

Sulfuryl-Derivate, nach der Synthese des Grundgerüsts, d.h. der Transkription aus den vier Standard-Ribonukleotid-triphosphaten, wodurch das Produkt gegen enzymatischen Abbau unempfindlicher wird. Die Wahl speziell der Tyrosin-Suppressor-tRNA bot darüber hinaus grundsätzlich Neues, denn sie wird in der Bakterienzelle in Form eines Vorläufers gebildet, der die Besonderheit hat, eine Triphosphat-Gruppe am 5'-Ende zu tragen. Damit ist der Startpunkt für die Transkription zweifelsfrei festgelegt, und man kann Rückschlüsse auf die Bindungsstelle der RNA-Polymerase, daraus auf den Mechanismus von Initiation und Transkription ziehen. Bei der Aufstellung des Synthesepfades galt als einzige Voraussetzung, daß das primäre Grundgerüst der tRNA nur die vier Standardbasen enthält, also durch die entsprechenden Desoxypaarlinge codiert wird. Um für die Verkopplungen ausreichend fest zusammenzuhalten, müssen die chemisch synthetisierten Duplex-Bausteine Überlappungen von 4 bis 6 Basenpaarungen tragen. Man hat also zunächst eine enorme Auswahl an Möglichkeiten, das geplante Molekül zu unterteilen. Diese werden vor allem durch ökonomische und systemische Zwänge eingeschränkt. Die zeitaufwendigsten Schritte sind die chemischen Synthesen; Löslichkeitsprobleme limitieren die Länge der traktablen Oligonukleotide auf etwa 12 Nukleotidlängen.

Die Duplex-Dominosteine des Bauplans standen zum Teil aus den früheren Synthesen zur Verfügung, andere wurden neu synthetisiert, wobei es interessieren mag, daß die erhaltenen Mengen im Nano(10^{-9})mol-Maßstab liegen und das Ganze neben einem intelligenten Puzzle ein chemisches Geduldspiel ist, das über Höhen und Tiefen und zahlreiche unvorhergesehene Hürden ging,

die zum Teil klug zu umgehen waren, zum Teil massiv überwunden werden mußten. Auch biochemische Schwierigkeiten begrenzen die Freiheitsgrade der Synthese: Aus noch ungeklärten Gründen gibt die enzymatische Verknüpfung der Duplex-Segmente oft hoffnungslos schlechte Ausbeuten; außerdem führen selbst-komplementäre Strukturen bei der Ligasereaktion zu unerwünschter Dimerenbildung. Alle diese Komplikationen bedingten umfangreiche Vorversuche, um die einzelnen Stufen zu optimieren. Aus einer systematischen Abwägung aller Faktoren ergab sich schließlich ein Schema, bei dem 26 Segmente von 4 bis 13 Nukleotiden Länge chemisch synthetisiert wurden. Nach ihrer Reinigung durch chromatographische Verfahren wurden sie in vier überlappenden Gruppen an den herausragenden Einzelstrang-5'-Enden quantitativ phosphoryliert und endlich die Duplex-Fragmente zur kompletten 126-Doppelhelix verbunden.

Das Beispiel der erfolgreichen Synthese (in der Größenordnung von etwa einem Mikrogramm) dieser Doppelstrang-DNA beweist eine befriedigende und ausreichende Methodik zur Synthese von genetischem Material im Laboratorium, mit der im Prinzip auch wesentlich längere Gene dargestellt werden können. Die dazu erforderlichen chemischen Synthesen der ersten Phase lassen sich noch vielfältig ausgestalten und sind, da sie an die chemische Intelligenz und Versatilität hohe Anforderungen stellen, ein interessanter Zweig der präparativen Forschung. Die anschließende Phosphorylierungs-Reaktion macht offenbar keine besonderen Schwierigkeiten; nur der letzte Schritt, die Verknüpfung der überlappenden Duplices zur kompletten Doppelhelix, enthält unvorhersehbare Faktoren, deren Bewältigung jeweils außerordentlich umfangreiche empirische

Vorarbeiten erfordert. Da nach neuen Ergebnissen [4] das erste Produkt der Transkription sehr viel größer als die Tyrosin-Vorläufer-tRNA ist, scheint sich kein Terminator-Signal in der Nachbarschaft des CCA-Endes zu befinden, sondern der Vorläufer wird durch einen endonukleolytischen Schnitt aus dem Genprodukt herausgetrennt. Entsprechend steigen die Ambitionen der Synthetiker. Das nächste, aber auch für die früher dargestellte Alanin-tRNA transkribierende DNA noch nicht erreichte, Ziel ist die kontrollierte Transkription des total-synthetischen Gens und die anschließende modifizierende „Reifung“ des Transkripts zur funktionellen Tyrosin-tRNA. Dazu muß man die biologischen Signale für die Transkription kennen, d.h. die Nukleotidsequenz in Nachbarschaft der beiden Enden der dem Vorläufer entsprechenden DNA und die Mechanismen von Initiation und Termination der Transkriptions-Reaktion. Außerdem braucht man genaue Kenntnisse der Längen der in diese Vorgänge verwickelten DNA-Regionen. Analytische und synthetische Vorarbeiten auf diesem Weg in der vorgezeichneten Richtung sind bereits gemacht worden, und es steht zu erwarten, daß in nicht ferner Zukunft nicht nur Grundlagenkenntnisse auf diesem Gebiet, sondern auch gezielte Änderungsmöglichkeiten einfacher genetischer Systeme in der Hand des Biochemikers liegen.

1. Altman, S., Smith, J.D.: *Nature New Biol.* 233, 35 (1971)
2. Khovana, H.G., et al.: *J. Biol. Chem.* 251, 565-694 (1976)
3. Khorana, H.G., et al.: *J. Mol. Biol.* 72, 209 (1972)
4. Bikoff, E.K., LaRue, B.F., Gefter, M.L.: *J. Biol. Chem.* 250, 6248 (1975)

Kurze Originalmitteilungen

Schreyerit ($V_2Ti_3O_9$), ein neues Vanadium-Mineral aus Kenya

O. Medenbach

Mineralogisches Institut der Universität Bochum

K. Schmetzer

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der mikroskopischen Untersuchung des Nebengesteins von Kornerupin-Kristallen in Edelsteinqualität vom Kwale Distrikt in Kenya [1] fanden die Autoren ein unbekanntes Vanadium-Titan-Oxid. Es wurde nach Prof. Dr. W. Schreyer für seine Verdienste um die Mineralogie und Petrologie von Sapphi-

rin- und Kornerupin-führenden Gesteinen Schreyerit genannt. Daten und Name sind von der IMA-Kommission für neue Mineralien und Mineralnamen geprüft und anerkannt worden.

Das neue Mineral kommt in bis zu 30 μ m großen, stark verzwilligten Entmischungs-

körpern in vanadiumhaltigen Rutilen vor, die als idiomorphe Kristalle im Kornerupin-führenden Quarz-Biotit-Sillimanit-Gneis eingewachsen sind. Als weitere Mineralien wurden Disthen, Muskovit, Apatit, Turmalin sowie die opaken Erze Graphit, Pyrrhotin, Kupferkies und Pentlandit in diesem Gestein nachgewiesen.

Schreyerit ist makroskopisch schwarz und in Säuren unlöslich. Die Mikrohärtigkeit ist etwas höher als die des Rutil mit einer Knoop-Härte zwischen 1100 und 1200 kp/mm². Im Anschlag ist ein Pleochroismus von Weiß nach Bräunlich zu beobachten. In einer Richtung stimmen Reflexionsvermögen

und Farbeindruck mit denen von Rutil überein. Die Verwachsung mit diesem ist meist unorientiert, vereinzelt wurden aber auch orientierte Entmischungslamellen nach (101) des Rutils beobachtet. Schreyerit zeigt stets feinlamellare Verzwilligung, die bei der Beobachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren besonders deutlich erkennbar ist. Das mittlere Reflexionsvermögen für 589 nm (Na-Licht) beträgt 21%, woraus sich bei Vernachlässigung der Absorption ein Brechungsindex von $n=2,7$ berechnen läßt. Mikrosondenanalysen ergaben die Zusammensetzung $(V_{0,93}Cr_{0,06}Al_{0,01})_2Ti_3O_9$ mit Spuren von Mg und Fe. Dies entspricht der vereinfachten Formel $V_2Ti_3O_9$.

Die starke Verzwilligung von Schreyerit und die innige Verwachsung mit Rutil ließ eine röntgenographische Untersuchung von Einkristallen nicht zu. Analog zu synthetischen Phasen der Reihe $(Cr, Fe)_2Ti_{n-2}O_{2n-1}$ [2] lassen sich die Linien des Pul-

verdiagramms (Debye-Scherrer- und Gandolfi-Aufnahmen) mit einer monoklinen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a_0=7,06$, $b_0=5,01$, $c_0=18,74$ Å und $\beta=119,4^\circ$ indizieren. Die d -Werte sind 4,075 (004) m; 3,381 (013) m; 2,874 ($\bar{2}04$) st; 2,737 ($\bar{2}13$) vst; 2,432 (020) w.

Außer Pseudorutil $Fe_2Ti_3O_9$ mit einer hexagonalen Struktur ist Schreyerit das bisher einzige natürlich vorkommende Mineral der Zusammensetzung Me_5O_9 .

Wir danken Dr. H. Krupp für die Überlassung des Probenmaterials.

Eingegangen am 5. April 1976

- Schmetzer, K., Medenbach, O., Krupp, H.: Z. Dtsch. Gemmol. Ges. 23, 258 (1974)
- Grey, I.E., Reid, A.F.: J. Solid State Chem. 4, 186 (1972)

Antiphase Domains in β -Eucryptite ($LiAlSiO_4$)

W.F. Müller

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt am Main

H. Schulz

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

β -Eucryptite is of theoretical and practical interest because of its unusual physical properties, e.g., negative thermal volume expansivity [1] and high ionic conductivity [2, 3]. It has a high quartzlike structure and crystallizes in the space group $P6_422$. In addition to the main reflections with $h, k, l=2n$, there occur two types of superstructure reflections with $l=2n+1$, namely, type (c) with $h, k=2n$ and type (a) with $h, k=2n+1$ or $h+k=2n+1$. A characteristic feature of the structure are the channels parallel to the 6-fold axis formed by the Si,Al framework which provide the sites for the Li atoms and permit them to jump from 4-fold to 6-fold coordination with increasing temperature. There are two sorts of crystallographic independent channels. They are separated from each other by $a_1/2$, $a_2/2$, or $a_1+a_2/2$. At room temperature the Li atoms occupy only tetrahedral sites. The only difference between their arrangements in the two kinds of channel is a shift of $c/2$ against each other. Literature on X-ray crystal structure determinations and discussions of structural details are given in [1].

The physical properties of β -eucryptite are closely related to its crystal structure and are influenced by the ordering of Li, Al, and Si as has been shown for the thermal expansion coefficients [1]. In order to contribute to the knowledge of the real structure of eucryptite, especially of order-disorder phenomena, a transmission electron microscopic (TEM) study has been started. Antiphase domains have been revealed in an artificially grown eucryptite single crystal specimen (Fig. 1a). They were imaged in dark-field mode with a -reflections operating and were found to be out of contrast in dark-field images with the main reflections and c -reflections. It follows from these observations that the antiphase vector p , that is the vector by which the crystal structure is displaced across the antiphase boundary, is $\frac{1}{2}a$ (for determinations of p , see textbooks on TEM). The antiphase domains and their antiphase vector $\frac{1}{2}a$ are the footprints of a subsolidus phase transition by which the translational symmetry $\frac{1}{2}a$ present in the parent phase was lost. The antiphase domains show a preferential orientation parallel to c . Their

imaging was hindered by the increasing diffuseness of the a -reflections during irradiation of the specimen. The subsequently taken selected area electron-diffraction patterns of Figure 1b and c display this effect. The a -reflections became diffuse diffraction

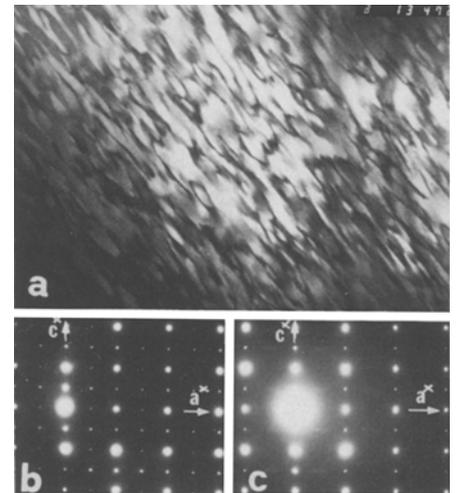


Fig. 1. (a) Antiphase domains in β -eucryptite. Transmission electron micrograph in dark-field mode ($g=105$). $\times 9,300$. (b) and (c) $h0l$ electron-diffraction patterns; reflections of type $h=2n+1$ are sharp in (b) and diffuse in (c) (see text)

maxima strongly elongated parallel to a^* . The diffuseness of the a -reflections even under only moderately intense illumination conditions indicates the high mobility of the Li ions parallel to c^* . Furthermore, it follows that the Li arrangement changes in a way that a channel of the first sort becomes one of the second sort and vice versa. Averaging over the whole crystal, all tetrahedral sites are occupied. This is in agreement with a high-temperature structure model of β -eucryptite proposed by Schulz and Tscherry [1, 4] but in contrast to the one of Pillars and Peacor [5].

Support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged.

Received March 30, 1976

- Schulz, H.: J. Amer. Ceram. Soc. 57, 313 (1974)
- Böhm, H.: Phys. stat. sol. (a) 30, 531 (1975)
- Johnson, Jr., R.T., et al.: Physics Letters 54A, 403 (1975)
- Schulz, H., Tscherry, V.: Acta Cryst. B28, 2174 (1972)
- Pillars, W.W., Peacor, D.R.: Amer. Mineralog. 58, 681 (1973)