

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.

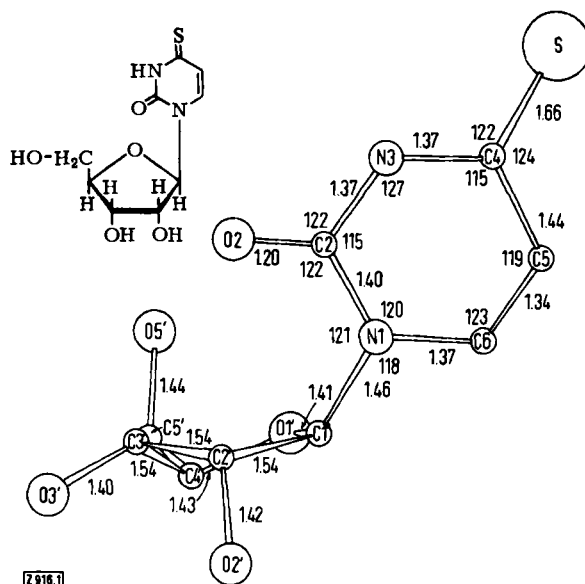


Abb. 1. Kristallstruktur von 4-Thiouridin. Projektion auf 100. Die nicht eingezeichneten Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) betragen:

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

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).