

– 4.7 ppm). Damit sollten sich IR- und Raman-Spektren des *tert*-Butyl-Kations erstmals vollständig untersuchen lassen, da die Banden von  $[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$  gegenüber denen von  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  stark verschoben sind.

#### Arbeitsvorschrift

Die Reaktionen wurden in abgeschmolzenen Glasampullen durchgeführt. Da flüssiger Chlorwasserstoff bei 36°C einen Eigendampfdruck von 60 atm entwickelt, muß mit dickwandigen Glasampullen gearbeitet werden. 5-mm-NMR-Röhrchen mit 0.7 mm Wandstärke erwiesen sich als bis zu 30°C stabil. NMR-Spektren wurden jedoch zur Vorsicht bei höchstens – 30°C aufgenommen. – Typische Konzentrationen für ein NMR-Experiment: 1 mmol  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , 0.5 mmol *tert*-Butylchlorid und 7 mmol HCl. Die Substanzen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei – 196°C im Vakuum eingeschmolzen. Die Konzentration an *tert*-Butylchlorid in diesem Gemisch und damit die nach der Reaktion vorhandene  $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ -Konzentration ist etwa 1.5 mol/l.

Eingegangen am 1. Oktober 1976 [Z 571]

CAS-Registry-Nummern:

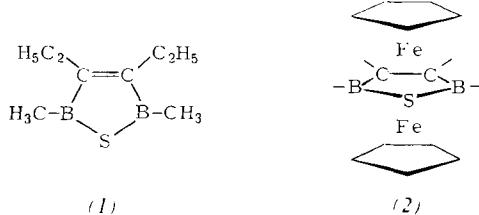
(1): 60804-16-2 / *tert*-Butylchlorid: 507-20-0 /  $\text{AlCl}_3$ : 7446-70-0.

- [1] G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 173 (1973); und dort zitierte Literatur.
- [2] S. Cesca, A. Priola u. G. Ferraris, Makromol. Chem. 156, 325 (1972).
- [3] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McImire u. I. J. Bastien, J. Am. Chem. Soc. 86, 1360 (1964).
- [4] KBr-Preßling bei – 196°C. Einzelheiten dieser Technik zur IR-Untersuchung von Substanzen, die bei höheren Temperaturen instabil sind, werden demnächst veröffentlicht.
- [5] G. A. Olah, J. R. DeMember, A. Commeyras u. J. L. Bribes, J. Am. Chem. Soc. 93, 459 (1971).
- [6] H. A. Øye, E. Rytter, P. Klaboe u. S. J. Cyrius, Acta Chem. Scand. 25, 559 (1971).

### $\mu$ -Thiadiborolen-bis( $\eta$ -cyclopentadienyleisen) – Darstellung und Struktur eines neuen Tripeldecker-Sandwiches<sup>[1]</sup>

Von Walter Siebert, Thomas Renk, Clemens Kinberger, Manfred Bochmann und Carl Krüger<sup>[\*]</sup>

3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen (1) bildet als Brückenligand mit dem Einelektronendonator-Fragment  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  den Tripeldecker-Komplex (1)· $[\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ <sup>[1]</sup>. Wir berichten hier über die Verbindung (1)· $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$  (2), die durch Umsetzung von (1) mit  $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  in Mesitylen bei 160°C entsteht.



Die Struktur eines Tripeldecker-Sandwiches folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten von (2), das an

[\*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. Th. Renk, Dr. K. Kinberger, cand. chem. Manfred Bochmann  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, D-3550 Marburg  
Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim

der Luft stabil ist, durch HI abgebaut wird und erstmals im Massenspektrum nachgewiesen wurde<sup>[2]</sup>. Neben dem Moleküll-Ion ( $I_{\text{rel}}=88$ ) treten bei 70 eV die Fragmente  $\{\text{M}-\text{CH}_3\}^+$  (8),  $\{\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_5\text{C})_2\text{BCH}_3\}^+$  (11),  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe})_2\text{BCH}_3^+$  (11),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeSB}(\text{CH}_3)_2^+$  (12),  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$  (100) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$  (26) auf.

Die Kristallstruktur von (2) wurde aus 4072 Reflexen [1921 unbeobachtet ( $2\sigma$ ), Zelldaten:  $a=8.729(1)$ ,  $b=16.800(2)$ ,  $c=13.474(2)\text{ \AA}$ ,  $\beta=72.20(1)^{\circ}$ ,  $Z=4$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $R=0.059$ ] abgeleitet. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis. Der Fe–Fe-Abstand [ $3.236(1)\text{ \AA}$ ] ist deutlich kürzer als der Mn–Mn-Abstand [ $3.506(1)\text{ \AA}$ ] im Tripeldecker-Komplex (1)· $[\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ <sup>[3]</sup> und als der Ni–Ni-Abstand im  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2^{\oplus}$  ( $3.576\text{ \AA}$ )<sup>[4]</sup>. Der zentrale Thiadiborolen-Ring (1) ist eben. Seine Geometrie entspricht früheren Ergebnissen<sup>[5]</sup>. Beide Cyclopentadienyl-Ringe zeichnen sich durch Rotationsfehlordnung aus.

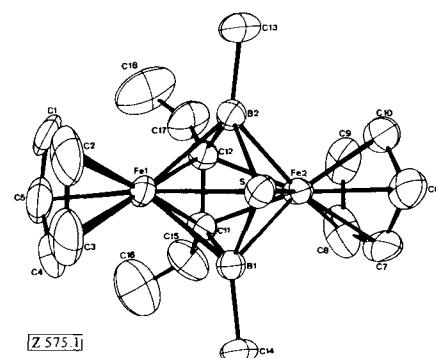


Abb. 1. Kristallstruktur des Komplexes (2).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [ $\delta=3.43$  (S, 10), 2.67 (Q, 4), 1.62 (S, 6) und 1.48 (T, 6) ppm (in  $\text{CS}_2$  gegen int. TMS)] beweist das Quartett die magnetische Äquivalenz der Methylenprotonen und damit – ebenso wie für (1)· $[\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$  – die Tripeldecker-Struktur. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta=12.0$  ppm [in  $\text{CS}_2$  gegen ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; (1):  $\delta=66.0$  ppm] signalisiert eine starke elektronische Abschirmung der Boratome.

(2) leitet sich formal vom roten Tripeldecker-Sandwich<sup>[6]</sup> 1,7,2,3-( $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}$ ) $_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$  durch Austausch des 5-B-Atoms gegen Schwefel ab, was den Übergang von Co-d $^6$  nach Fe-d $^6$  erfordert. Jedoch sollte die Elektronenstruktur des grünen (2) und die des grünen  $\mu$ -Borol-bis( $\eta$ -cyclopentadienyleisen)<sup>[7]</sup> eher mit der des grünen 1,7,2,4-Isomers von ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}$ ) $_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$  vergleichbar sein. In den Fe- und Co-Tripeldecker-Sandwich-Verbindungen werden jeweils drei 6- $\pi$ -Elektronenliganden durch zwei d $^6$ -Metallionen zusammengehalten. Es liegen 30-Elektronen-Tripeldecker vor, während  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2^{\oplus}$ <sup>[8]</sup> 34 Valenzelektronen aufweist<sup>[9]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Synthese von (2):  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (4.73 mmol) und (1) (4.73 mmol) werden in 50 ml Mesitylen 8 h auf 160 bis 170°C erhitzt. Vom ausgefallenen Eisen (0.32 g) wird abfiltriert, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand wird chromatographisch aufgearbeitet (Silicagel mit Pentan). Aus dem Eluat sublimiert zunächst Ferrocen (0.5 g) und danach (2) bei 90°C/0.1 Torr: dunkelgrüne Kristalle, Zers. > 230°C (aus Pentan, bei – 20°C), Ausbeute 11%.

Eingegangen am 31. August 1976,  
in ergänzter Form am 6. Oktober 1976 [Z 575]

CAS-Registry-Nummern:

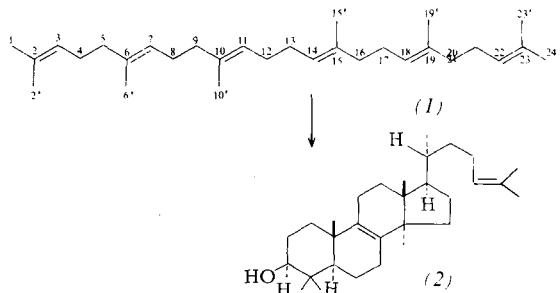
(1): 54677-51-9 / (2): 60860-91-5 /  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ : 12154-95-9.

- [1] 2. Mitteilung über Tripeldecker-Verbindungen. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – I. Mitteilung: W. Siebert u. K. Kinberger, Angew. Chem. 88, 451 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 434 (1976).
- [2] K. Kinberger, Dissertation, Universität Würzburg 1976; vorgetragen beim III. International Meeting on Boron Chemistry, Ettal, Juli 1976.
- [3] C. Krüger u. J. C. Sekutowski, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald u. A. Salzer, Angew. Chem. 86, 125 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 135 (1974).
- [5] W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 87, 286 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 262 (1975); W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger u. C. Krüger, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [6] D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew u. G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc. 95, 135 (1973); R. Weiss u. R. N. Grimes, J. Organomet. Chem. 113, 29 (1976).
- [7] G. E. Herberich, vorgetragen beim III. International Meeting on Boron Chemistry, Ettal, Juli 1976.
- [8] H. Werner u. A. Salzer, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 2, 239 (1972); H. Werner, Nachr. Chem. Tech. 22, 3 (1974).
- [9] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville u. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 3219 (1976).

## Die Kristallstruktur des Squalens

Von Josef Ernst, William S. Sheldrick und Jürgen-Hinrich Fuhrhop<sup>[\*]</sup>

Die *in vivo* und *in vitro* stattfindende Cyclisierung des Squalens (1) zum Lanosterin (2) setzt die Epoxidation einer endständigen Doppelbindung voraus. Diese Reaktion verläuft nur in polaren Lösungsmitteln, z. B. in Glykoldimethylether-Wasser-Gemischen, regioselektiv. Van Tamelen<sup>[1]</sup> formulierte daher für (1) in derartigen Medien eine gekrümmte Struktur, die durch hydrophobe Wechselwirkungen stabilisiert werden sollte und in der die inneren Doppelbindungen vor chemischem Angriff geschützt wären.



Um diese Hypothese zu prüfen, haben wir Squalenkristalle, die aus Methanol/Ether (5:2) erhalten worden waren, röntgenographisch analysiert.

Nach mehrfachem Umkristallisieren bei  $-17$  bis  $-30^\circ\text{C}$  erhielten wir monokline Kristalle mit einem Schmelzbereich von  $-4.8$  bis  $-5.2^\circ\text{C}$ , die sich im kalten Stickstoffstrom gut handhaben und im Vierkreisdiffraktometer mit Tieftemperaturausstattung vermessen ließen.

Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a = 7.660(23)$ ,  $b = 6.281(2)$ ,  $c = 28.492(9)\text{\AA}$ ;  $\beta = 93.17(9)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.00 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und zu  $R_G = 0.093$  für 1035 unabhängige Reflexe verfeinert (Syntex P2<sub>1</sub>,  $F \geq 4.0 \sigma(F)$ ). Die Lagen der Wasserstoffatome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden und wurden

[\*] J. Ernst, Dr. W. S. Sheldrick [ \* ]. Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop [ \* ] [ \*\* ]  
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung  
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

[ \*\* ] Institut für Organische Chemie der Universität  
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

[+] Korrespondenzautoren.

danach als feste Parameter in die letzten Verfeinerungszyklen einbezogen. Die Kohlenstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren.

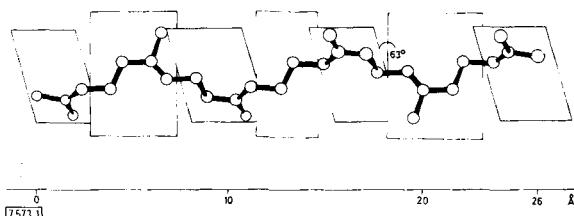


Abb. 1. Projektion des Squalen-Moleküls auf die beste Ebene durch die Kohlenstoffatome 3, 4, 5, 6, 6', 7, 8, 11, 12.

Die Molekülstruktur (Abb. 1) zeigt  $C_i$ -Symmetrie und eine gestreckte Konformation. Die asymmetrische Einheit lässt sich auf zwei Ebenen verteilen, die gegeneinander einen Winkel von  $62.8^\circ$  bilden. Die Kohlenstoffatome 3, 4, 7, 8, 11 und 12 liegen auf der Schnittgeraden. Konformation und Orientierung der Moleküle im Kristallgitter (Abb. 2) werden von den sterischen Wechselwirkungen zwischen Methyl- und Methylengruppen bestimmt.

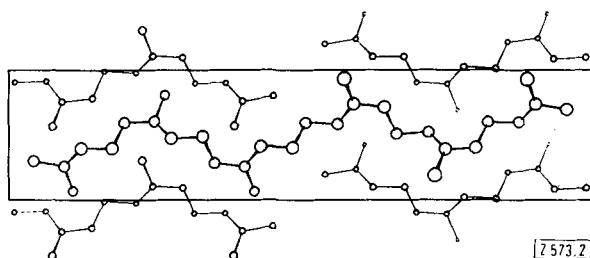


Abb. 2. Projektion entlang der [100]-Achse.

Die Struktur ähnelt der des Squalen-hexahydrochlorids<sup>[2]</sup> und derjenigen der monomeren Einheit „kristallinen Gummis“<sup>[3]</sup>.

Eingegangen am 13. Oktober 1976 [Z 573]

CAS-Registry-Nummern:  
(1): 7683-64-9 (2): 79-62-9

- [1] E. E. van Tamelen, Acc. Chem. Res. 1, 111 (1968).  
[2] H. Sörum u. J. Dale, Acta Chem. Scand. 9, 141 (1955).  
[3] S. C. Nyburg, Acta Crystallogr. 7, 385 (1954).

## Ein tricyclisches Phosphoran mit axialer Anellierung<sup>[1]</sup>

Von Alfred Schmidpeter, Dietmar Schomburg, William S. Sheldrick und Josef Helmut Weinmaier<sup>[\*]</sup>

In Phosphoranen mit dem Gerüst des Bicyclo[3.2.0]heptans oder des Bicyclo[3.3.0]octans sind die beiden Ringe am trigonal-bipyramidalen Brückenkopfphosphor stets angenähert oder exakt meridional angeordnet ( $A$ )<sup>[2-4]</sup>. Die Bipyramidenachse ist dabei in Richtung auf die den beiden Ringen gemeinsame Bindung eingeknickt, und als Folge davon<sup>[3]</sup> ist der Winkel zwischen den beiden anderen äquatorialen Bindungen auf  $110$  bis  $113^\circ$  verengt. Reicht nun diese Winkelverengung schon aus, damit dazwischen ein weiterer kleiner Ring in

[\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. J. H. Weinmaier  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2  
Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick, Dipl.-Chem. D. Schomburg  
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH  
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim