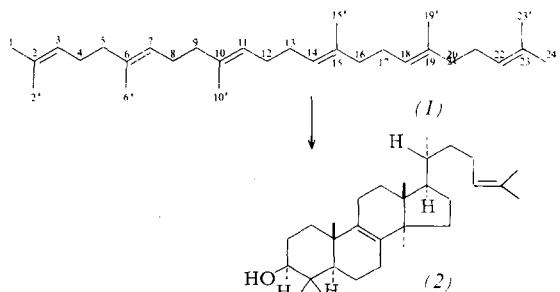


- [1] 2. Mitteilung über Tripeldecker-Verbindungen. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – I. Mitteilung: W. Siebert u. K. Kinberger, Angew. Chem. 88, 451 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 434 (1976).
- [2] K. Kinberger,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

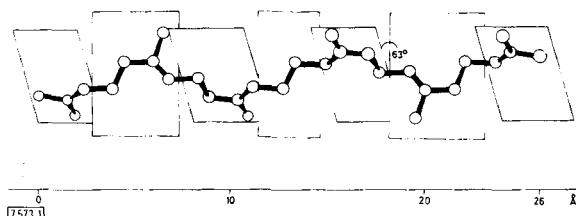


Abb. 1. Projektion des Squalen-Moleküls auf die beste Ebene durch die Kohlenstoffatome 3, 4, 5, 6, 6', 7, 8, 11, 12.
[Z 573.3]

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.

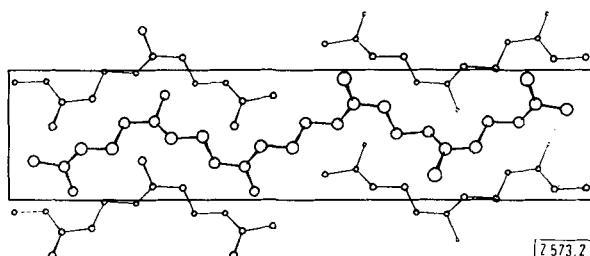


Abb. 2. Projektion entlang der [100]-Achse.
[Z 573.2]

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