

*Acta Cryst.* (1972). B28, 3106

### An X-ray study of the crystal structure of the low-temperature form of DL- $\alpha$ -amino-n-butyric-acid.

By TOSHIO AKIMOTO and YOICHI IITAKA, Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan

(Received 19 June 1972)

The crystal-structure of the low-temperature form (*C* form) of DL- $\alpha$ -amino-n-butyric acid has been determined using *h0l* and *0kl* data obtained at  $-90^\circ\text{C}$ . The unit cell has a doubled *c* length and the space group of *I2/a* as opposed to the room temperature form (*A* form, space group *P2<sub>1</sub>/a*). The change in structure on going from the *A* to the form involved the shift of every second double layer by  $(a+b)/2$ , which gives enough space for the molecules to take the *trans* conformation about N-C $\alpha$ -C $\beta$ -C $\gamma$ .

Table 1. Crystal data

<i>C</i> form ( $-90^\circ\text{C}$ )	<i>A</i> form (Ichikawa & Iitaka, 1968)
$a = 9.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$	$a = 9.85 \pm 0.01 \text{ \AA}$
$b = 4.7 \pm 0.1$	$b = 4.77 \pm 0.005$
$c = 23.1 \pm 0.1$	$c = 11.94 \pm 0.01$
$\beta = 94.0 \pm 0.5^\circ$	$\beta = 101.0 \pm 0.2^\circ$
$Z = 8$	$Z = 4$
Space group <i>I2/a</i>	Space group <i>P2<sub>1</sub>/a</i>
Systematic absences	
<i>h0l</i> $h \neq 2n, l \neq 2n$	
<i>h1l</i> $h+l \neq 2n+1$	
<i>0kl</i> $k+l \neq 2n$	
No. of reflexion intensities measured	
<i>h0l</i> 114	
<i>0kl</i> 52	

Our determination of the crystal structure of the monoclinic form (*A* form) of DL- $\alpha$ -amino-n-butyric acid at room temperature indicated almost random distribution of the C $\gamma$  atom among the three positions corresponding to *trans*, *gauche* I and *gauche* II with respect to the amino nitrogen atom (Ichikawa & Iitaka, 1968). It was expected that some kind of ordering of the rotation of C $\gamma$  might occur at lower temperatures. Subsequent study by the method of differential thermal analysis indicated an exothermic peak at  $-72^\circ\text{C}$ . The X-ray diffraction photographs of *h0l*, *h1l* and *0kl* planes were then taken at  $-90^\circ\text{C}$  with a Nonius low temperature integrating Weissenberg camera. Table 1 shows the lattice constants and space group along with those of the room temperature form. Hereafter, we call the low-temperature crystalline form the *C* form.

It may be seen from Table 1 that on transformation to the *C* form, the length of the *c* axis is doubled and the space group becomes *I2/a*. As the crystal structure of the *A* form consists of layers of molecules stacked along the *c* axis with interlayer spacing *c*, the change in the structure on transformation may be explained by the shift of every second layer by  $(a+b)/2$ . This gives rise to a structure similar to that of DL-methionine or DL-norleucine (Mathieson, 1952, 1953).

The crystal structure of the *C* form was determined on the basis of the space group *I2/a* and refined by using *h0l* and *0kl* data. Two cycles of full-matrix least-squares calculation with individual isotropic temperature factors yielded an *R* value of 0.247, in which only the C $\gamma$  atom at the *trans* position (*trans* to the amino nitrogen atom) was taken into

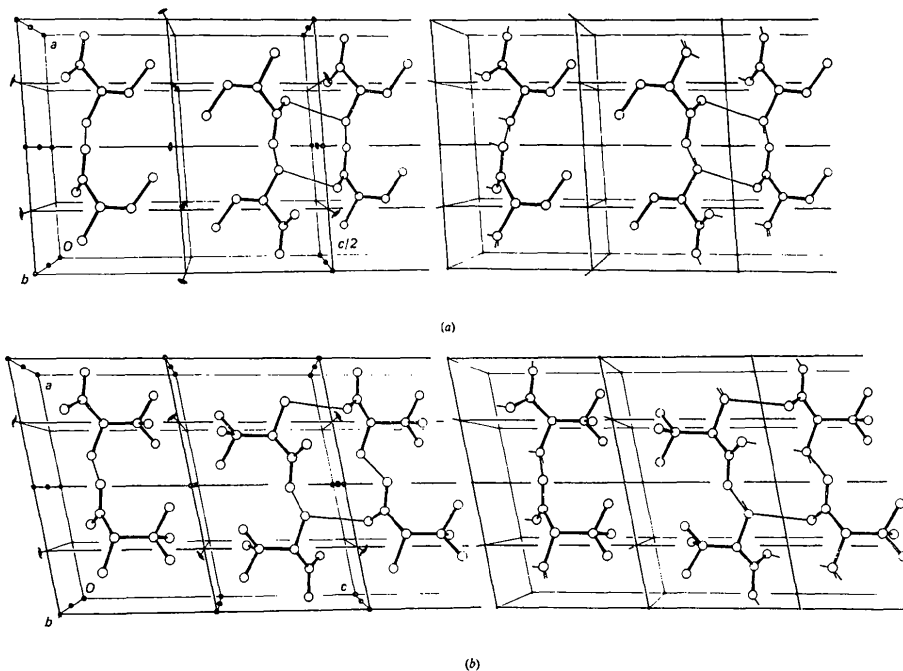


Fig. 1. Stereoscopic drawings of the crystal structure viewed along the *b* axis. (a) *C* form. (b) *A* form.

account. The atomic parameters are given in Table 2. The difference Fourier maps of  $b$  and  $a$  axis projections indicated that a small proportion of the  $C\gamma$  atom was still distributed in the *gauche* I (*trans* to  $H\alpha$ ) and *gauche* II (*trans* to the carboxyl group) positions. Persistence of the disordered structure even at  $-90^\circ\text{C}$  was also indicated by the presence of very diffuse  $h+k=2n+1$  reflexions which should be extinguished on changing to the structure of space group  $I2/a$ .

Table 2. Atomic parameters for the  $C$  form

	$x$	$y$	$z$	$B$
O(1)	0.49	0.45	0.080	1.93
O(2)	0.30	0.20	0.048	1.26
N	0.11	0.60	0.067	0.10
C(1)	0.36	0.41	0.069	2.25
C(2)	0.25	0.57	0.102	0.12
C(3)	0.24	0.51	0.155	1.20
C(4)	0.37	0.55	0.198	4.20

$C(2) = C\alpha$ ,  $C(3) = C\beta$ ,  $C(4) = C\gamma$

A stereoscopic view of the structure of the  $C$  form is shown in Fig. 1, along with one of the  $A$  form. The figures were drawn by the *ORTEP* program by Johnson (1965). It may be seen that while the structure of the hydrogen-bonded double layer remains almost the same in both forms, the stackings of the double layers are different. In the  $A$  form, the distance between the nearest  $C\gamma$  atoms facing each other across the gap between the double layers would be as close as about  $2.8 \text{ \AA}$ , if all the  $C\gamma$  atoms were fixed at the *trans* position. In the  $C$  form, on the other hand, they are separated by more than  $3.4 \text{ \AA}$  even if all of them adopt the *trans* conformation. Hence, the  $C$  form structure is quite favourable for the *trans* conformation of the  $C\gamma$  atoms.

#### References

- ICHIKAWA, T. & IITAKA, Y. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1488.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.  
 MATHIESON, A. McL. (1952). *Acta Cryst.* 5, 332.  
 MATHIESON, A. McL. (1953). *Acta Cryst.* 6, 399.

*Acta Cryst.* (1972). B28, 3107

### Vierlingsbildung und Symmetrie des Lithiumchlorid-Monohydrats $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . VON HANS JACOBI, *Mineralogisch-Kristallographisches Institut der T.U. Clausthal, Deutschland*

(Eingegangen am 17. Januar 1972 und wiedereingereicht am 19. Juni 1972)

Contrary to existing data,  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  is orthorhombic with  $a=c=2 \times 3,84$ ,  $b=3,87 \text{ \AA}$ , with space group  $Cmcm$  or one of the corresponding sub-groups.

Die unterschiedlichen Angaben in der Literatur über die Symmetrie und die Abmessungen der Elementarzelle des  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  beruhen vorwiegend auf Röntgenpulverdiagrammen (Ott, 1926; Rotter, 1951; Kessis, 1965; Weiss, Hensel & Kühr, 1969). Einkristalluntersuchungen lagen bisher nur vor von Hendricks (1928), auf dessen Ergebnisse sich auch Datt, Rannev, Ozerov & Kuznets (1971) bei der Auswertung ihrer Neutronenbeugungsdiagramme an einem 'Einkristall in Form einer viereckigen Bipyramide' stützen. Nach den genannten Autoren kristallisiert das  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  im tetragonalen System mit nahezu kubischen Gitterkonstanten. Nun macht aber bereits Hendricks folgenden Hinweis: 'as a rule the crystals were twinned in a complicated manner. The few single crystals obtained were apparently tetragonal showing development of (001), (111), (11T)'. Nach eigenen Untersuchungen an sehr zahlreichen Kristallen aus verschiedenen Ansätzen, auf die die Beschreibungen von Ott und Datt und vor allem auch die Beschreibung der vermeintlichen Einzelindividuen von Hendricks zutreffen, handelt es sich hier keineswegs um Einzelindividuen sondern ausnahmslos um Vierlinge, die eine tetragonale Bipyramide mit oder ohne Basisflächen vortäuschen. Bei frisch aus wässriger Lösung gezüchteten Kristallen sind die Vierlingsgrenzen unter einem schwach vergrößernden Stereomikroskop bei gekreuzten Polarisatoren mühelos erkennbar.

Aus dem Vierlingsverband abgetrennte Einzelindividuen wurden mit Präzessionsaufnahmen untersucht. Hierbei konnte die eindeutige Orientierung der Kristalle zum Primärstrahl nur polarisationsoptisch im konoskopischen Strahlengang erfolgen. Im Einzelnen wurden folgende

Ergebnisse erhalten:  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist optisch zweiachsig positiv [ $2 V_\gamma$ , ca.  $60^\circ$ ,  $AE \parallel (001)$ ], rhombisch-pseudotetragonal mit  $a_0=c_0=2 \times 3,84 \text{ \AA}$  und  $b_0=2 \times 3,87 \text{ \AA}$  (jeweils  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ ),  $Z=8$ . Diese Zellabmessungen stimmen numerisch mit den von Weiss und Mitarbeitern verfeinerten Werten von Kessis überein. Die gefundenen Auslöschungen sind für  $Cmcm$  (oder deren Untergruppen) charakteristisch. Zwillingflächen sind (101) und (10T).

Einzelindividuen wurden trotz zahlreicher Versuche unter Variation der Züchtungsbedingungen nie erhalten. Bei der mechanischen Trennung der Vierlinge erweist sich die gute Spaltbarkeit nach (100) als störend: während Vierlinge scharfe Röntgenreflexe liefern, ergeben abgetrennte Einzelindividuen vor allem bei der Intensitätsmessung am Zählrohrgoniometer so stark verbreiterte Linienprofile, dass die bei dieser Verbindung – im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung des  $[\text{Li}(\text{OH}_2)_3]\text{ZnCl}_3$  (Jacobi, 1969) – besonders interessierende Bestimmung der Protonenlagen aussichtslos erschien. Bemerkenswert ist, dass Versuche zur 'Ausheilung' häufig zu erneuter Vierlingsbildung führten.

#### Literatur

- DATT, I. D., RANNEV, N. V., OZEROV, R. P. & KUZNETS, V. M. (1971). *Sov. Phys. Crystallogr.* 16, 538.  
 HENDRICKS, S. B. (1928). *Z. Kristallogr.* 66, 297.  
 JACOBI, H. (1969). *Naturwiss.* 56, 368.  
 KESSIS, J. J. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 32, 48.  
 OTT, H. (1926). *Z. Kristallogr.* 63, 231.  
 ROTTER, R. (1951). *Vestn. Geol. Úst. Čsl.* 26, 213.  
 WEISS, E., HENSEL, H. & KÜHR, H. (1969). *Chem. Ber.* 102, 632.