

- [2] F. Lengfeld u. J. Stieglitz, *Amer. chem. J.* 16, 70 (1894).
 [3] A. Werner, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 26, 1565 (1893).
 [4] E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, *Angew. Chem.* 79, 663 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 649 (1967).
 [5] H. W. Roesky u. A. Hoff, *Chem. Ber.* 101, 162 (1968).

Hydridophosphintris(trifluorosphphin)kobalt(1)

Von J. M. Campbell und F. G. A. Stone^[*]

Übergangsmetall-Komplexe mit PH_3 als einzähnigem Liganden sind erst seit kurzem bekannt^[1,2]. Uns gelang nun die Synthese von $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$ (1), des ersten Hydridophosphinmetall- bzw. Phosphintrifluorosphphinmetall-Komplexes.

(1) ist eine hellgelbe, sublimierbare, bei Raumtemperatur feste Verbindung ($T_p = 25^\circ\text{C}$), die entsteht, wenn Gemische aus $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ ^[3] und PH_3 (Molverhältnis $\approx 1:2$) während ca. 1 Std. der UV-Strahlung einer Quecksilber-Lampe oder längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Die Trennung von PF_3 und dem nicht umgesetzten Anteil der Ausgangsstoffe ist durch Fraktionierung im Hochvakuum (10^{-6} Torr) möglich, wobei (1) bei -46°C , $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ dagegen bei -64°C kondensiert. Zur weiteren Reinigung wurde eine Tieftemperatur-Kolonne verwendet (Ausbeuten bis 20%). Im Massenspektrum von (1) erscheinen neben dem Molekülion ($m/e = 358$) als wichtigste Fragmente $\text{HCo}(\text{PF}_3)_2\text{PH}_3^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)_2\text{PH}_2^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)_2\text{PH}^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2)\text{PH}_3^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2)\text{PH}_2^+$, usw.

Das IR-Spektrum (Gasphase) zeigt ν_{max} bei 2369 (ν_{PH}), 1967 (ν_{CoH}), 1049 (δ_{PH}) sowie 925, 885 und 851 cm^{-1} (PF -Schwingungen).

Im ^1H -NMR-Spektrum (flüssig; Standard:TMS, intern) treten ein Doppelquartett bei $\tau = 6,12$ (Int. 3, PH_3) mit $J_{\text{P-H}} = 352\text{ Hz}$ und $J_{\text{F-P-H}} = 17,6\text{ Hz}$ und ein breites Signal bei $\tau = 24,4$ (Int. 1, CoH) auf. Dies spricht dafür, daß das H-Atom und die PH_3 -Gruppe in *trans*-Stellung angeordnet sind, während die drei PF_3 -Liganden die äquatorialen Positionen der trigonalen Bipyramide besetzen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum (flüssig) besteht aus zwei Multipletts (Abstand 1117 Hz), die bei +9,8 ppm (CCl_3F) zentriert sind.

Der Komplex (1) bildet sich auch bei der Umsetzung von $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ mit PH_3 ; daraus geht hervor, daß CO leichter als PF_3 durch PH_3 substituiert wird.

Eingegangen am 14. Oktober 1968 [Z 918]

[*] Dr. J. M. Campbell und Prof. Dr. F. G. A. Stone
 Department of Inorganic Chemistry
 The University
 Bristol 8 (England)

[1] E. O. Fischer, E. Louis u. R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.* 80, 122 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 136 (1968).

[2] F. Klanberg u. E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3296 (1968).

[3] Th. Kruck, W. Lang u. A. Engelmann, *Angew. Chem.* 77, 132 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 148 (1965).

Kristallstruktur von Zirkonium(IV)-chlorid: Ein neuer AB_4 -Strukturtyp

Von B. Krebs^[*]

Nach Hansen^[1] soll ZrCl_4 (1) analog zum festen TiCl_4 dem kubischen SnJ_4 - (Molekülstruktur)-Typ mit tetraedrischer Koordination des Zr angehören. Diese Angabe kann jedoch nicht richtig sein, da die physikalischen Eigenschaften^[2] und das von Weidlein, Müller und Dehnicke^[3] untersuchte Schwingungsspektrum eine Molekülstruktur ausschließen. Deshalb haben wir an ZrCl_4 -Einkristallen (flache Nadeln durch langsame Sublimation bei etwa 300°C im geschlosse-

nen System) eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

(1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (C_{2h}^2) mit $a = 6,361 \pm 0,004$, $b = 7,407 \pm 0,004$, $c = 6,256 \pm 0,004\text{ Å}$, $\beta = 109,30 \pm 0,04^\circ$, $V = 278,2\text{ Å}^3$. $Z = 2$; $d_{\text{r0}} = 2,782$, $d_{\text{py}} = 2,80\text{ g/cm}^3$. 614 unabhängige Reflexe wurden mit einem automatischen Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometer gemessen ($\omega/2\theta$ -Abtastung, Zr-gefilterte $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung, Szintillationszähler). Die Struktur wurde durch Interpretation der dreidimensionalen Pattersonsynthese bestimmt. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte zu einem R_1 -Faktor von 4,9%. Die Atomparameter sind: Zr: 0; 0,1641; 0,25; Cl(1): 0,2263; 0,1076; -0,0022; Cl(2): 0,2552; 0,6371; -0,0205.

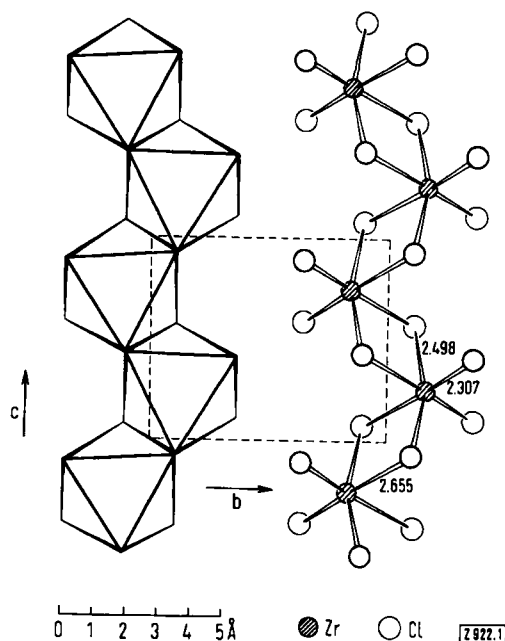


Abb. 1. Kristallstruktur von ZrCl_4 . Projektion einer Oktaederkette senkrecht auf die bc -Ebene.

Die Struktur von (1) (Abb. 1) ist ein bisher unbekannter AB_4 -Typ: ZrCl_6 -Oktaeder sind über zwei Kanten zu Zickzack-Ketten verknüpft; die mit Nachbarn gemeinsamen Kanten eines Oktaeders befinden sich jedoch nicht in *trans*-Stellung wie z. B. in NbJ_4 ^[4]. Aus der Kettenstruktur geht die beträchtliche makroskopische Spaltbarkeit parallel (100) und (010) der nach c nadelförmigen Kristalle hervor. Die ZrCl_6 -Oktaeder sind stark verzerrt: Neben den je zwei endständigen Bindungsabständen (2,307 Å) werden je zwei verschiedenen lange Zr-Cl-Brückenbindungen (2,498 und 2,655 Å) beobachtet (Standardfehler $\pm 0,003\text{ Å}$). Die Brückenbindungen, für die entsprechend der Elektronegativitätsdifferenz (ebenso wie für die endständigen Bindungen) ein heteropolarer Bindungsanteil von etwa 50% angenommen werden muß, sind damit erwartungsgemäß schwach. Die endständigen Bindungslängen sind vergleichbar denen des tetraedrischen ZrCl_4 -Moleküls in der Gasphase (2,32 Å^[5]). Die kürzesten Zr-Zr-Abstände von 3,962 Å zwischen benachbarten Oktaedern schließen Metall-Metall-Bindungsanteile aus.

Die Atomanordnung kann als relativ wenig gestörte kubischdichteste Kugelpackung von Cl-Atomen beschrieben werden, in der ein Viertel der Oktaederlücken geordnet mit Zr-Atomen besetzt ist. Die jeweils zwölf Cl-Nachbarn jedes Cl-Atoms sind 3,30 (Brücken-Oktaederkanten) bis 3,93 Å entfernt.

Diese Kettenstruktur stellt einen Übergang von den mehr kovalent gebundenen Molekülstrukturen von TiCl_4 und $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ zu stärker polaren Gittern entsprechender Verbindungen des Sc, Y und der Seltenen Erden dar: Die Oktaederketten von (1) können als Ausschnitte aus den Schichten des YCl_3 -Gitters (AlCl_3 -Typ)^[6] angesehen werden, während

das $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ -Doppeloktaeder^[7] formal einen „Ausschnitt“ aus der ZrCl_4 -Struktur darstellt. Ähnliche Beziehungen bestehen zwischen (1) und den BiJ_3 - und CrCl_3 -Schichtstrukturen. Die Metall-Chlor-Bindungsabstände in der Reihe YCl_3 , ZrCl_4 , $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$, $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ ^[8] zeigen einen physikalisch sinnvollen Gang.

Die Tetraederform des ZrCl_4 -Moleküls in der Gasphase ist in den verzerrten Oktaedern der Kristallstruktur bereits latent. Entsprechend ist als Verdampfungs- und Sublimationsmechanismus die Spaltung der längsten Zr-Cl-Bindungen mit anschließender leichter Umhybridisierung am Zr anzunehmen (vgl. [9]). ZrBr_4 und HfCl_4 , wahrscheinlich auch HfBr_4 , sind isostrukturell mit (1).

Eingegangen am 8. November 1968 [Z 922]

[*] Dr. B. Krebs

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] H. Hansen, Z. physik. Chem., Abt. B 8, 1 (1930).

[2] W. Klemm, Z. physik. Chem., Abt. B 12, 1 (1932); W. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. 211, 321 (1933); vgl. auch V. M. Goldschmidt, Fortschr. Mineralog., Kristallogr. Petrogr. 15, II, 73 (1931).

[3] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, Spectrochim. Acta, Part A 24, 253 (1968).

[4] L. Dahl u. D. L. Wampler, Acta crystallogr. 15, 903 (1962).

[5] V. P. Spiridonov, P. A. Akishin u. V. I. Tsirelnikov, Ž. strukturnoj Chim. 3, 329 (1962); M. Kimura, K. Kimura, M. Aoki u. S. Shibata, Bull. chem. Soc. Japan 29, 95 (1956).

[6] D. H. Templeton u. G. F. Carter, J. phys. Chem. 58, 940 (1954).

[7] A. Zalkin u. D. E. Sands, Acta crystallogr. 11, 615 (1958).

[8] D. E. Sands u. A. Zalkin, Acta crystallogr. 12, 723 (1959).

[9] B. Krebs, A. Müller u. H. Beyer, Chem. Commun. 1968, 263.

Kristallstruktur von 4-Thiouridin

Von W. Saenger und K. H. Scheit[*]

Nachdem 4-Thiouridin (1) als Bestandteil von Transfer-Ribonucleinsäure (tRNS) aus *E. coli*^[1] entdeckt worden war, konnten Lipsett und Doctor^[2] zeigen, daß tyrosinspezifische tRNS aus *E. coli* zwei 4-Thiouridinreste je Molekül enthält. Obwohl das chemische und physikalische Verhalten von (1) in Oligo- und Polynucleotiden^[3,4] untersucht worden ist, ist die Funktion dieses Nucleosids in *E. coli*-tRNS noch ungeklärt. Da uns analytisch reines, kristallines (1) zur Verfügung stand^[5,6], trachteten wir – im Hinblick auf dieses Problem – dessen Struktur zu bestimmen.

Durch langsames Verdunsten lassen sich aus wäßriger Lösung gelbe prismatische Kristalle von (1) züchten. Die Raumgruppe und die Dimensionen der Elementarzelle ergeben sich aus Weissenberg-Photographien und Diffraktometermessungen zu $C2$ und $a = 13,174$, $b = 7,492$, $c = 13,042$ Å, $\beta = 98,10^\circ$. Ein automatisches Diffraktometer registrierte 1400 Reflexe, deren Korrektur geometrische Faktoren, nicht jedoch Absorption berücksichtigte. Die Strukturanalyse wurde nach der Methode des schweren Atoms durchgeführt: Nach der üblichen Folge von Patterson- und Fourier-Synthesen und fünf Zyklen isotroper und anisotroper Verfeinerung resultierte der R-Faktor 0,10. In diesem Stadium fallen bereits einige Besonderheiten der Struktur auf (s. Abb. 1):

a) Vergleicht man die stickstoffhaltigen Ringe in Barium-5'-uridinphosphat^[7] (2) und (1), so findet man eine ähnliche Verteilung der Bindungslängen und -winkel. Der Abstand C-4–C-5 ist in (1) um 0,03 Å größer als in (2), hingegen sind die Abstände N-3–C-4 und N-3–C-2 um 0,025 Å verkürzt, und der Winkel C-2–N-1–C-6 ist von 124° auf 120° verkleinert.

Die Bindungslängen C-2–O-2 und C-4–S sind charakteristisch für Ketostrukturen^[8,9]. Der sechsgliedrige Ring ist im wesentlichen planar: die Ringatome weichen von der „besten“ Ebene um nicht mehr als 0,04 Å ab, aber S und C-1' sind 0,48 bzw. –0,23 Å von dieser Ebene entfernt.

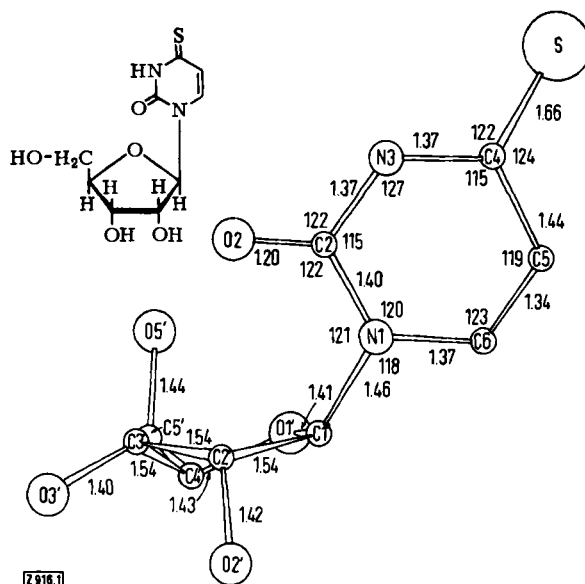


Abb. 1. Kristallstruktur von 4-Thiouridin. Projektion auf 100. Die nicht eingezeichneten Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) betragen:

| | | |
|------------------------------------|----------|--|
| $\text{C4}'-\text{C5}'$ | $= 1,50$ | |
| $\text{C1}'-\text{C2}'-\text{C3}'$ | $= 103$ | $\text{N1}-\text{C1}'-\text{C2}' = 119$ |
| $\text{C2}'-\text{C3}'-\text{C4}'$ | $= 101$ | $\text{N1}-\text{C1}'-\text{O1}' = 109$ |
| $\text{C3}'-\text{C4}'-\text{O1}'$ | $= 103$ | $\text{C1}'-\text{C2}'-\text{O2}' = 105$ |
| $\text{C4}'-\text{O1}'-\text{C1}'$ | $= 110$ | $\text{O2}'-\text{C2}'-\text{C3}' = 110$ |
| $\text{O1}'-\text{C1}'-\text{C2}'$ | $= 107$ | $\text{C2}'-\text{C3}'-\text{O3}' = 115$ |
| $\text{C3}'-\text{C4}'-\text{C5}'$ | $= 119$ | $\text{O3}'-\text{C3}'-\text{C4}' = 114$ |
| $\text{C5}'-\text{C4}'-\text{O1}'$ | $= 110$ | $\text{C4}'-\text{C5}'-\text{O5}' = 113$ |

b) Der Riboserest ist gewinkelt; die Atomabstände und Bindungswinkel stimmen mit Werten, die von anderen Autoren^[7,10] gefunden wurden, gut überein. C-3' ist von der „besten“ Ebene, die durch C-1', C-2', C-4' und O-1' gelegt werden kann, 0,59 Å entfernt und auf derselben Seite wie C-5', d.h. die Ribose liegt in *endo*-Konformation vor.

c) Das Erstaunlichste an der Struktur ist die *syn*-Konformation des Nucleosids. Der Torsionswinkel um die glycosidische C-1'–N-1-Bindung (nach der Definition von Trueblood, Horn und Luzzati^[10]) beträgt $+83^\circ$. Unseres Wissens ist diese Konformation bisher noch an keinem Pyrimidin-nucleosid beobachtet worden.

d) Die Moleküle sind im Kristall so angeordnet, daß hydrophobe und hydrophile Bereiche in Richtung der a-Achse orientiert sind. Die stickstoffhaltigen Ringe sind im Abstand von ca. 3,3 Å parallel zueinander angeordnet und bilden einen hydrophoben Kanal entlang dieser Achse. Die Ribosereste füllen das Innere der Elementarzelle und sind durch Wassermoleküle (vier in allgemeinen Lagen und zwei auf den Drehachsen) miteinander verbunden. Die Struktur wird zur Zeit weiter verfeinert.

Eingegangen am 21. Oktober 1968 [Z 916]

[*] Dr. W. Saenger und Dr. K. H. Scheit

Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin
Abteilung Chemie
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] M. N. Lipsett, J. biol. Chemistry 240, 3975 (1965).

[2] M. N. Lipsett u. B. P. Doctor, J. biol. Chemistry 242, 4072 (1967).

[3] K. H. Scheit, Biochim. biophysica Acta 166, 285 (1968).

[4] K. H. Scheit, noch unveröffentlicht.

[5] K. H. Scheit, Chem. Ber. 101, 1141 (1968).

[6] K. H. Scheit, Tetrahedron Letters 1967, 113.

[7] E. Shefter u. K. N. Trueblood, Acta crystallogr. 18, 1067 (1965).

[8] E. Shefter u. H. G. Mautner, J. Amer. chem. Soc. 89, 1249 (1967).

[9] E. Shefter u. T. I. Kalman, Biochem. biophysic. Res. Commun. 32, 878 (1968).

[10] K. N. Trueblood, P. Horn u. V. Luzzati, Acta crystallogr. 14, 965 (1961).