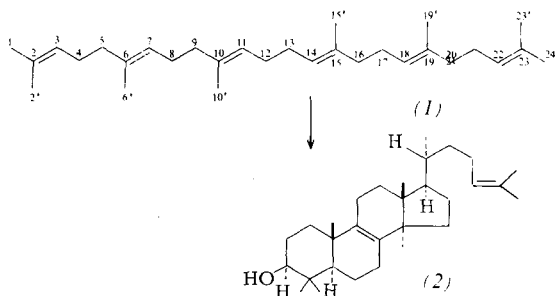


- [1] 2. Mitteilung über Tripeldecker-Verbindungen. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: W. Siebert u. K. Kinberger, *Angew. Chem.* 88, 451 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 434 (1976).
- [2] K. Kinberger, 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 geknäuelte 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  $a = 7.660(23)$ ,  $b = 6.281(2)$ ,  $c = 28.492(9)$  Å;  $\beta = 93.17(9)^{\circ}$ ;  $Z = 2$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.00 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und zu  $R_G = 0.093$  für 1035 unabhängige Reflexe verfeinert (Syntex  $P2_1$ ,  $F \geq 4.0 \sigma(F)$ ). Die Lagen der Wasserstoffatome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden und wurden

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

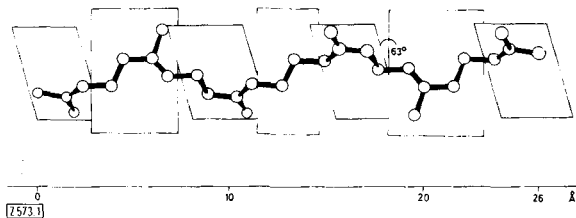


Abb. 1. Projektion des Squalen-Moleküls auf die beste Ebene durch die Kohlenstoffatome 3, 4, 5, 6, 6', 7, 8, 11, 12.

Die Molekülstruktur (Abb. 1) zeigt  $C_1$ -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.

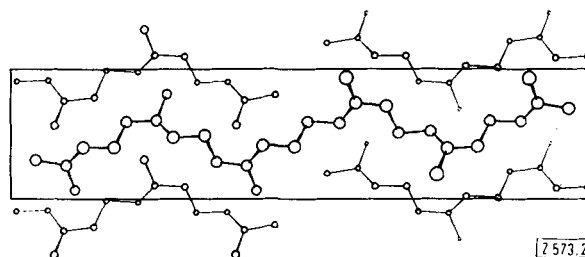


Abb. 2. Projektion entlang der  $[100]$ -Achse.

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

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

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

[+] Korrespondenzautoren.

[\*] 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