahme) in der Struktur zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorhanden sein.
- (2) Die Raumgruppe\*  $Pb2_1a$  erklärt nicht das beobachtete Fehlen der nicht durch 4 teilbaren  $h00$ -Reflexe.

Eigene Aufnahmen bestätigen die Auswahlregeln  $(0kl)k = 2n$ ;  $(hk0)h = 2n$ ;  $(h00)h = 4n$  und die Fehlorderungserscheinungen, die von Dunitz folgendermassen beschrieben werden:

'For odd values of  $h$ , additional, weak, diffuse reflexions which lead to doubling of  $b$  and breakdown of orthorhombic symmetry are observed. These in-

dicates the existence of some kind of disorder, the nature of which is not yet completely understood.'

Auf Aufnahmen des Purpurogallins, die mir von Dr. D. M. Hodgkin freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden, ebenso wie auf eigenen Aufnahmen, erscheinen diese diffusen Reflexe mit den anderen Reflexen gleicher  $h$ - und  $l$ -Werte durch diffuse Gitterstäbe (parallel zur  $b^*$ -Achse) verbunden. Es ergibt sich somit das in Fig. 1 schematisch wiedergegebene

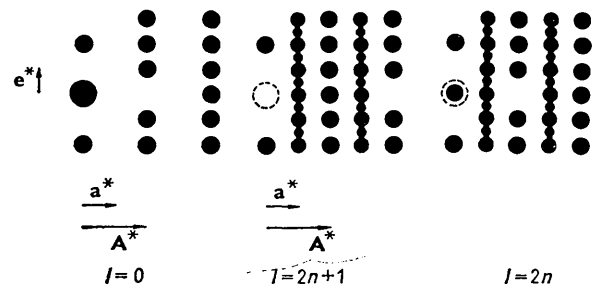


Fig. 1. Verteilung von scharfen Punkten und diffusen Stäben mit Maxima im reziproken Raum.

Bild der Fouriertransformierten der Struktur im reziproken Raum.

Nach Dornberger-Schiff (1956) können wir aus dieser Verteilung von scharfen Punkten (*sharp points*) und diffusen Stäben (*diffuse rods*) im reziproken Raum schliessen, dass eine fehlgeordnete OD-Struktur vorliegt. Einer solchen fehlgeordneten Struktur lässt sich naturgemäss keine Raumgruppe zuordnen; es ist daher nicht zu verwundern, dass der Versuch, ihr eine der 230 Raumgruppen zuzuschreiben, zu Schwierigkeiten führt. Die Struktur besteht aus zwei-dimensional periodischen Schichten mit den Translationen

\* Die Angabe ' $Pb2_1a$ ' der angeführten Arbeit ist offenbar ein Druckfehler, da es eine solche Raumgruppe gar nicht gibt.

**a** und **c**. Das Gitter der scharfen Punkte definiert das Untergitter, auf dem alle Struktureinheiten (*structural units*) angeordnet sind. Jedoch sind nur die Hälfte der Gitterplätze besetzt, da sich aus den Gitterstäben  $\mathbf{a}^* = \frac{1}{2}\mathbf{A}^*$  und somit  $\mathbf{a} = 2\mathbf{A}$  ergibt. Dieses Untergitter kann aber (ähnlich wie bei Dekaboran (Dornberger-Schiff, 1956)) nur das Ergebnis von Packungsvektoren (*stacking vectors*)  $\mathbf{s}_1 = \mathbf{e}$  und  $\mathbf{s}_2 = \frac{1}{2}\mathbf{a} + \mathbf{e}$  sein (Fig. 2), die nicht durch Deckoperationen

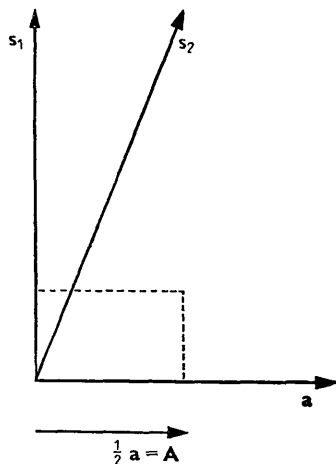


Fig. 2. Translationen **a**, **A** und Packungsvektoren  $\mathbf{s}_1$  und  $\mathbf{s}_2$ , wie sie sich aus Fig. 1 ergeben. Der gestrichelte umrandete Teil entspricht dem in der Arbeit von Dunitz gezeigten Teil der Projektion ( $\frac{1}{2}\mathbf{a} \times \frac{1}{2}\mathbf{b}$ ). Allgemeine Punktlage mit  $m, n', p$  ganzzahlig:

$$\begin{aligned} &+(m, 0, p) \\ &x + \frac{1}{2}\beta_{n'}, y + n', z. \end{aligned}$$

$$\beta_{n'} = 0 \text{ oder } \beta_{n'} = 1.$$

ineinander überführbar sind. Es kann sich demnach nicht um eine OD-Struktur des Typus *A* sondern nur um eine des Typus *B* handeln; die Struktur besteht aus zwei ineinandergeschachtelten Systemen von translatablen Schichten (*translatable layers*).

Die Auslöschungen können prinzipiell die Folge von Symmetrieeoperationen oder von  $\sigma$ -Operationen sein\* (d.h. von Operationen, die nur einen Teil des Raumes mit einem Teil des Raumes zur Deckung bringen).

Die Auslöschung der scharfen Punkte (*okl*) mit ungeradem *k* lässt auf eine Gleitspiegelebene mit Gleitkomponente  $\frac{1}{2}\mathbf{e}$  schließen. Eine solche Operation führt eine Schicht in die Nachbarschicht über, und kann daher nur eine  $\sigma$ -Operation — Symbol  $\{b\}$  — sein.

Die Auslöschung der Gitterstäbe† ( $h\eta 0$ ) für unge-

\*  $\sigma$ -Operationen werden durch Symbole in geschweiften Klammern,  $\Lambda$ -Operationen, d.h. Symmetrieelemente der Einzelschicht, durch Symbole in spitzen Klammern und Symmetrieelemente der ganzen Struktur durch Symbole ohne Klammern gekennzeichnet.

† Wir verwenden  $\eta$  anstelle von  $k$ , um auszudrücken, dass diese Koordinate im reziproken Raum nicht nur ganzzahlige Werte annimmt.

rade  $h$  ergibt sich durch eine Gleitspiegelebene senkrecht zu **c** mit Gleitkomponente  $\frac{1}{2}\mathbf{a}$ . Diese Gleitspiegelebene führt jede einzelne Schicht in sich selbst über, sie ist aber nicht nur  $\Lambda$ -Operation sondern echtes Symmetrieelement der ganzen Struktur. Denn aus den Packungsvektoren, aus  $\{b\}$  und aus der Gleitspiegelebene  $\langle a \rangle$  der Einzelschicht ergibt sich das in Fig. 3

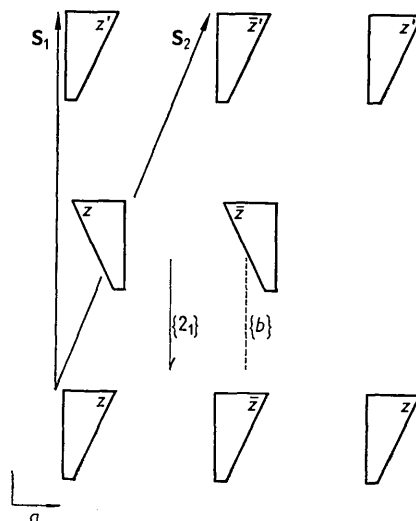


Fig. 3. Schematische Darstellung der Symmetrie zweier aufeinanderfolgender Schichten mit Schichtsymmetrie  $P1(1)a$ , Packungsvektoren  $\mathbf{s}_1$  und  $\mathbf{s}_2$  und  $\sigma$ -Operation  $\{b\}$ . Für die 3. Schicht gilt:

$$\begin{aligned} z' &= z \text{ für } \mathbf{s}_1, \\ z' &= \bar{z} \text{ für } \mathbf{s}_2. \end{aligned}$$

Allgemeine Punktlage mit  $n = n'/2$ , ganzzahlig:

$$\begin{aligned} &+(m, 0, p) \\ &x + \frac{1}{2}\beta_{2n}, y + 2n, z; x + \frac{1}{2}(\beta_{2n} + 1), y + 2n, \bar{z}; \\ &\bar{x} + \frac{1}{2}\beta_{2n+1}, y + 2n + 1, z; \bar{x} + \frac{1}{2}(\beta_{2n+1} + 1), y + 2n + 1, \bar{z}. \end{aligned}$$

wiedergegebene Bild der 1. und 2. Schicht. Für die 3. Schicht müssen, wie sich aus den Packungsvektoren  $\mathbf{s}_1$  und  $\mathbf{s}_2$  ergibt, zwei Lagen möglich sein: Die eine (entsprechend  $\mathbf{s}_1$ ) ergibt sich, wenn wir annehmen, dass  $\{b\}$  unverrückt auch die 2. Schicht in die 3. Schicht überführt. Die andere (entsprechend  $\mathbf{s}_2$ ) setzt eine Verschiebung von  $\{b\}$  um  $\frac{1}{4}\mathbf{a}$  voraus. Dieses Bild und die dort angegebene allgemeine Punktlage zeigen, dass die  $a$ -Gleitspiegelebene eine echte Symmetrieebene der ganzen Struktur ist.

Eine derartige Verschiebung von  $\{b\}$  um  $\frac{1}{4}\mathbf{a}$  kann nur dann die Folge der Schichtsymmetrie sein, wenn diese eines der in Tabelle 1 angegebenen Symmetrieelemente enthält.

Aus den Symmetrieebenen senkrecht zu **a** würde eine Schicht-Symmetrie\*  $Pm(2)a$  bzw.  $Pc(2)a$  und

\* Die Symbole der ebenen Raumgruppen (*plane groups in three dimensions*), die als Schichtsymmetrien in Frage kommen, sind mit den entsprechenden (dreidimensionalen) Raumgruppen-Symbolen bezeichnet, wobei die Stellung des in runde Klammern gesetzten Symbols die Richtung fehlender Periodizität angibt.

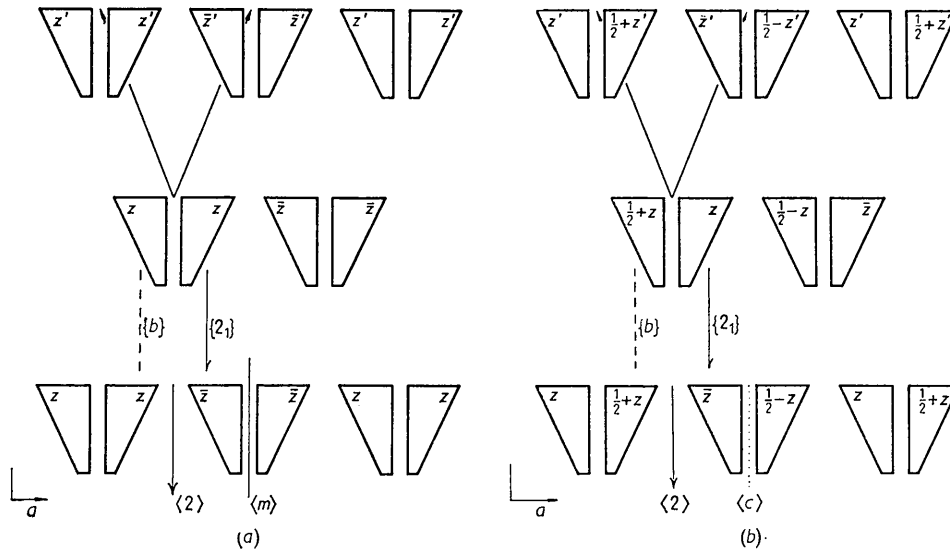


Fig. 4. (a) Analog Fig. 3; Schichtsymmetrie  $Pm(2)a$ . Es ergeben sich zusätzliche Packungsvektoren  $\frac{1}{2}e \pm \frac{1}{2}a$ . (b) Analog Fig. 3; Schichtsymmetrie  $Pc(2)a$ . Es ergeben sich zusätzliche Packungsvektoren  $\frac{1}{2}e + \frac{1}{2}c \pm \frac{1}{2}a$ .

Tabelle 1. Mögliche Symmetrieelemente einer Schicht, die eine Ebenenschar in eine um  $\frac{1}{2}a$  verschobene Ebenenschar überführen

(Die Koordinatenangaben beziehen sich auf einen Ursprung, der in einer Ebene der ersten Schar liegt. Spitze Klammern bezeichnen Symmetrie-Elemente der Einzelschicht)

Symmetrieelement	Richtung	Lage		
		$x$	$y$	$z$
$\langle m \rangle, \langle c \rangle$	$\perp a$	$\frac{1}{8}, \frac{5}{8}$ oder $\frac{3}{8}, \frac{7}{8}$	—	—
$\langle 2 \rangle$	$\parallel e$	$\frac{1}{8}, \frac{5}{8}$ oder $\frac{3}{8}, \frac{7}{8}$	—	$z$
$\langle 2 \rangle, \langle 2_1 \rangle$	$\parallel c$	$\frac{1}{8}, \frac{5}{8}$ oder $\frac{3}{8}, \frac{7}{8}$	$y$	—
$\langle \bar{1} \rangle$	—	$\frac{1}{8}, \frac{5}{8}$ oder $\frac{3}{8}, \frac{7}{8}$	$y$	$z, z + \frac{1}{2}$

damit eine OD-Struktur vom Typus  $A$  folgen (s. Fig. 4(a) und (b)) — d.h. eine Struktur, bei der jede Schicht durch Translation in die Nachbarschicht übergeführt werden kann. Dies steht aber im Widerspruch zu der oben aus den experimentellen Daten abgeleiteten Feststellung.

Auf dieselben Schichtsymmetrien und damit denselben Widerspruch führt eine  $\langle 2 \rangle$ -Achse parallel  $e$  in Lagen  $z = 0$  (nämlich auf  $Pm(2)a$ ) und  $z = \frac{1}{4}$  (nämlich auf  $Pc(2)a$ ), die mit der Translation  $c$  innerhalb der Schicht verträglich sind.

Aus  $\langle 2 \rangle$ -Achsen parallel zu  $c$  in  $\frac{1}{8}, y$  und  $\frac{5}{8}, y$  folgen auch Symmetriezentren  $\langle \bar{1} \rangle$  in  $\frac{3}{8}, y, 0$  und den dazugehörigen Lagen  $(+\frac{1}{2}, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  und um-

gekehrt (entsprechendes gilt auch für die andere in der Tabelle angegebene Lage) (siehe Fig. 5(a)). Eine solche Kombination von Symmetrie-,  $A$ - und  $\sigma$ -Elementen können wir als 'Raumgruppoid' bezeichnen\* und durch ein Symbol charakterisieren, das den Raumgruppensymbolen analog ist. Die Richtung fehlender Translation wird durch eine runde Klammer um das entsprechende Symbol gekennzeichnet, geschlungene Klammern kennzeichnen  $\sigma$ -Operationen, spitze Klammern Symmetrieelemente der Einzelschicht. Indizes an den Symbolen der Operationen geben die Translationskomponenten an, wobei bei  $\sigma$ -Operationen auch gebrochene Indizes vorkommen können.

Das hier besprochene und in Fig. 5(a) wiedergegebene Raumgruppoid heisst  $P\{2_{\pm \frac{1}{2}}/b\}(\{2_1/a_{\mp \frac{1}{2}}\})\langle 2 \rangle/a$ .

Aus  $\langle 2_1 \rangle$ -Achsen parallel zu  $c$  in  $\frac{1}{8}, y$  und  $\frac{5}{8}, y$  folgen entsprechende Symmetriezentren  $\langle \bar{1} \rangle$  in  $\frac{3}{8}, y, \frac{1}{4}$  und den dazugehörigen Lagen  $(+\frac{1}{2}, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  und umgekehrt (und entsprechendes gilt für die andere in der Tabelle angegebene Lage) (siehe Fig. 5(b)). Es ergibt sich das Raumgruppoid

$$P\{2_{\pm \frac{1}{2}}/b\}(\{2_1/n_{1, \mp \frac{1}{2}}\})\langle 2_1 \rangle/a$$

Eine andere Wahl der  $z$ -Koordinate für die  $\langle \bar{1} \rangle$  ist mit der Translation  $c$  der Einzelschicht nicht verträglich.

Jedes der beiden Raumgruppoid

$$P\{2_{\pm \frac{1}{2}}/b\}(\{2_1/a_{\mp \frac{1}{2}}\})\langle 2 \rangle/a$$

und

$$P\{2_{\pm \frac{1}{2}}/b\}(\{2_1/n_{1, \mp \frac{1}{2}}\})\langle 2_1 \rangle/a$$

\* Die Bezeichnung 'Raumgruppoid' ('space groupoid') schlage ich hiermit vor, da dieser Begriff dem der Raumgruppe analog und ein Gruppoid im mathematischen Sinne ist (Brandt, 1926; siehe auch Speiser, 1937).

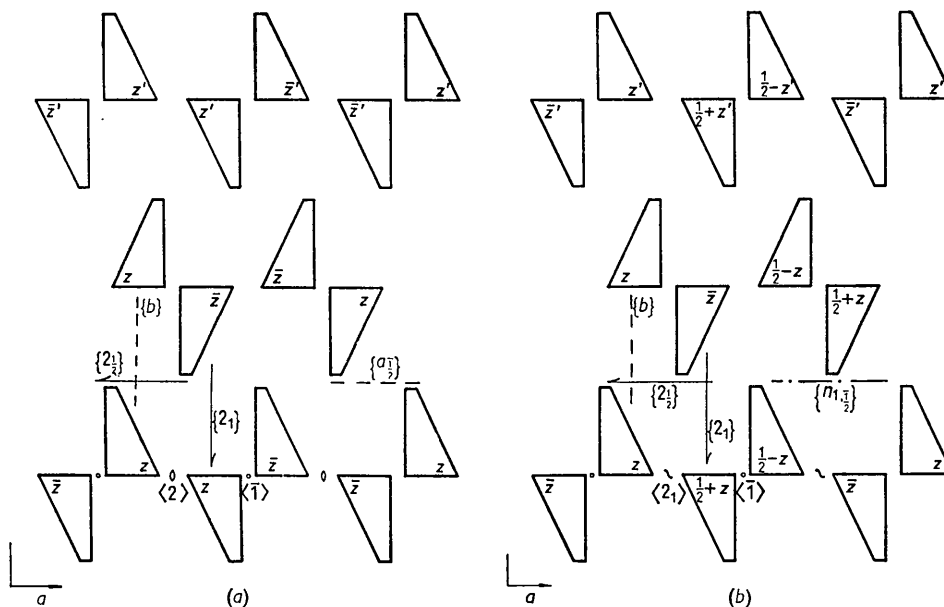


Fig. 5. (a) Analog Fig. 3; Schichtsymmetrie  $P1(1)2/a$ ; Raumgruppoid  $P\{2_{\pm\frac{1}{2}}/b\}(\{2_1/a_{\mp\frac{1}{2}}\})\langle 2 \rangle/a$ . Halbzahlige Indizes bei Symmetrie-Symbolen bedeuten Translationskomponenten, die die Hälfte des üblichen Wertes betragen. Solche Symbole können daher nur bei  $\sigma$ -Operationen auftreten. (b) Analog Fig. 3; Schichtsymmetrie  $P1(1)2_1/a$ ; Raumgruppoid  $P\{2_{\pm\frac{1}{2}}/b\}(\{2_1/n_1, \mp\frac{1}{2}\})\langle 2_1 \rangle/a$ .

Tabelle 2\*. *Equivalent positions and possible reflexions: space groupoid  $P\{2_{\pm\frac{1}{2}}/b\}(\{2_1/n_1, \mp\frac{1}{2}\})\langle 2_1 \rangle/a$*   
Origin at  $\langle \bar{1} \rangle$

Number of positions and point symmetry	Layer number	Co-ordinates of equivalent positions		Conditions limiting possible reflexions
8	1	$2n$	$\frac{1}{2}\beta_{2n} + x, n + y, z;$ $\frac{1}{2}\beta_{2n} - x, n - y, \bar{z};$	General: $hkl$ : no conditions $OkI$ : $k = 2n$ $h0l$ : $h = 2n + 1$ and $\frac{1}{2}h + l = 2n$ $hk0$ : $h = 2n$ $h00$ : ( $h = 4n$ )
	$2n + 1$	$\frac{1}{4} + \frac{1}{2}\beta_{2n+1} - x, n + \frac{1}{2} + y, z;$ $\frac{1}{4} + \frac{1}{2}\beta_{2n+1} + x, n + \frac{1}{2} - y, \bar{z};$	$\frac{1}{4} + \frac{1}{2}(\beta_{2n+1} + 1) - x, n + \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ $\frac{1}{4} + \frac{1}{2}(\beta_{2n+1} + 1) + x, n + \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$	
4	$\bar{1}$	$2n$	$\frac{1}{2}\beta_{2n}, n, 0$	Special: as above, plus $hkl$ : $h + l = 2n$
	$2n + 1$	$\frac{1}{4} + \frac{1}{2}\beta_{2n+1}, n + \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{4} + \frac{1}{2}(\beta_{2n+1} + 1), n + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	

\* Die Tabellen 2 und 3 wurden vollkommen analog den Tabellen 4,3 bzw. 4,7 der *International Tables for X-ray Crystallography* (1952) zusammengestellt und angeordnet. Ihr Text wurde darum in englischer Sprache angegeben.

führt zu den oben angegebenen Auslöschungen und Symmetrien des reziproken Gitters. Es ergibt sich insbesondere auch die 3. Auswahlregel: ( $h00$ ) nur mit  $h = 4n$  vorhanden, sowie 8 asymmetrische Einheiten in der von Dunitz angegebenen Elementarzelle. Jedes der beiden Raumgruppoiden führt jedoch zu einer weiteren Auslöschungsregel, und zwar:

(i)  $P\{2_{\pm\frac{1}{2}}/b\}(\{2_1/a_{\mp\frac{1}{2}}\})\langle 2 \rangle/a$

zu ( $h0l$ ) fehlt für  $\frac{1}{2}h$  ganz, ungerade;

(ii)  $P\{2_{\pm\frac{1}{2}}/b\}(\{2_1/n_1, \mp\frac{1}{2}\})\langle 2_1 \rangle/a$

zu ( $h0l$ ) fehlt für  $\frac{1}{2}h + l$  ganz, ungerade.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Raumgruppoiden gelang mithilfe einer Weissenbergauf-

nahme der 0-ten Schicht um  $e$ , auf der die scharfen Reflexe mit  $\frac{1}{2}h + l$  ungerade systematisch fehlten.

Für das Raumgruppoid (ii) sind in Tabelle 2 und 3 die allgemeine Punktlage, der geometrische Strukturfaktor und Beziehungen zwischen Struktur Faktoren angegeben. Die Bezeichnung entspricht vollkommen der Bezeichnungsweise der *International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Allerdings gilt: mit  $x, y, z$  gehört auch  $x + m, y, z + p$  zu einer Punktlage, nicht aber notwendigerweise  $x, y + n, z$  ( $m, n, p$  ganze Zahlen). Dabei möge  $n$  die Nummer der Doppelschicht angeben, wenn mit  $n = 0$  zu zählen begonnen wurde. Die konkrete (fehlgeordnete oder geordnete) Aufeinanderfolge der Schichten ist dann durch die Werte der Parameter  $\beta_{2n}$  und  $\beta_{2n+1}$  gegeben, die (einzeln) gleich 0 oder 1 sein können. Als Ursprung wurde ein

Tabelle 3\*. Geometrical structure factors: space groupoid  $P\{2_{\pm\frac{1}{2}}/b\}(\{2_1/n_{1,\mp\frac{1}{2}}\})\langle 2_1 \rangle/a$   
Origin at  $\langle \bar{1} \rangle$

$$A + iB = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} (-1)^{h\beta_{2n}} \{\exp 2\pi i \eta n\} [\cos 2\pi(hx + \eta y + lz) + (-1)^{h+l} \cos 2\pi(hx + \eta y - lz)] \\ + \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} (-1)^{h\beta_{2n+1}} \{\exp 2\pi i [\eta(n + \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}h]\} [\cos 2\pi(hx - \eta y - lz) + (-1)^{h+l} \cos 2\pi(hx - \eta y + lz)]$$

$\left\{ \begin{array}{l} h = 2n \\ \eta \neq k \end{array} \right.$	$A = B = 0$	Remark: for $\eta = k$ sharp points
$\left\{ \begin{array}{l} h = 2n \\ \eta = k \\ \frac{1}{2}h + k = 2n \\ l = 2n \end{array} \right.$	$A = 4 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz$ $B = 0$	$F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(\bar{h}kl) = F(h\bar{k}\bar{l}) = F(hk\bar{l})$
$\left\{ \begin{array}{l} h = 2n \\ \eta = k \\ \frac{1}{2}h + k = 2n \\ l = 2n + 1 \end{array} \right.$	$A = -4 \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz$ $B = 0$ $A = B = 0$ if $k = 0$	$F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(\bar{h}kl) = -F(h\bar{k}\bar{l}) = -F(hk\bar{l})$
$\left\{ \begin{array}{l} h = 2n \\ \eta = k \\ \frac{1}{2}h + k = 2n + 1 \\ l = 2n \end{array} \right.$	$A = -4 \sin 2\pi hx \sin \pi 2\pi ky \cos 2\pi lz$ $B = 0$ $A = B = 0$ if $h = 0$ or $k = 0$	$F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(\bar{h}kl) = -F(h\bar{k}\bar{l}) = -F(hk\bar{l})$
$\left\{ \begin{array}{l} h = 2n \\ \eta = k \\ \frac{1}{2}h + k = 2n + 1 \\ l = 2n + 1 \end{array} \right.$	$A = -4 \sin 2\pi hx \cos 2\pi ky \sin 2\pi lz$ $B = 0$ $A = B = 0$ if $h = 0$	$F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(\bar{h}kl) = -F(h\bar{k}\bar{l}) = -F(hk\bar{l})$

$h = 2n + 1$  Remark: diffuse rods (not necessarily  $\eta = k$ )  
 $A = B = 0$  if  $l = 0$

In the following the formulae for simple values of  $\eta$  only are given

$\left\{ \begin{array}{l} h = 2n + 1 \\ \eta = k \\ l = 2n \end{array} \right.$	$A = -2S_1 \sin 2\pi(hx + ky) \sin 2\pi lz$ $B = -2S_1' (-1)^{\frac{1}{2}(h-1)+k} \sin 2\pi(hx - ky) \sin 2\pi lz$ $A = B = 0$ if $l = 0$	$ F(hkl)  =  F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})  =  F(hk\bar{l}) $ $\alpha(hkl) = \alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \alpha(hk\bar{l}) + \pi = \alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) + \pi$
---	---	---

$$S_1 = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} (-1)^{\beta_{2n}}; S_1' = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} (-1)^{\beta_{2n-1}}$$

$$\text{If } S_1 = S_1': |F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = |F(hk\bar{l})| \\ \text{If } S_1 = S_1' \text{ and } \frac{1}{2}(h-1) + k = 2n: \alpha(hkl) = \frac{1}{2}\pi - \alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = 3\pi/2 - \alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \\ \frac{1}{2}(h-1) + k = 2n + 1: \alpha(hkl) = 3\pi/2 - \alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \frac{1}{2}\pi - \alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$$

$\left\{ \begin{array}{l} h = 2n + 1 \\ \eta = n + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}h + \eta = 2n + 1 \\ l = 2n \end{array} \right.$	$A = -2[S_2 \sin 2\pi(hx + \eta y) + S_2' \sin 2\pi(hx - \eta y)] \sin 2\pi lz$ $B = 0$ $A = B = 0$ if $l = 0$	$F(h\eta l) = F(\bar{h}\bar{\eta}\bar{l}) = -F(h\eta\bar{l}) \neq F(h\bar{\eta}l)$
---	--	--

$$S_2 = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} (-1)^{\beta_{2n+n}}; S_2' = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} (-1)^{\beta_{2n+1+n}}$$

If  $S_2 = S_2'$ :  $A = -4S_2 \sin 2\pi hx \cos 2\pi \eta y \sin 2\pi lz$  Relations as above

$\left\{ \begin{array}{l} h = 2n + 1 \\ \eta = n + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}h + \eta = 2n \\ l = 2n + 1 \end{array} \right.$	$A = 2[S_2 \cos 2\pi(hx + \eta y) + S_2' \cos 2\pi(hx - \eta y)] \cos 2\pi lz$ $B = 0$ If $S_2 = S_2'$ : $A = 4S_2 \cos 2\pi hx \cos 2\pi \eta y \cos 2\pi lz$	$F(h\eta l) = F(\bar{h}\bar{\eta}\bar{l}) = F(h\eta\bar{l}) \neq F(h\bar{\eta}l)$ Relations as above
---	--	---

$\left\{ \begin{array}{l} h = 2n + 1 \\ \eta = n + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}h + \eta = 2n \\ l = 2n \end{array} \right.$	$A = 2[-S_2 \sin 2\pi(hx + \eta y) + S_2' \sin 2\pi(hx - \eta y)] \sin 2\pi lz$ $B = 0$ $A = B = 0$ if $l = 0$ If $S_2 = S_2'$ : $A = -4S_2 \cos 2\pi hx \sin 2\pi \eta y \sin 2\pi lz$	$F(h\eta l) = F(\bar{h}\bar{\eta}\bar{l}) = -F(h\eta\bar{l}) \neq F(h\bar{\eta}l)$ Relations as above
---	--	--

$\left\{ \begin{array}{l} h = 2n + 1 \\ \eta = n + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}h + \eta = 2n + 1 \\ l = 2n + 1 \end{array} \right.$	$A = 2[S_2 \cos 2\pi(hx + \eta y) - S_2' \cos 2\pi(hx - \eta y)] \cos 2\pi lz$ $B = 0$ If $S_2 = S_2'$ : $A = -4 \sin 2\pi hx \sin 2\pi \eta y \cos 2\pi lz$	$F(h\eta l) = F(\bar{h}\bar{\eta}\bar{l}) = F(h\eta\bar{l}) \neq F(h\bar{\eta}l)$ Relations as above
---	--	---

\* Die Tabellen 2 und 3 wurden vollkommen analog den Tabellen 4,3 bzw. 4,7 der *International Tables for X-ray Crystallography* (1952) zusammengestellt und angeordnet. Ihr Text wurde darum in englischer Sprache angegeben.

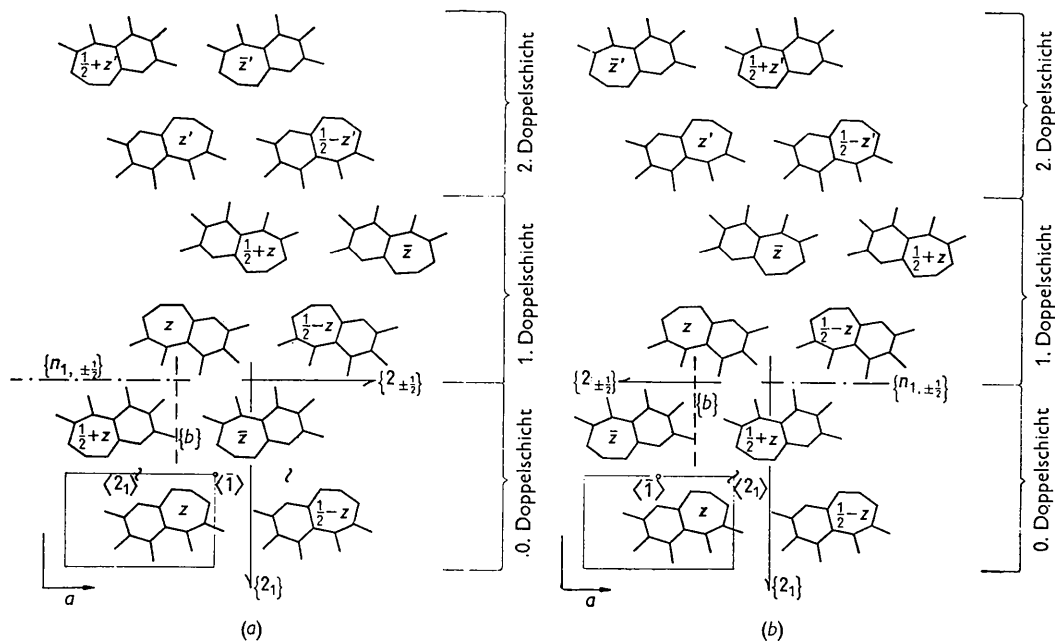


Fig. 6. Projektion der Purpurogallin-Struktur auf die  $ab$ -Ebene nach Dunitz. Die beiden möglichen Lagen der  $A$ - und  $\sigma$ -Elemente sind in (a) und (b) wiedergegeben.

Symmetriezentrum gewählt. Wie die in Tabelle 3 angegebenen Beziehungen zwischen Strukturparametern zeigen, besteht für die Intensitäten scharfer Reflexe orthorhombische Symmetrie. Auch für die Intensitäten auf diffusen Stäben bei  $\eta = k$  folgt orthorhombische Symmetrie, wenn  $S_1 = S'_1$ , d.h., wenn die Aufeinanderfolge der Schichten statistischen Charakter besitzt. Selbst unter dieser Voraussetzung, wenn also auch  $S_2 = S'_2$ , genügen jedoch die Intensitäten für halbzahlige Werte von  $\eta$  nicht den Bedingungen orthorhombischer Symmetrie; denn aus  $\frac{1}{2}h + \eta = 2n$  folgt  $\frac{1}{2}h + \bar{\eta} = 2n + 1$  und umgekehrt, so dass jeweils andere Formeln anzuwenden sind.

Diese erstaunliche Folgerung aus den in Tabelle 3 angeführten Formeln erklärt sich auf folgende Weise:

Es gilt (wie für die diffusen Reflexe mit  $\eta = k$ ) für die Absolutbeträge

$$F_{\text{ger.}}(h, \eta, l)$$

und

$$F_{\text{unger.}}(h, \eta, l)$$

der Beiträge der geradzahigen bzw. ungeradzahigen Schichten:

$$|F_{\text{ger.}}(h, \eta, l)| = |F_{\text{unger.}}(h, \bar{\eta}, l)|.$$

Diese Beiträge sind jedoch reell, so dass die eine der beiden Intensitäten  $I(h, \eta, l)$  und  $I(h, \bar{\eta}, l)$  gleich dem Quadrat der Summe dieser Beträge, die andere gleich dem Quadrat der Differenz dieser Beträge ist.

So ergibt sich auch der von Dunitz beobachtete 'breakdown of orthorhombic symmetry' zwangsläufig aus dem vorliegenden Raumgruppoid.

Wir haben also eindeutig das Raumgruppoid bestimmt, das genau die beobachteten Auswahlregeln und Symmetrien der Intensitäten liefert.

Allerdings ist die Lage der Schichtsymmetrieelemente in bezug auf die von Dunitz gefundene Projektion der Struktur damit noch nicht eindeutig festgelegt. Da in dieser Projektion sowohl  $\langle \bar{1} \rangle$  als auch  $\langle 2_1 \rangle$  als Symmetriezentrum erscheinen, lässt sich zwischen den beiden in Fig. 6(a) und (b) gezeigten Möglichkeiten nur mithilfe einer eingehenden Intensitätsdiskussion, d.h. nach einer vollständigen Strukturbestimmung, unterscheiden.

Die hier wiedergegebene ausführliche Ableitung des Raumgruppoids aus der Verteilung von scharfen Punkten und diffusen Stäben, aus den beobachteten Auslöschungen und aus der Symmetrie der Reflexintensitäten war notwendig, weil es bisher keine durchgearbeitete Raumgruppoid-Theorie und keine auf einer solchen fussenden Tabellen gibt. Die theoretische Erfassung aller möglichen Raumgruppoiden würde die Durchführung von Strukturanalysen von OD-Strukturen wesentlich erleichtern. Die Durchführung dieses Programms soll demnächst in Angriff genommen werden.

Mrs D. M. Hodgkin-Crowfoot möchte ich für die Überlassung von Filmen und Kristallen, insbesondere aber dafür danken, dass sie mich auf dieses Problem aufmerksam machte. Meinem Mitarbeiter, Herrn H. J. Grote danke ich für seine Hilfe bei der Anfertigung der Röntgenaufnahmen.

#### Literatur

- BRANDT, H. (1926). *Math. Ann.* **96**, 360.  
DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 593.

DUNITZ, J. D. (1952). *Nature, Lond.* **169**, 1087.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1952),  
 vol. 1. Birmingham: Kynoch Press.

SPEISER, A. (1937). *Die Theorie der Gruppen von endlicher  
 Ordnung*, 3. Auflage. Berlin: Springer.  
 TAYLOR, C. A. (1952). *Nature, Lond.* **169**, 1087.

*Acta Cryst.* (1957). **10**, 277

## The Structure of Muscarine

BY F. JELLINEK

*Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht, Netherlands*

(Received 24 December 1956)

The structure of the alkaloid muscarine has been determined by X-ray analysis of the iodide and confirmed by chemical degradation. Muscarine iodide is orthorhombic with  $a = 6.81 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.75 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.40 \text{ \AA}$ ; space group  $P2_12_12_1$ ; 4 molecules of  $C_9H_{20}O_2NI$  per unit cell. Atomic parameters were determined by heavy-atom techniques and refined by two-dimensional difference syntheses. Muscarine iodide is found to be trimethyl-(2-methyl-3-hydroxy-tetrahydrofuryl-5-) methyl ammonium iodide. A hydrogen bond of  $3.57 \text{ \AA}$  is found between iodine and the hydroxyl oxygen. The tetrahydrofuran ring is not planar.

### 1. Introduction

Muscarine, a poisonous substance isolated from the fly agaric, has been the subject of numerous investigations for over a century (for a survey see Kögl, Duisberg & Erxleben (1931), Balenović, Cerar, Gašpert & Galijan (1955), Schouten (1956)). It was found that muscarine is a saturated quarternary ammonium base of probable molecular formula  $C_9H_{20}O_2N^+OH^-$ , containing one free hydroxyl group. A definite elucidation of the structure, however, was not achieved (Eugster & Waser, 1954; Kuehl, Lebel & Richter, 1955; Schouten, 1956).

Some years ago Kögl and coworkers started a new investigation of the muscarine problem. Relatively large quantities of the alkaloid could be isolated by chromatographic methods (Kögl, Salemink, Schouten & Jellinek, 1957). Towards the end of 1955 X-ray analysis was included in the investigation methods. The combination of chemical and diffraction methods proved to be fruitful: (1) Some degradation products of muscarine could be identified by powder photographs (for details see Kögl *et al.*, 1957). (2) Single-crystal methods led to the derivation of the muscarine structure.

Muscarine tetrachloroaurate was found to be triclinic

$$\begin{aligned} (a = 7.83 \text{ \AA}, \quad b = 8.98 \text{ \AA}, \quad c = 12.01 \text{ \AA}; \\ \alpha = 92.2^\circ, \quad \beta = 101.5^\circ, \quad \gamma = 91.9^\circ) \end{aligned}$$

with two molecules in the unit cell. As muscarine is optically active the space group must be  $P1$  and the two molecules in the cell must be crystallographically independent. No attempt was made to continue the investigation of this compound. The X-ray analysis

of muscarine iodide, however, was successful. It was found that muscarine iodide is the quarternary trimethyl-ammonium salt of 2-methyl-3-hydroxy-5-(amino-methyl)-tetrahydrofuran; this formula could be confirmed by chemical degradation (Kögl *et al.*, 1957).

At the same time as this structure was found, Eugster (1956) proposed two hypothetical formulas for muscarine which have some features in common with the formula found in our investigation.

### 2. Structure determination of muscarine iodide

#### (a) Experiments

Muscarine iodide is orthorhombic with cell dimensions

$$a = 6.81 \text{ \AA}; \quad b = 11.75 \text{ \AA}; \quad c = 15.40 \text{ \AA}.$$

With four molecules of  $C_9H_{20}O_2NI$  per unit cell, the calculated density is  $1.62 \text{ g.cm.}^{-3}$ . From missing spectra the space group  $P2_12_12_1$  is derived.

The intensities of the reflexions  $hk0$ ,  $h0l$ ,  $0kl$ , and  $lkl$  were measured photometrically (Smits & Wiebenga, 1953) on integrated Weissenberg photographs (Wiebenga & Smits, 1950). The exposures were taken with  $Cu K\alpha$  radiation, using the multiple-film technique. After correction for Lorentz, polarization and absorption factors and for the  $\alpha_1$ - $\alpha_2$  splitting as a function of the glancing angle, relative  $|F_o|$  values were obtained.

#### (b) Derivation of the muscarine skeleton

The iodine parameters were determined from Patterson projections along the  $a$  and  $b$  axes. Although space