

Die Kristall- und Molekülstruktur von (*R,S*)-*cis,trans*-Abscisinsäure: 5-(1-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-4-oxo-2-cyclohexen-1-yl)-3-methyl-2,4-pentadiensäure

VON H. W. SCHMALLE, K. H. KLASKA UND O. JARCHOW

*Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, D-2 Hamburg 13,
Grindelallee 48, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 1. Juli 1976; angenommen am 12. Januar 1977)

The phytohormone abscisic acid (ABA), in the (*R,S*)-*cis,trans* conformation, chemical formula $C_{15}H_{20}O_4$, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 6.347(3)$, $b = 33.555(8)$, $c = 7.615(3)$ Å, $\beta = 118.29(3)^\circ$, $Z = 4$, $D_x = 1.229$ g cm $^{-3}$. The racemate melts at 143–155°C. The structure of ABA has been determined by X-ray structure analysis with a multisolution method. A least-squares anisotropic full-matrix refinement led to a final $R = 0.052$, based on 1532 reflexions measured on an automatic diffractometer. The conformation of the molecule is characterized by two planes which are almost perpendicular to each other: C(2'), C(3'), C(4'), C(5') of the cyclohexenone ring and C(1), C(2), C(3), C(4) of the diene-carboxylic acid chain. Pairs of hydrogen bonds of the type O—H...O, and 2.65 Å in length, join molecules together across centres of symmetry.

Einführung

Das Pflanzenhormon Abscisinsäure (ABA) gehört zu den monocyclischen Sesquiterpenen. Als aktivster Antagonist (Milborrow, 1967) der Gibberelline, Cytokinine und IES (Karle, Britts & Gum, 1964) löst es den herbstlichen Laub- und Fruchtfall aus und bereitet die Knospen der Pflanzen auf die Winterruhe vor. Als Cytokinin-Antagonist greift ABA hemmend in die DNA-Synthese ein; dadurch unterdrückt es die Bereitstellung vieler Enzyme und verhindert z.B. die Stärkehydrolyse zu Beginn der Samenkeimung.

McWha, Philipson, Hillman & Wilkins (1973) beschreiben 22 ABA-Analoga, von denen zehn eine stärkere testspezifische Wirkung als ABA zeigen. In seinem Übersichtsbericht *Recent Advances in Abscisic Acid Research* zeigt Dörffling (1972), dass bis 1970 mehr als 500 Veröffentlichungen über ABA vorliegen. Aufgrund seiner bedeutenden biologischen Relevanz dürfte die Anzahl bis heute auf über 1000 angewachsen sein. In einer der jüngsten Arbeiten (Swaminathan, Vijayalakshmi & Srinivasan, 1976) wird die Kristall- und Molekülstruktur von (*R,S*)-*trans,trans*-ABA (II) beschrieben. II kommt in der Natur wesentlich seltener vor und besitzt eine viel geringere biologische Aktivität als (*R,S*)-*cis,trans*-ABA (I). Die Ergebnisse der

Röntgenstrukturanalysen von I und II sollen in dieser Arbeit miteinander verglichen werden. Sie ergänzen die Ergebnisse spektroskopischer Arbeiten und liefern weitere stereochemische Einzelheiten, die für den Zusammenhang zwischen biologischer Aktivität und Konformation von besonderer Bedeutung sind.

Experimentelles

Das von der Fluka-Chemie (Schweiz) bezogene Material von ABA [50% (*R,S*)-*cis,trans*; 50% (*R,S*)-*trans,trans*] wurde umkristallisiert, um Einkristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung zu gewinnen. Als Lösungsmittel wurden die in der Dünnschichtchromatographie gebräuchlichen Laufmittel verwendet. Alle Versuche wurden im Kühlschrank bei Temperaturen bis -18°C durchgeführt. Das schlechte Kristallisationsvermögen des Racemats zeigte sich in der Vielzahl der vergeblich verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische. Aus Methanol gezogene Kristalle bestanden z.B. aus 5–10 μm dünnen Blättchen mit annähernd hexagonaler Symmetrie, die aber für die Einkristalluntersuchung ungeeignet waren. Ein Versuch mit Benzol, Chloroform und Essigsäure im Verhältnis 100:100:1 zeigte dendritisch gewachsene kristalline Bereiche. Ein weiteres Umkristallisieren mit Äthylacetat ergab an den Dendritenenden hellgelbe, an den Kanten gerundete Einkristalle, von denen nur ein Exemplar ein ausreichendes Volumen besaß (0,38 × 0,22 × 0,10 mm). Das Kristallisat, das den zur Beugung verwendeten Kristall lieferte, wurde pulverisiert und mittels Guinieraufnahme mit der Ausgangssubstanz verglichen. Es liessen sich keine Unterschiede in den Inten-

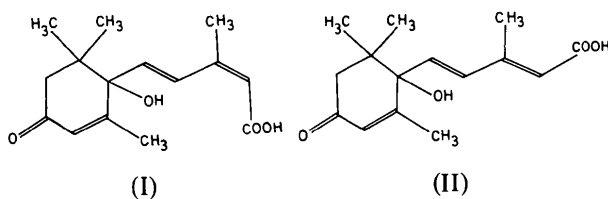


Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

| | |
|-------------------------------------|--|
| $a = 6,347 (3) \text{ \AA}$ | $Z = 4 (\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4)$ |
| $b = 33,555 (8)$ | $V = 1428,2 \text{ \AA}^3$ |
| $c = 7,615 (3)$ | $D_x = 1,229 \text{ g cm}^{-3}$ |
| $\beta = 118,29 (3)^\circ$ | $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 7,32 \text{ cm}^{-1}$ |
| Molekulargewicht $M_r = 264,3$ | |
| Gesamtelektronenzahl $F(000) = 568$ | |

sitäten und der Anordnung der Linien feststellen, so dass sich die Zusammensetzung der Kristalle durch die unterschiedlichsten Kristallisationsversuche nicht verändert hat.

Aus Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen eines nach [100] orientierten Kristalls wurden angenäherte Gitterkonstanten sowie die Raumgruppe $P2_1/c$ bestimmt. Die für die Strukturbestimmung verwendeten Intensitäten wurden mit Hilfe eines automatischen Einkristalldiffraktometers (AED, Siemens) nach dem Fünfwert-Messverfahren gewonnen (Cu $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Tabelle 1 zeigt die kristallographischen Daten der AED-Messung mit den geschätzten Fehlern in Klammern.

Die Intensitätskorrekturen und Datenreduktion erfolgten mit dem Programm *NAWAR* (Eck, 1970). Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden. Der auf 0,562 begrenzte Messbereich für $\sin \theta/\lambda$ ergab 2092 reduzierte symmetrieunabhängige Reflexdaten, von denen 1532 dem Signifikanzkriterium genügten: $I > 3,0\sigma(I)$; σ ist die jeweilige Poissonverteilte Standardabweichung.

Strukturbestimmung und -verfeinerung

Mit dem Programm *MULTAN* (Version 1974) von Declercq, Germain, Main & Wolfson (1973) wurden alle 2092 gemessenen Intensitäten in normalisierte Strukturamplituden $|E_H|$ überführt, von denen 400 mit $|E_H| > 1,25$ zur direkten Strukturbestimmung verwandt wurden. Aus vier angebotenen Lösungsvorschlägen wurde mit Hilfe der als 'figures of merit' (Germain, Main & Woolfson, 1971) bekannten Entscheidungskriterien von *MULTAN* der richtige Vorschlag bestimmt, eine Elektronendichteverteilung mit den normalisierten Strukturamplituden als Fourierkoeffizienten gerechnet und eine Abstands- und Winkelrechnung für die 22 höchsten Maxima durchgeführt, von denen sich 19 eindeutig als chemisch sinnvoll identifizieren liessen.

Die anschliessende Strukturverfeinerung aller 19

Kohlenstoff- und Sauerstofflagen von ABA wurde nach dem Gauss'schen Ausgleichsverfahren mit Hilfe des Programms *ORXFLS* von Busing (1971) unter Verwendung der Atomstreurollen für C-, O- und H-Atome aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) durchgeführt. Für die Gewichte wurde $w = 1/\sigma^2$ gewählt. Unter Einbeziehung aller 1532 signifikant vermessenen Strukturamplituden konvergierte die Rechnung nach vier Verfeinerungszyklen bei $R_1 = 0,186$; $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$. Der relativ hohe R_1 -Faktor beruht im wesentlichen auf stark anisotropen Wärmebewegungen, wie die anschliessende Verfeinerung der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren bestätigte, die den R_1 -Wert auf 0,098 senkte, ohne die Atomlagen wesentlich zu ändern.

Eine Differenz-Fouriersynthese, durchgeführt mit allen beobachteten Daten, zeigte 20 Wasserstofflagen, von denen einige der Methylwasserstofflagen allerdings schlecht aufgelöst waren. Die 20 H-Atomlagen wurden mit einer Reflexauswahl $\theta \leq 30^\circ$ und isotropen Temperaturfaktoren $B_i = 3,0 \text{ \AA}^2$ in weiteren fünf Zyklen verfeinert, wobei für die Verschiebungsparameter der H-Lagen eine Dämpfung eingeführt wurde. Für die abschliessende Verfeinerung in sechs weiteren Zyklen wurden alle 1532 signifikant vermessenen Reflexe herangezogen, alle Positionsparameter freigegeben und für die O- und C-Atome anisotrope, für die H-Atome isotrope Temperaturfaktoren verwandt, wobei die Temperaturfaktoren der H-Lagen nur in den letzten drei Zyklen mitverfeinert wurden. Bei $R_1 = 0,052$ für

Tabelle 2. *Positionsparameter ($\times 10^4$) der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome von (R,S)-cis,trans-Abcisinsäure mit ihren in Klammern gesetzten Standardabweichungen*

| | x | y | z |
|-------|-----------|----------|-----------|
| O(1) | 1922 (5) | 5207 (1) | 9153 (4) |
| O(2) | 9870 (5) | 4639 (1) | 8397 (4) |
| O(3) | 7019 (6) | 3537 (1) | 4401 (5) |
| O(4) | 9220 (7) | 3254 (1) | -1585 (4) |
| C(1) | 1291 (7) | 4862 (1) | 8231 (5) |
| C(2) | 2548 (7) | 4780 (1) | 7078 (6) |
| C(3) | 2295 (6) | 4468 (1) | 5881 (5) |
| C(4) | 521 (8) | 4154 (1) | 5370 (5) |
| C(5) | 246 (8) | 3860 (1) | 4105 (5) |
| C(6) | 3921 (13) | 4453 (2) | 4960 (11) |
| C(7) | 4726 (14) | 3970 (2) | 1008 (11) |
| C(8) | 7291 (12) | 2817 (1) | 2539 (9) |
| C(9) | 1361 (13) | 3002 (2) | 5315 (8) |
| C(1') | 8360 (6) | 3543 (1) | 3325 (4) |
| C(2') | 6616 (7) | 3684 (1) | 1224 (5) |
| C(3') | 7023 (9) | 3593 (1) | -312 (6) |
| C(4') | 8845 (8) | 3324 (1) | -162 (5) |
| C(5') | 403 (12) | 3131 (2) | 1800 (8) |
| C(6') | 9363 (7) | 3125 (1) | 3271 (5) |

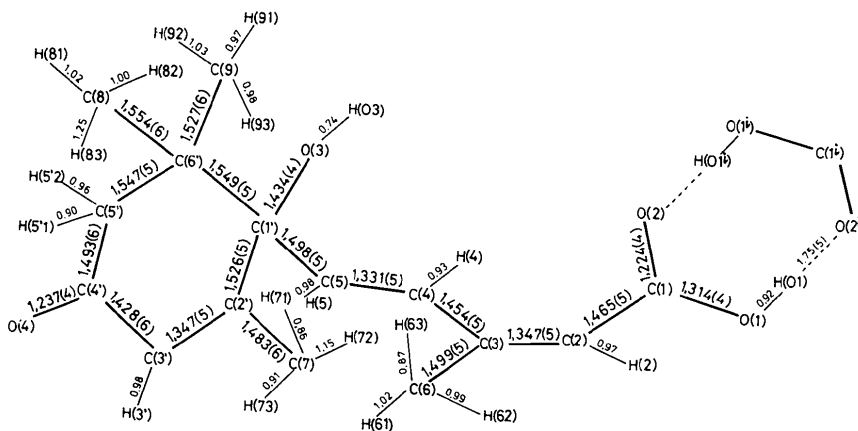
DIE STRUKTUR VON *(R,S)*-cis,trans-ABSCISINSÄURE

Fig. 1. Beobachtete Bindungslängen in *(R,S)*-cis,trans-ABA. Die Fehler der H-Atomabstände liegen im Bereich um 0,04 bis 0,05 Å.

den letzten Zyklus waren die Parameteränderungen kleiner als ein Drittel der Parameterfehler. Das Ergebnis der Verfeinerung zeigt die Tabelle 2.*

* Die Liste der Strukturparameter, die Ortsparameter und isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome sowie die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der C- und O-Atome sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32442: 12 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

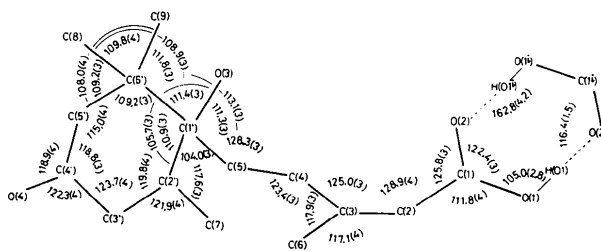


Fig. 2. Beobachtete Bindungswinkel in *(R,S)*-cis,trans-ABA mit den geschätzten Fehlern in Klammern.

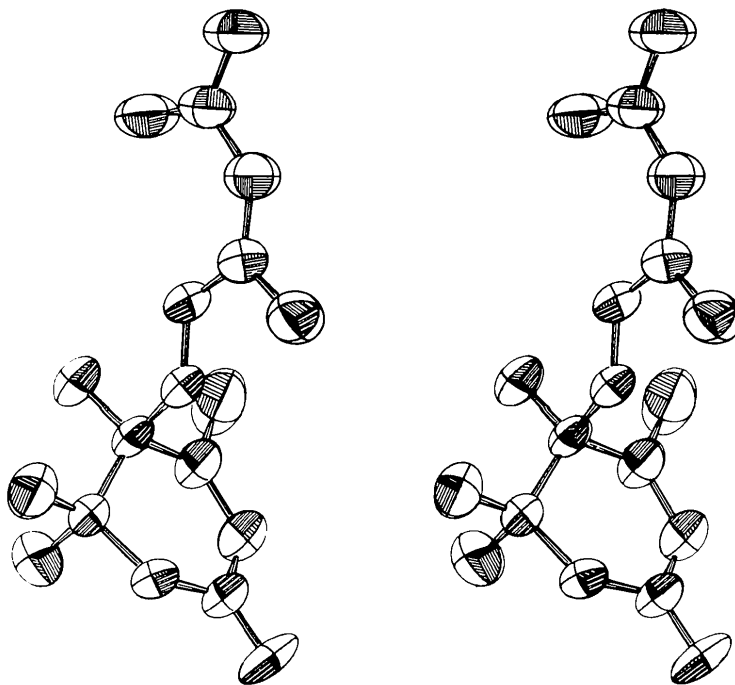


Fig. 3. ORTEP-Stereozzeichnung (Johnson, 1965) von *(R,S)*-cis,trans-ABA.

Die Molekülstruktur

Fig. 1 und 2 zeigen das Molekül in Projektion auf die Ebene (100) mit der Numerierung der Atome nach der chemischen Nomenklatur und mit den errechneten Bindungslängen und -winkeln. Die ORTEP-Stereozzeichnung (Johnson, 1965) der Fig. 3 zeigt die Schwingungsellipsoide der Schweratome entsprechend 65% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und vermittelt deutlich die Stellung der beiden Hauptebenen des Moleküls im Raum.

Das Molekül von ABA besteht aus dem Cyclohexenring C(1') bis C(6') und der Carbonsäurekette mit C(1) bis C(5). Unter Berücksichtigung des Hybridisierungszustandes der C- und O-Atome (Dewar & Schmeising, 1960), des Einflusses der π -Elektronensysteme und der damit verbundenen Konjugation und der Bindungsordnung sind die Bindungslängen nicht als ungewöhnlich zu bezeichnen. In der Annahme, dass mit Röntgenbeugungsmethoden gewonnene Bindungslängen organischer Moleküle nicht genauer als 0,01 Å sind, auch wenn die der Datenstatistik zugrundeliegenden Standardabweichungen mit 0,005 Å (Mittelwert bei ABA) und weniger angegeben werden, liegen die für (*R,S*)-*cis,trans*-ABA gefundenen Bindungslängen und -winkel in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren, chemisch ähnlichen Verbindungen (Bart & MacGillavry, 1968*a,b*; Schenk, 1971; Gilardi, Karle, Karle & Sperling, 1971; Hamanaka, Mitsui, Ashida & Kakudo, 1972; Koch, 1972; Stam, 1972; Oberhänsli, Wagner & Isler, 1974; Thackeray & Gafner, 1975). In bester Übereinstimmung sind naturgemäß die Bindungslängen und -winkel von (*R,S*)-*cis,trans*-ABA (I) und (*R,S*)-*trans,trans*-ABA (II) (Swaminathan *et al.*, 1976). Um die auffälligen Unterschiede beider Konformerer darzustellen (Fig. 4 und 5), sind neben Torsionswinkel- und Ebenenberechnungen die Projektionen auf die Ebenen der vier Sauerstoffatome mit Hilfe des Programms *SHELX* (Sheldrick, 1972) gezeichnet worden.

Vergleich zwischen (*R,S*)-*cis,trans*- und (*R,S*)-*trans,trans*-Abscisinsäure (Isomere I und II)

In Tabelle 3 sind die Abweichungen einiger Atome von den 'besten' Ebenen A_I und A_{II} der Cyclohexenringe sowie B_I und B_{II} der Carbonsäureketten der Isomeren I und II vergleichend dargestellt. Der Cyclohexenring ist in beiden Isomeren in seiner stabilsten Konformation, der Halbsesselform, ausgebildet (Barton, 1970). In I weicht das Atom C(1') mit 0,2 Å signifikant von der Ebene A_I ab, während es in II der Ebene A_{II} zuzurechnen ist.

Die Berechnungen der 'besten' Ebenen B_I und B_{II} der Carbonsäureketten verdeutlichen die verhältnismässig

starken Abweichungen einiger Kettenatome von II [C(3), C(4), C(5) und C(6)] und zeigen zudem, dass in I sowohl O(3) als auch C(6) in der Ebene B_I liegen. Andererseits ragt Atom C(6') in I mit 0,77 Å stark aus der Ebene B_I heraus, während es in II mit 0,03 Å zur Ebene B_{II} zu zählen ist. C(1') als zentral gelegenes Atom kann im Modell I ebenfalls als zur Kettenebene gehörig betrachtet werden, die Abweichung von 0,19 Å

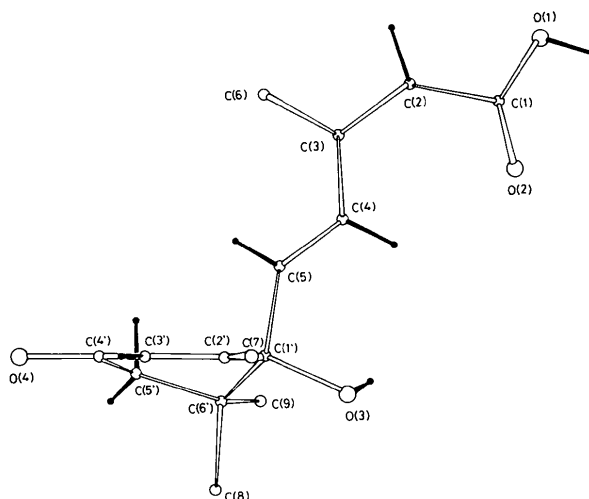


Fig. 4. (*S*)-Konfiguration des *cis,trans*-Isomeren von ABA mit Blick auf die Ebene der Sauerstoffatome O(1) bis O(4).

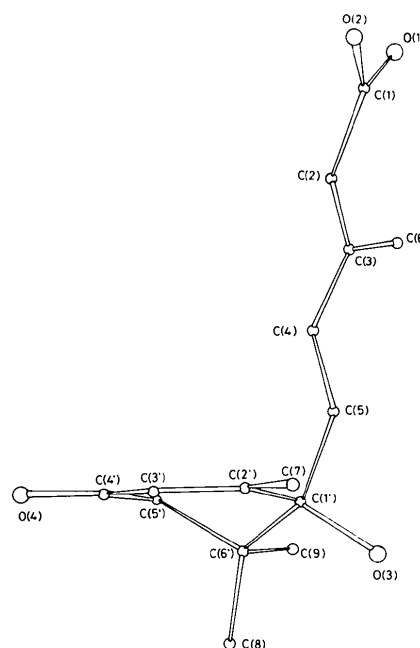


Fig. 5. (*S*)-Konfiguration des *trans,trans*-Isomeren von ABA (Swaminathan *et al.*, 1976) in gleicher Projektion wie in Fig. 4.

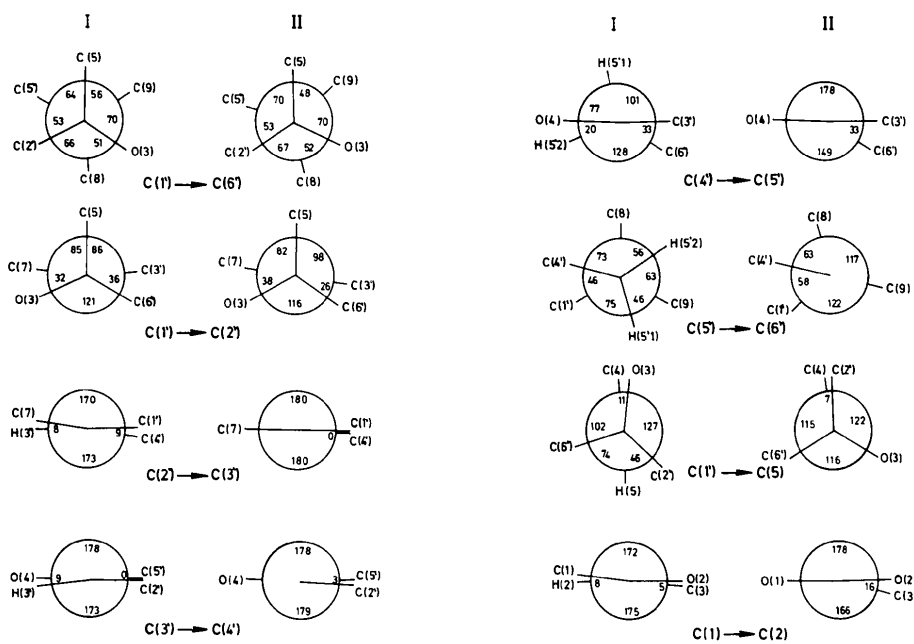


Fig. 6. Newman-Projektionen einiger Torsionswinkel von *(R,S)*-*cis,trans*-ABA (I) und *(R,S)*-*trans,trans*-ABA (II).

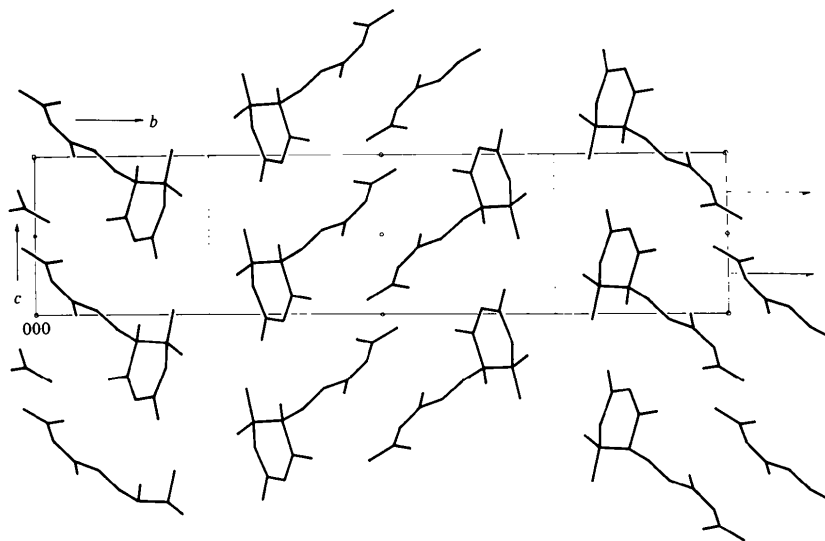


Fig. 7. Molekülpackung von *(R,S)*-*cis,trans*-ABA. Projektion der Struktur entlang der *a*-Achse.

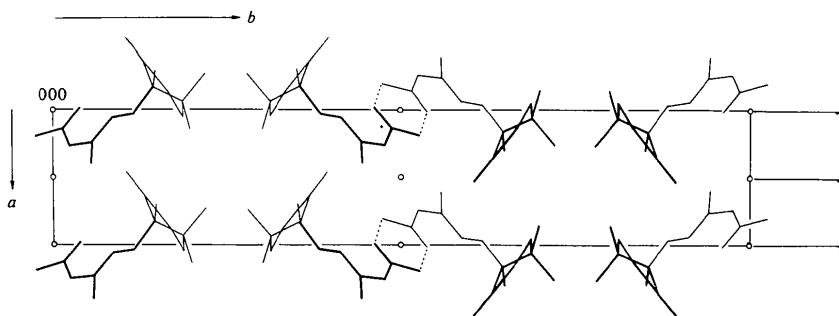


Fig. 8. Projektion der Struktur von *(R,S)*-*cis,trans*-ABA entlang der *c*-Achse.

hingegen ist deutlich (in II mit 0,81 Å sehr stark) und vergleichbar mit derjenigen von der Cyclohexenonebene in I um 0,20 Å. Lässt man diese Feinheiten ausser Betracht, so verteilen sich die Atome des Moleküls I von ABA auf zwei 'beste' Ebenen, die fast senkrecht zueinander stehen, wie es anschaulich

Tabelle 3. *Kleinste-Quadrate-Ebenen mit den entsprechenden Abständen der Atomschwerpunkte von den Ebene (Å)*

Die Ebenengleichungen genügen der Form $PX + QY + RZ = S$ in einem Å-normierten orthogonalen Bezugssystem, das folgendermassen definiert ist: $X \parallel a^*$, $Y \parallel b$, $Z \parallel c$. Die Werte der Atome, die die 'beste' Ebene bestimmen, sind mit * versehen. $\langle \Sigma \rangle$ ist die mittlere Abweichung der *-Atome von der Ebene. I = *cis,trans*-Isomeres, II = *trans,trans*-Isomeres von ABA.

Ebene

$$A_I \quad 0,6453X + 0,7610Y - 0,0668Z = 11,864, \langle \Sigma \rangle = 0,001 \text{ Å}$$

$$A_{II} \quad 0,5840X - 0,7618Y + 0,2806Z = 2,841, \langle \Sigma \rangle = 0,011 \text{ Å}$$

| | I | II |
|-------|---------|---------|
| O(3) | -0,384 | 0,894 |
| O(4) | 0,036 | 0,012 |
| C(1') | 0,197 | 0,063 |
| C(2') | -0,001* | 0,008* |
| C(3') | 0,001* | -0,015* |
| C(4') | -0,001* | 0,013* |
| C(5') | 0,001* | -0,006* |
| C(6') | -0,486 | 0,732 |

Ebene

$$B_I \quad 0,6704X - 0,5356Y + 0,5136Z = -3,041, \langle \Sigma \rangle = 0,014 \text{ Å}$$

$$B_{II} \quad -0,1460X + 0,5599Y + 0,8156Z = 3,881, \langle \Sigma \rangle = 0,006 \text{ Å}$$

| | I | II |
|-------|---------|---------|
| O(1) | -0,112 | 0,004* |
| O(2) | 0,161 | 0,004* |
| O(3) | -0,049 | -2,147 |
| C(1) | 0,008* | -0,011* |
| C(2) | -0,019* | 0,003* |
| C(3) | 0,018* | -0,262 |
| C(4) | -0,008* | -0,245 |
| C(5) | -0,035 | -0,760 |
| C(6) | 0,043 | -0,543 |
| C(6') | 0,766 | 0,033 |
| C(1') | -0,185 | -0,810 |

Tabelle 4. *Abstände und Winkel der möglichen H-Brücken im Molekülverband von (R,S)-cis,trans-ABA*

| Donor | Akzeptor | Abstände (Å) | | | Winkel (°) |
|--------------------------------|-------------------|--------------|----------|-----------|-------------|
| | | ij | jk | ik | |
| <i>i</i> | <i>j</i> <i>k</i> | | | | <i>ijk</i> |
| O(1)–H(O1)···O(2) ^a | | 0,92 (4) | 1,75 (5) | 2,653 (3) | 162,8 (4,2) |
| O(3)–H(O3)···O(4) ^b | | 0,74 (5) | 2,15 (3) | 2,856 (4) | 146,9 (3,4) |
| C(9)–H(91)···O(4) ^b | | 0,97 (4) | 2,47 (5) | 3,342 (5) | 147,7 (3,1) |
| Kroon <i>et al.</i> (1974) | | 0,89 | — | 2,772 | 162,5 |

Symmetriecode: (a) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (b) $x, y, 1 + z$.

auch aus Fig. 8 hervorgeht. Der Winkel zwischen den Normalen der Cyclohexenonebene und der Kettenenebene beträgt 90,5° in I und 106,4° in II.

Zu weiterem Konformationsvergleich sind die wichtigsten Newman-Projektionen von I und II in Fig. 6 abgebildet. Dabei wird nach Anwendung der Cahn, Ingold & Prelog'schen (1966) Sequenzregel deutlich, dass das Molekül von I in der (R)-, von II dagegen in der (S)-Konfiguration vorliegt [Newman-Projektion in Richtung des Liganden niedrigster Priorität: C(1')→C(5)]. Die Fehler der Torsionswinkel liegen im Bereich von 0,6 bis 1,2° (ohne beteiligte H-Atome), mit beteiligten H-Atomen zwischen 1,0 und 4,5°. Die Fig. 4 und 5 stellen die Molekülmodelle I und II beide in der (S)-Konfiguration vergleichend gegenüber.

Wasserstoffbrücken und Packungsprinzip

Es wurden alle intermolekularen Abstände bis 3,5 Å berechnet. Dabei fielen ein sehr kurzer und zwei etwas längere O···H-Abstände auf, die kleiner sind als die Summe der zugehörigen van-der-Waals-Radien. In der Tabelle 4 sind die Abstände und Winkel der Atomtripel, die an Wasserstoffbrücken beteiligt zu sein scheinen, aufgeführt.

Aufgrund der sehr kurzen O(1)···O(2)- und H(O1)···O(2)-Abstände muss eine starke Wasserstoffbrückenbindung angenommen werden, wodurch die Enantiomeren entgegengesetzter Konfiguration [eine (R)- und eine (S)-Form] über ein Symmetriezentrum zu Dimeren miteinander verbunden werden (Fig. 7 und 8).

Kroon, Kanters, Van Duijneveldt-Van de Rijdt, Van Duijneveldt & Vliegthart (1974) untersuchten 196 O–H···O Wasserstoffbrücken aus 45 Kristallstrukturen organischer Verbindungen. Sie fanden eine grosse Streuung der Abstände (und Winkel) des O–H···O Bindungstyps im Bereich von 2,60 bis 3,05 Å. Zum Vergleich sind die Mittelwerte aus der Arbeit von Kroon *et al.* (1974) in Tabelle 4 mit aufgeführt.

Abgesehen von der starken Brückenbindung O(1)···O(2) innerhalb einer dimeren Einheit, kann allenfalls das Carbonylatom O(4) als möglicher Akzeptor zweier wesentlich schwächerer intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen angesehen werden, die die dimeren Einheiten in Richtung *c* zu Molekülbändern verknüpfen würden.

Die Molekülpackung lässt sich anschaulich aus Fig. 7 entnehmen. Gleitspiegelebenen *c* unterteilen darin die Struktur in Schichteinheiten *a*, *b*/2, *c*. Innerhalb einer Schicht ist jede dimere Einheit von vier translativ gleichwertigen umgeben. Ausserdem gibt es vier plus vier weitere Nachbarn in den angrenzenden Schichten, so dass wegen der Schichtfolge *ABAB* in Richtung *b* eine hexagonal dichte Packung im Sinne Kitaigorodskys (1961) verwirklicht ist.

Wir danken Herrn Dr Adiwidjaja für die Vermessung des Kristalls am AED und den Mitarbeitern Frl. Cornelisen, Frau Mertig, Frau Metz, Frau Viertel und Herrn Vogel für ihre Unterstützung. Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität und den Mitarbeitern des Rechenzentrums am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) danken wir für die Durchführung der Rechnungen.

Literatur

- BART, J. C. J. & MACGILLAVRY, C. H. (1968*a*). *Acta Cryst.* **B24**, 1569–1587.
 BART, J. C. J. & MACGILLAVRY, C. H. (1968*b*). *Acta Cryst.* **B24**, 1587–1606.
 BARTON, D. H. R. (1970). *Science*, **169**, 539–544.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 CAHN, R. S., INGOLD, C. K. & PRELOG, V. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 413.
 DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 231–234.
 DEWAR, M. S. J. & SCHMEISING, H. N. (1960). *Tetrahedron*, **11**, 96–120.
 DÖRFFLING, K. (1972). *Hormonal Regulation in Plant Growth and Development*. Proc. Advanc. Study Int. Izmir, 1971, S. 281–295. Weinheim: Verlag Chemie.
 ECK, J. (1970). *NAWAR*, ein Auswerteprogramm für die Fünf-Wertmessung (unveröffentlicht). Univ. Hamburg.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.

- GILARDI, R., KARLE, I. L., KARLE, J. & SPERLING, W. (1971). *Nature, Lond.* **232**, 187–189.
 HAMANAKA, T., MITSUI, M., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 214–222.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Bd. III, S. 202. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KARLE, I. L., BRITTS, K. & GUM, P. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 496–499.
 KITAIGORODSKY, A. J. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
 KOCH, B. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1151–1159.
 KROON, J., KANTERS, J. A., VAN DUJNEVELDT-VAN DE RIJDT, J. G. C. M., VAN DUJNEVELDT, F. B. & Vliegenthart, J. A. (1974). *J. Mol. Struct.* **22**, 666–686.
 McWha, J. A., Philipson, J. J., Hillman, J. R. & Wilkins, M. B. (1973). *Planta*, **109**, 327–336.
 MILBORROW, B. V. (1967). *Planta*, **76**, 93–113.
 OBERHÄNSLI, W. E., WAGNER, H. P. & ISLER, O. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 161–166.
 SCHENK, H. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 667–672.
 SHELDRIK, G. M. (1972). *SHELX*, Programme für die Kristallstrukturbestimmung, 4. Aufl. (Version 1974). Cambridge, England.
 STAM, C. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2936–2945.
 SWAMINATHAN, P., VIJAYALAKSHMI, J. & SRINIVASAN, R. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2351–2354.
 THACKERAY, M. M. & GAFNER, G. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 335–338.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2224–2228

The Crystal Structure of 3-Deazacytidine

BY WENDY L. B. HUTCHEON AND MICHAEL N. G. JAMES

MRC Group in Protein Structure and Function, Department of Biochemistry, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada T6G 2H7

(Received 23 December 1976; accepted 14 January 1977)

$C_{10}H_{14}N_2O_5$, $M_r = 242.2$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 11.046(2)$, $b = 14.103(2)$, $c = 6.918(1)$ Å, $D_x = 1.51$, $D_c = 1.49$ g cm $^{-3}$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.4$ cm $^{-1}$. The structure was refined by full-matrix least squares to a final R of 0.035 [1660 reflexions with $I \geq 3\sigma(I)$; 1846 unique reflexions in the sphere $2\theta \leq 60^\circ$ with Mo $K\alpha$ radiation]. The torsion angle C(2)–N(1)–C(1')–O(1') is -112.2° (247.8°); the conformation around C(4')–C(5') is *gauche-trans*, and the pucker of the ribose ring is 2'-*endo*, 3'-*endo*.

Introduction

Cellular and viral metabolic processes can be inhibited by chemical modification of natural precursor

molecules such as the pyrimidines and purine ribonucleosides. Replacement of C(6) in uridine by N gives rise to an antileukaemic drug (Schwalbe, Saenger & Gassman, 1971). Analogues in which N(3) is replaced