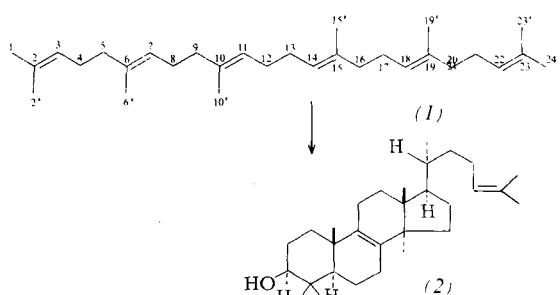


- [1] 2. Mitteilung über Tripeldecker-Verbindungen. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – I. Mitteilung: W. Siebert u. K. Kinberger, Angew. Chem. 88, 451 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 434 (1976).
- [2] K. Kinberger, 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^[*]

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^[1] 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°C erhielten wir monokline Kristalle mit einem Schmelzbereich von -4.8 bis -5.2°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 P2₁, $F \geq 4.0 \sigma(F)$). 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.

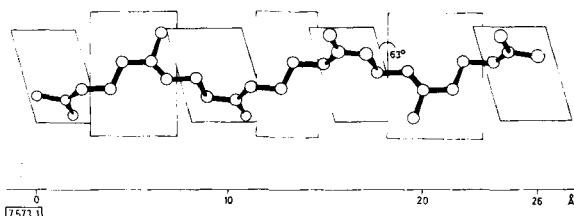


Abb. 1. Projektion des Squalen-Moleküls auf die beste Ebene durch die Kohlenstoffatome 3, 4, 5, 6, 6', 7, 8, 11, 12.

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° 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.

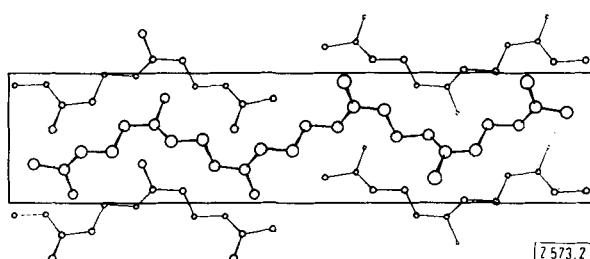


Abb. 2. Projektion entlang der [100]-Achse.

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

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).

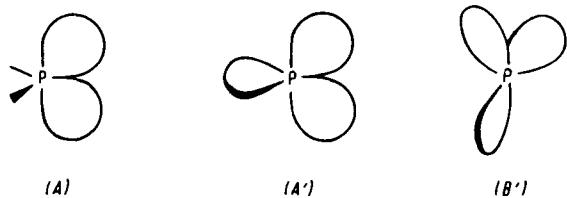
Ein tricyclisches Phosphoran mit axialer Anellierung^[1]

Von Alfred Schmidpeter, Dietmar Schomburg, William S. Sheldrick und Josef Helmut Weinmaier^[*]

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)^[2-4]. Die Bipyramidenachse ist dabei in Richtung auf die den beiden Ringen gemeinsame Bindung eingeknickt, und als Folge davon^[3] ist der Winkel zwischen den beiden anderen äquatorialen Bindungen auf 110 bis 113° 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

der sonst vermiedenen diäquatorialen Lage eingefügt werden kann (A'), oder nimmt ein hinzukommender kleiner Ring auch hier (wie sonst stets) die axial-äquatoriale Stellung ein und erzwingt somit die an sich weniger günstige faciale Anordnung (B') des Bicyclus?



Wir fanden, daß sich Verbindungen, in denen pentakovalenter Phosphor als Brückenkopf und als Spirozentrum drei fünfgliedrige Ringe verknüpft, ohne Schwierigkeit auf dem von uns für die Synthese von (1) beschriebenen Weg^[5] darstellen lassen. Eines der so erhaltenen Produkte, nämlich die Verbindung (2), haben wir strukturell untersucht^[6].

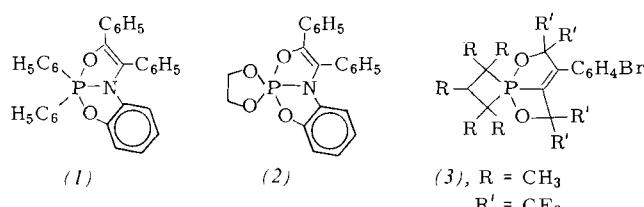


Abbildung 1 zeigt, daß für (2) die axiale Anellierung (B') verwirklicht ist, besonders gut erkennbar am drastischen Unterschied der beiden vom Molekülgerüst her eigentlich äquivalenten Winkel $N-P-O^3$ und $N-P-O^4$ (Tabelle 1). Alle Winkel am Phosphoratom lassen sich in guter Näherung mit einem 85prozentigen Übergang von der meridionalen Anordnung (A') des Bicyclus zur facitalen (B') beschreiben, so wie die Winkel in (1) mit einem 15prozentigen Übergang^[2]. Da die Ringe in facitaler Stellung gegeneinander gewinkelt sind, ist der Brückenkopfstickstoff nicht mehr wie sonst^[2-4] planar, sondern leicht pyramidal (Winkelsumme 353°).

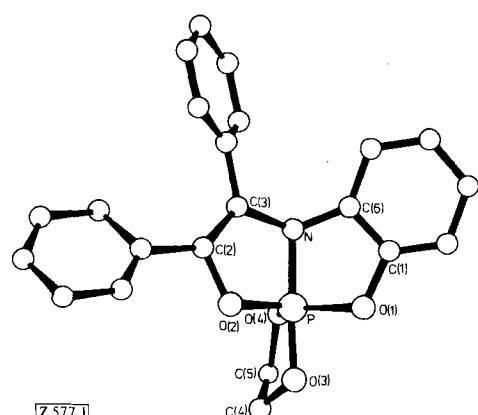


Abb. 1. Molekülstruktur des 8,8-(1,2-Ethandiolato)-2,3-diphenyl[1,3,2λ⁵]oxazaphospholino[2,3-*b*]benzo[*d*][1,3,2λ⁵]oxazaphospholins (2).

Der Unterschied zwischen den Strukturen (A) und (B') macht sich in den Bindungslängen im Bicyclengerüst von (1) und (2) bemerkbar: Die in (1) axialen, in (2) äquatorialen PO^1 - und PO^2 -Abstände gehen um 8 bzw. 4 % zurück, der in (1) äquatoriale, in (2) axiale PN-Abstand wächst um 3 %. Im Zusammenhang damit werden die anschließenden OC-Bindungen um 3 % länger, die NC-Bindungen um 2 %

Tabelle 1. Bindungswinkel [°] am Phosphoratom und Längen [Å] der vom Phosphor ausgehenden und der sich daran anschließenden Bindungen in (2) im Vergleich mit äquivalenten Bindungen in (1).

	(2)	(1)	(2)	(1)
O^1-P-O^2	134.0(1)	171.6(3)	$P-O^1$	1.637(2)
O^1-P-O^3	86.9(1)	—	$P-O^2$	1.635(2)
O^2-P-O^3	89.6(1)	—	$P-N$	1.755(2)
O^1-P-O^4	115.6(1)	—	$P-O^3$	1.654(2)
O^2-P-O^4	110.4(1)	—	$P-O^4$	1.595(2)
O^1-P-N	89.3(1)	87.6(3)	O^1-C^1	1.395(4)
O^2-P-N	88.4(1)	86.6(3)	O^2-C^2	1.413(3)
$N-P-O^3$	172.4(1)	—	$N-C^6$	1.400(3)
$N-P-O^4$	93.5(1)	—	$N-C^3$	1.406(3)
O^3-P-O^4	94.1(1)	—	O^3-C^4	1.421(4)
			O^4-C^5	1.446(5)
				—

kürzer. Die PO-Bindungen des Dioxaphospholanringes unterscheiden sich, da axial und äquatorial stehend, um 4 %, die anschließenden CO-Bindungen im umgekehrten Sinn um 2 %.

Nach Struktur (B') sind die vier Protonen des Dioxaphospholanrings in (2) verschieden, in Lösung erweisen sie sich NMR-spektroskopisch aber als äquivalent. (B') muß sich demnach in Lösung in einem mobilen Gleichgewicht mit anderen Strukturen [einschließlich (A')] befinden.

In einer soeben erschienenen Arbeit^[7] beschreiben Trippett et al. das Phosphoran (3) mit der gleichen Struktur-Alternative (A')/(B'), die aber zugunsten der C_s -Struktur (A') ausgeht, vermutlich wegen des größeren Elektronegativitätsunterschieds der die Position wechselnden Atome: Für den Wechsel von (A') nach (B') muß ein O,O-Paar seine Apex-Position bei (2) einem O,N-Paar, bei (3) aber einem C,C-Paar überlassen.

Eingegangen am 6. September 1976 [Z 577]

- [1] 20. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: J. Luber u. A. Schmidpeter, Chem.-Ztg. 100, 392 (1976).
- [2] W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter u. J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 87, 519 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 490 (1975); W. S. Sheldrick, Acta Crystallogr. B32, 925 (1976).
- [3] A. Schmidpeter, J. Luber, D. Schomburg u. W. S. Sheldrick, Chem. Ber. 109, 3581 (1976).
- [4] M. I. Kubachnik, V. A. Gil'yarov, N. A. Tikhonina, A. E. Kalinin, V. G. Adrianov, Yu. T. Struchkov u. G. I. Timofeeva, Phosphorus 5, 65 (1974).
- [5] A. Schmidpeter u. J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 87, 517 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 489 (1975).
- [6] (2), $F_p=140^\circ\text{C}$; $\delta^{31}\text{P}=16.4$ ppm rel. H_3PO_4 (in CH_2Cl_2); $\delta^1\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)=4.17$ ppm, d, $J_{\text{POCH}}=14.1$ Hz; kristallisiert monoklin, $P2_1/n$, mit $a=10.173(2)$, $b=8.988(2)$, $c=21.053(4)$ Å, $\beta=101.69(2)$ °, $Z=4$, $d_{\text{ber}}=1.38$ g cm⁻³. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und zu $R=0.053$, $R_w=0.047$ verfeinert für 2602 unabhängige Reflexe [$I \geq 2.0 \sigma(I)$].
- [7] H. A. E. Aly, J. H. Barlow, D. R. Russell, D. J. H. Smith, M. Swindles u. S. Trippett, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 449.

Röntgenstrukturanalyse eines 4,5-Dihydro-3*H*-1*λ*⁴,2,6-thiadiazins

Von Alfred Gieren und Franz Pertlik^[*]

Röntgenstrukturanalysen von nichtcyclischen Schwefel-diimiden^[1] legten den Schluß nahe, daß die $S^{\text{IV}}=\text{N}$ -Bindungs-

[*] Dr. habil. A. Gieren
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abt. Strukturforschung I
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried
Dr. F. Pertlik
Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität
Dr.-Karl-Lueger-Ring 1, A-1010 Wien (Österreich)