

Kristall- und Molekülstruktur von 5-*tert*-Butyl-dithioisophthalsäure-*O,O'*-diethylester

Gunadi Adiwidjaja und Jürgen Voß^{*)}*

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg,
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13, und
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13^{*)}

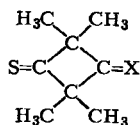
Eingegangen am 4. Februar 1977

Die Struktur der Titelsubstanz (4) wurde röntgenographisch mit Hilfe der Direktmethode bestimmt und bis zu einem R von 0.057 verfeinert. 4 kristallisiert in der Raumgruppe P_T . – Das Molekül ist fast eben gebaut; die Interplanarwinkel zwischen der Ebene des Benzolrings und denen der RO–CS-Gruppen betragen 5.3° und 7.6° . Die C=S-Bindungslänge von $1.631 \pm 0.002 \text{ \AA}$ läßt auf einen mäßig ausgeprägten Doppelbindungscharakter schließen.

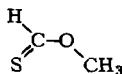
Crystal and Molecular Structure of *O,O'*-Diethyl 5-*tert*-Butyldithioisophthalate

The structure of the title compound (4) has been determined from X-ray data by means of direct methods and refined to $R = 0.057$. 4 crystallizes in the space group P_T . – The molecule is approximately planar; the interplanar angles between the plane of the benzene ring and those of the RO–CS-groups being 5.3° and 7.6° , respectively. The C=S bond length of $1.631 \pm 0.002 \text{ \AA}$ points to a moderate double bond character.

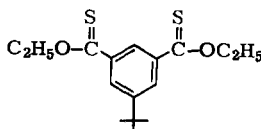
Während die Molekülstrukturen und Bindungslängen aller Typen von Carbonylverbindungen genau bekannt sind, fehlen entsprechende Angaben für einige wichtige Thiocarbonylverbindungen. So sind bisher außer einigen Thioaldehyden^{1–5)} nur zwei Thioketone (1⁶⁾ und 2⁷⁾), die aber wegen der Ringspannung und möglicher 1,3-Wechsel-



1: X = O
2: X = S



3



4

- ¹⁾ D. R. Johnson, F. X. Powell und W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 136 (1971).
²⁾ H. W. Kroto, B. M. Landsberg, R. J. Suffolk und A. Vodden, *Chem. Phys. Lett.* **39**, 265 (1974) [*C. A.* **82**, 177817 (1975)].
³⁾ H. W. Kroto und B. M. Landsberg, *J. Mol. Spectrosc.* **62**, 346 (1976).
⁴⁾ A. Sharma und R. C. G. Killean, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **30**, 2869 (1974).
⁵⁾ R. C. G. Killean, J. C. Lawrence, J. U. Cameron und A. Sharma, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **31**, 1217 (1975).
⁶⁾ C. D. Shirrell und D. E. Williams, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **30**, 1974 (1974).
⁷⁾ C. D. Shirrell und D. E. Williams, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **29**, 1648 (1973).

wirkungen im Vierring besondere Bindungsverhältnisse aufweisen, untersucht worden, und nur eine Arbeit über einen Thionester (3) liegt vor, dessen Molekülstruktur in der Gasphase durch Elektronenbeugung bestimmt wurde⁸⁾.

Einer der Gründe dafür ist sicher, daß viele Thiocarbonylverbindungen sehr unbeständig sind. — Wir haben die sehr gut kristallisierende Titelverbindung 4 herangezogen, um mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse die geometrischen Eigenschaften der RO—CS-Gruppe zu studieren.

Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe

4 wurde nach Literaturangaben⁹⁾ synthetisiert und durch Kristallisation aus Ethanol in zitronengelben Prismen (Schmp. 46°C) erhalten.

Aus Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden vorläufige Gitterkonstanten und die trikline Kristallklasse ermittelt. Die zentrosymmetrische Raumgruppe $P_{\bar{1}}$ ließ sich durch die Mittelung der E - und $(E^2 - 1)$ -Werte sowie einen $N(Z)$ -Test erschließen.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe eines von Eck¹⁰⁾ verfaßten Rechenprogramms anhand der mit einem Einkristalldiffraktometer (AED, Fa. Siemens) gemessenen 35 ϑ -Werte von relativ starken Reflexen im höheren ϑ -Bereich (Cu- K_{α} -Strahlung).

Es ergaben sich folgende Kristalldaten:

$a = 10.323 \pm 0.003 \text{ \AA}$	$\alpha = 99.54 \pm 0.05^\circ$	$V = 882 \text{ \AA}^3$
$b = 14.912 \pm 0.003 \text{ \AA}$	$\beta = 105.75 \pm 0.05^\circ$	$d_x = 1.18 \text{ gcm}^{-3}$
$c = 6.382 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$\gamma = 105.30 \pm 0.02^\circ$	$\mu(\text{Cu-}K_{\alpha}) = 26.42 \text{ cm}^{-1}$
		Raumgruppe $P_{\bar{1}}$

Die Intensitäten wurden an einem Kristall der Größe $0.30 \times 0.20 \times 0.40 \text{ mm}$ mit dem oben genannten Einkristalldiffraktometer unter Verwendung von graphit-monochromatisierter Cu- K_{α} -Strahlung gesammelt. Die Auswertung der Daten geschah mit Hilfe des Rechenprogramms von Eck¹⁰⁾. An den Intensitäten wurde außer der Lorentz-Polarisationskorrektur für monochromatische Strahlung eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Anzahl der für die Verfeinerung verwendeten, reduzierten Strukturamplituden betrug 3308.

Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur

Die Vorzeichenbestimmung der 490 stärksten E -Werte erfolgte mit der Direktmethode (MULTAN¹¹⁾) durch die Festlegung von acht Phasen. Für die Ursprungsbestimmung wurden die Reflexe (0, 7, -5), (7, 1, -4) und (0, 2, 1) verwendet. Die Vorzeichen der Reflexe (10, 0, -4) und (0, 10, 4) wurden positiv, die der Reflexe (0, 12, -3), (7, -1, -4) und (6, 5, -2) negativ angenommen. Alle schweren Atome bis auf die zwei Methyl-Kohlenstoffatome in den Ethylresten (C5 und C7) waren durch das anschließend berechnete E -Map- und Peaksuchprogramm lokalisierbar.

Nach der Verfeinerung¹²⁾ der ermittelten Parameter ließen sich durch Fourier- und Differenz-Fourier-Synthese¹³⁾ die restlichen Kohlenstoff- und die Wasserstoffatomlagen

⁸⁾ J. De Rooij, F. C. Mijlhoff und G. Renes, J. Mol. Struct. **25**, 169 (1975).

⁹⁾ J. Voß, W. Schmäser und K. Schlapkohl, J. Chem. Res. (M) **1977**, 1801.

¹⁰⁾ J. Eck, Hamburg, unveröffentl. Rechenprogramme.

¹¹⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).

¹²⁾ W. R. Büsing, K. O. Martin, H. A. Levy, R. D. Ellison, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, C. K. Johnson und W. A. Thiessen, ORXFLS 3, a FORTRAN Crystallographic least squares program, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1971.

¹³⁾ G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.

bestimmen. Die weitere Verfeinerung¹⁴⁾ mittels anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff konvergierte auf einen *R*-Wert von 0.057. Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt. Abb. 1, gezeichnet durch das Programm ORTEP¹⁵⁾, stellt die räumliche Atomanordnung des Moleküls dar. Die Ellipsoide der

Tab. 1. Atomparameter in der 4-Kristallstruktur. Die Parameter sind bis auf den Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren von Wasserstoffatomen mit 10^4 multipliziert. Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle des zugehörigen Parameterwertes. Die β -Werte sind auf folgenden Ausdruck bezogen: $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$

Atom	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S1	9828(1)	6184(1)	7064(1)	118(1)	91(1)	549(3)	51(1)	157(1)	121(1)
S2	9675(1)	8430(1)	1547(2)	144(1)	122(1)	769(4)	86(1)	162(2)	196(1)
O1	2223(1)	5796(1)	7918(3)	111(2)	76(1)	479(6)	38(1)	113(2)	111(2)
O2	1957(2)	8728(1)	352(3)	155(2)	81(1)	532(7)	53(1)	121(3)	128(2)
C1	1395(2)	6242(1)	6885(4)	100(2)	59(1)	381(7)	27(1)	80(3)	61(2)
C2	1218(2)	8341(2)	1569(4)	122(2)	66(1)	457(8)	39(1)	88(4)	88(3)
C31	2084(2)	6815(1)	5549(4)	99(2)	59(1)	381(7)	29(1)	84(3)	67(2)
C32	1348(2)	7281(1)	4201(4)	98(2)	60(1)	424(7)	31(1)	87(3)	72(2)
C33	1994(2)	7819(1)	2973(4)	103(2)	62(1)	404(7)	33(1)	81(3)	75(2)
C34	3390(2)	7890(2)	3105(4)	105(2)	69(1)	407(7)	30(1)	90(3)	83(3)
C35	4152(2)	7434(2)	4430(4)	94(2)	70(1)	375(7)	30(1)	79(3)	71(2)
C36	3483(2)	6891(1)	5649(4)	95(2)	70(1)	384(7)	35(1)	80(3)	80(2)
C4	1730(3)	5180(2)	9271(5)	140(3)	77(1)	497(10)	39(2)	135(4)	118(3)
C5	2752(4)	4647(3)	-166(9)	211(5)	122(3)	925(21)	94(3)	259(9)	249(7)
C6	1388(4)	9249(2)	-1180(6)	220(4)	84(2)	547(11)	61(2)	106(6)	139(4)
C7	2538(5)	9703(3)	-2024(7)	295(7)	92(2)	600(14)	59(3)	204(8)	141(5)
C8	5706(2)	7564(2)	4587(4)	96(2)	97(2)	462(9)	39(2)	96(4)	106(3)
C9	6603(3)	8580(3)	6006(7)	117(3)	127(3)	660(16)	16(2)	70(6)	51(6)
C10	6268(3)	6843(3)	5689(8)	145(4)	162(3)	702(16)	97(3)	173(6)	214(7)
C11	5849(3)	7435(3)	2239(5)	137(3)	123(2)	547(11)	65(2)	165(5)	134(4)

Atom	X	Y	Z	β	Atom	X	Y	Z	β
H32	316(30)	7205(18)	4056(46)	3.94(57)	H72	2940(39)	9250(25)	-2727(61)	6.41(87)
H36	3971(27)	6533(17)	6522(44)	3.13(50)	H73	2256(40)	81(27)	-2930(64)	7.21(92)
H34	3834(31)	8295(20)	2308(51)	4.56(64)	H91	6269(37)	9102(23)	5378(58)	5.79(81)
H41	679(29)	4679(18)	8267(43)	3.41(53)	H92	6511(42)	8652(27)	7570(74)	7.80(107)
H42	1749(31)	5635(20)	662(52)	4.30(64)	H93	7589(38)	8670(22)	6090(55)	5.52(72)
H51	2758(48)	4306(30)	8438(81)	8.54(129)	H101	6298(44)	6972(29)	7193(74)	7.91(110)
H52	3744(49)	5091(29)	632(74)	8.57(112)	H102	5611(35)	6177(23)	4705(54)	4.77(75)
H53	2445(42)	4242(28)	638(67)	7.02(91)	H103	7265(38)	6946(21)	5723(64)	5.44(72)
H61	1119(35)	9791(24)	-275(59)	5.90(78)	H111	5127(39)	6720(25)	1219(60)	6.34(82)
H62	576(34)	8772(21)	-2408(54)	4.46(67)	H112	5553(34)	7890(22)	1428(57)	6.60(75)
H71	3449(39)	235(25)	-688(60)	5.89(81)	H113	6854(39)	7555(24)	2383(59)	6.33(80)

[C 42/77, Tab. 1]

¹⁴⁾ Atomstreuftaktoren des C- und O-Atoms wurden aus der Arbeit von *H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea* und *S. Skillman*, *Acta Crystallogr.* **17**, 1040 (1964), die des H-Atoms der Arbeit von *R. F. Stewart, E. R. Davidson* und *W. T. Simpson*, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965), entnommen.

¹⁵⁾ *C. K. Johnson*, ORTEP: ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1966.

schweren Atome begrenzen 35% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Maßstab der Wasserstoffatome ist willkürlich gewählt. Die Bindungsabstände und -winkel wurden mit Hilfe des Rechenprogramms ORFFE 3¹⁶⁾ berechnet (vgl. Tab. 2).

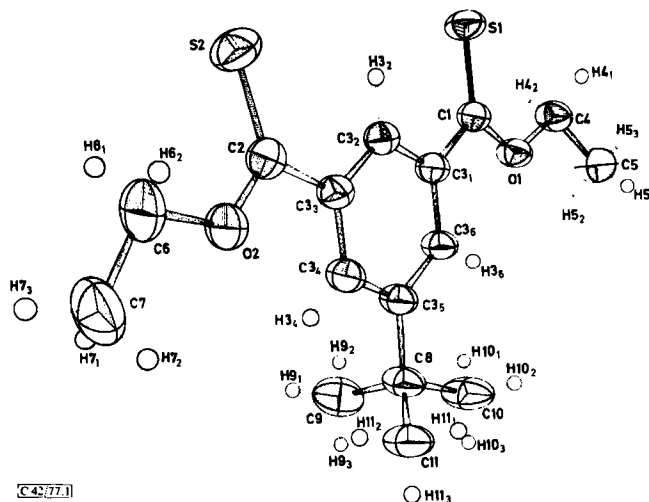


Abb. 1. Räumliche Atomanordnung der Schwingungsellipsoide im Molekül 4

Diskussion der Molekül- und Kristallstruktur

Abb. 1 ist zu entnehmen, daß beide Thionestergruppierungen von 4 in der *Z*-Konfiguration vorliegen. Dies bestätigt Ergebnisse, die man aufgrund von Dipolmoment-^{17,18)} und schwingungsspektroskopischen¹⁹⁾ Messungen erhalten hat, und zeigt, daß Thionester eine analoge Struktur aufweisen wie die schwefelfreien Carbonsäureester^{19,20)}. Im Gegensatz zu 3 mit einem Torsionswinkel zwischen der C–O–C- und der O–C–S-Ebene von 16°⁸⁾ sind die Ethoxythiocarbonylgruppen in 4 planar gebaut. Die Interplanarwinkel θ_1 und θ_2 zwischen der Ebene des Benzolrings und den durch die Atome S1, C1, O1 und C31 bzw. S2, C2, O2 und C33 definierten Ebenen betragen 5,3° bzw. 7,6°.

D. h., abgesehen von der *tert*-Butylgruppe, ist das gesamte Molekülgerüst weitgehend eingeebnet. Im Kristallverband können sich daher Molekülschichten parallel zur [1,0,0]-Richtung ausbilden.

Die Torsionswinkel θ_1 und θ_2 sind wesentlich kleiner als die entsprechenden Werte bei aromatischen Thioamiden. So findet man für die unsubstituierten Pyridin-4-thiocarbonsäureamide 5 Winkel θ zwischen 28° und 38°. Dies entspricht offenbar einem energetischen Kompromiß

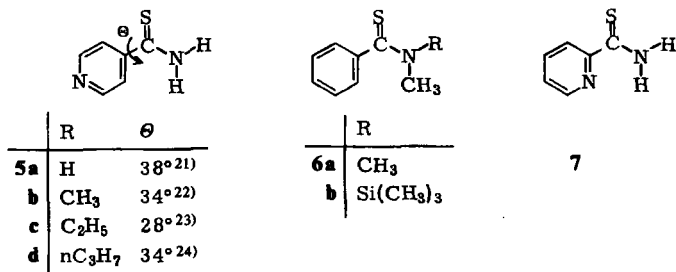
¹⁶⁾ W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, G. M. Brown, C. K. Johnson und W. A. Thiessen, ORFFE 3, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1971.

¹⁷⁾ H. Lumbruso und P. Reynand, C. R. Acad. Sci., Ser. C 262, 1739 (1966).

¹⁸⁾ O. Exner, V. Jehlička und A. Ohno, Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 2157 (1971).

¹⁹⁾ P. Stäglich, K. Thimm und J. Voß, Liebigs Ann. Chem. 1974, 671.

²⁰⁾ G. I. L. Jones und N. L. Owen, J. Mol. Struct. 18, 1 (1973).



zwischen der Tendenz zur völligen Einebnung aufgrund mesomerer Wechselwirkung ($\theta = 0^\circ$ ²⁵⁾) und dem Zwang, der sterischen Behinderung zwischen den Protonen in der Aminogruppe und in der *ortho*-Stellung des aromatischen Ringes auszuweichen. Dementsprechend führt die Schwächung der Konjugation im Hydrobromid von **5c** ($\theta = 58^\circ$ ²⁶⁾) ebenso wie eine Erhöhung des Raumbedarfs der Aminogruppe bei den disubstituierten Thiobenzamiden **6** ($\theta = 63^\circ$ ^{27, 28)}) zu stärkerer Torsion, wohingegen ein Abbau der Verspannung in **7** ($\theta = 10^\circ$ ²⁹⁾); dem ein *ortho*-Proton fehlt, die Verdrehung beseitigt.

Ähnliches trifft für **4** zu, da seine Ethylreste in der vorliegenden *Z*-Konfiguration vom Benzolring abgewendet sind. — Das vorliegende Datenmaterial zeigt, daß das Thiocarbonyl-Schwefelatom im Gegensatz zu Literaturangaben²³⁾ nicht zu deutlichen Behinderungen Anlaß gibt, obwohl der gemessene Abstand S2...H32 bei **4** mit 2.715 Å geringer als die Summe der *van der Waals*-Radien ($r_X + r_H = 3.05 \text{ Å}$ ³⁰⁾), allerdings größer als die der *Bartell*-Radien ($r_X + r_H = 2.44 \text{ Å}$ ³¹⁾) ist.

Die beiden C=S-Gruppen sind im 4-Molekül parallel zueinander angeordnet (Abb. 1). Dies ist eine ungünstige Struktur, da sich die beiden RO—CS-Gruppendifolmomente, deren Richtung fast mit der C—S-Kernverbindungsline zusammenfällt³²⁾, addieren. Im Kristallgitter liegen aber benachbarte Moleküle in der *ab*-Ebene einander so gegenüber (Abb. 2), daß eine intermolekulare Dipolkompensation eintreten kann, ganz ähnlich, wie wir sie beim Oxalsäure-bis(di-*tert*-butylmethylester) beobachten konnten³³⁾.

Die hydrophoben CH₃CH₂- und (CH₃)₃C-Gruppen verschiedener Moleküle kommen sich dabei sehr nahe (Abb. 2).

Die charakteristischen Bindungslängen und -winkel sind in beiden Thionestergruppen gleich (Tab. 2). Mit $d(\text{C}=\text{S}) = 1.631 \pm 0.002 \text{ Å}$ nimmt **4** in der Reihe der Thiocarbonyl-

²¹⁾ J.-C. Colleter und M. Gadret, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 3463.

²²⁾ J.-C. Colleter, M. Gadret und M. Goursolle, C. R. Acad. Sci., Ser. C 268, 1754 (1969); M. Gadret und M. Goursolle, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 108, 38 (1969) [C. A. 71, 106407 (1969)].

²³⁾ M. Alléaume, F. Leroy, M. Gadret und M. Goursolle, Acta Crystallogr., Sect. B 29, 1994 (1973).

²⁴⁾ J.-C. Colleter, M. Gadret und M. Goursolle, Acta Crystallogr., Sect. B 26, 1510 (1970).

²⁵⁾ G. C. Pappalardo und S. Gruttadauria, Phosphorus Sulfur 1, 1 (1976).

²⁶⁾ J.-C. Colleter und M. Gadret, Acta Crystallogr., Sect. B 24, 519 (1968).

²⁷⁾ W. Walter, S. Harto und J. Voß, Acta Crystallogr., Sect. B 32, 2876 (1976).

²⁸⁾ G. Adiwidjaja und H.-W. Lücke, J. Mol. Struct., im Druck.

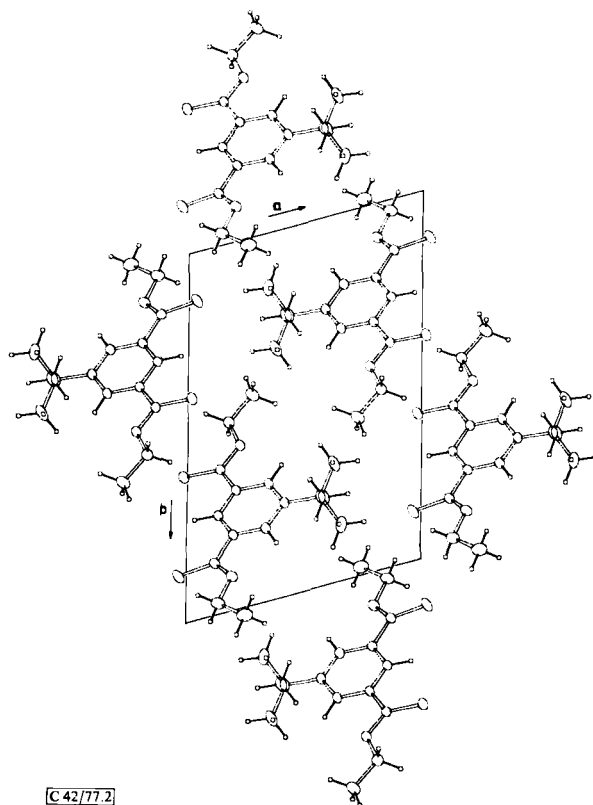
²⁹⁾ T. C. Downie, W. Harrison, E. S. Raper und M. A. Hepworth, Acta Crystallogr., Sect. B 28, 283 (1972).

³⁰⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 242, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

³¹⁾ D. O. Hughes, Tetrahedron 24, 6423 (1968).

³²⁾ O. Exner, V. Jehlička und J. Firl, Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 2936 (1971).

³³⁾ G. Adiwidjaja und J. Voß, Chem. Ber. 109, 761 (1976).



[C 42/77.2]

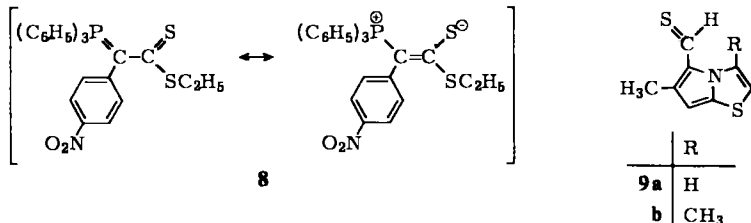
Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur von 4 in *c*-Richtung

Tab. 2. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) mit Standardabweichungen

C1-C3 ₁	1.489(3)	C6-O2	1.444(3)	C3 ₃ -C3 ₄ -C3 ₅	119.5(2)
C1-O1	1.321(2)	C3 ₅ -C8	1.536(3)	C3 ₄ -C3 ₅ -C3 ₆	121.8(2)
C1-S1	1.633(2)	C8-C9	1.525(5)	C3 ₅ -C3 ₆ -C3 ₁	117.9(2)
C2-C3 ₃	1.491(3)	C8-C10	1.531(4)	C3 ₆ -C3 ₁ -C3 ₂	121.1(2)
C2-O2	1.325(3)	C8-C11	1.531(4)	C1-C3 ₁ -C3 ₂	119.5(2)
C2-S2	1.629(2)	C3 ₂ -H3 ₂	1.02(3)	C1-C3 ₁ -C3 ₆	120.3(2)
C3 ₁ -C3 ₂	1.386(3)			C2-C3 ₃ -C3 ₂	120.2(2)
C3 ₂ -C3 ₃	1.383(3)	C3 ₁ -C1-S1	124.2(1)	C2-C3 ₃ -C3 ₄	120.3(2)
C3 ₃ -C3 ₄	1.394(3)	C3 ₁ -C1-O1	111.1(2)	C8-C3 ₅ -C3 ₄	119.9(2)
C3 ₄ -C3 ₅	1.382(3)	S1-C1-O1	124.8(2)	C8-C3 ₅ -C3 ₆	122.1(2)
C3 ₅ -C3 ₆	1.394(3)	C3 ₃ -C2-S2	124.6(2)	C1-O1-C4	119.6(2)
C3 ₆ -C3 ₁	1.402(3)	C3 ₃ -C2-O2	110.8(2)	O1-C4-C5	106.8(2)
C4-C5	1.485(3)	S2-C2-O2	124.6(2)	C2-O2-C6	120.3(2)
C4-O1	1.450(3)	C3 ₁ -C3 ₂ -C3 ₃	119.5(2)	O2-C6-C7	107.0(3)
C6-C7	1.484(5)	C3 ₂ -C3 ₃ -C3 ₄	120.1(2)		

[C 42/77. Tab. 3]

verbindungen neben **3** (1.612 \AA^{31}) eine Mittelstellung ein. Der Dithioester **8** (1.691 \AA^{34}), Kaliumdithioacetat (1.671 \AA^{35}), Thioamide ($\approx 1.67 \text{ \AA}^{21-24, 26-29, 36}$) und die heteroaromatischen Thioaldehyde **9** ($1.658 \pm 0.002^{4, 5}$) haben längere, dagegen aliphatische Thioaldehyde ($\text{H}_2\text{C}=\text{S}$: 1.611 \AA^1 , $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{S}$: 1.610 \AA^3), die Thioketone **1** (1.544 \AA^6) und **2** (1.608 \AA^7) sowie Thioketene (1.56 \AA^{37} , 1.569 \AA^{38}) kürzere C=S-Bindungen.



Damit sind die Vorstellungen über Bindungsordnungen in Einklang zu bringen, wonach z. B. der Doppelbindungscharakter bei Thioamiden gering, aber bei Thioketonen und Thioketenen stark ausgeprägt sein sollte.

Das Vergleichsmaterial ist, wie eingangs erwähnt, für eine genauere und umfassende Beurteilung der Bindungsverhältnisse (Hybridisierung und Ladungsverteilung) nicht ausreichend. Wir meinen aber, mit der Untersuchung von **4** eine Lücke geschlossen zu haben, und werden demnächst über die Röntgenstrukturanalyse eines regulären Dithioesters (das als Phosphoniumthiolat auffaßbare **8** ist sicher ein Sonderfall) berichten³⁹⁾.

³⁴⁾ G. Bombieri, E. Forsellini, U. Chiacchio, P. Fiandaca, G. Purello, E. Foresti und R. Graziani, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1976, 1404.

³⁵⁾ M. M. Borel und M. Ledesert, Z. Anorg. Allg. Chem. 415, 285 (1975).

³⁶⁾ G. Adiwidjaja und J. Voß, Chem. Ber. 110, 1159 (1977).

³⁷⁾ K. Georgiou, H. W. Kroto und B. M. Landsberg, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 739.

³⁸⁾ E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, Angew. Chem. 88, 25 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 40 (1976).

³⁹⁾ Es handelt sich um 4-*tert*-Butyldithiobenzoessäure-methylester mit $d(\text{C}=\text{S}) = 1.630 \text{ \AA}$ (G. Adiwidjaja und J. Voß, J. Chem. Res. 1977, im Druck).