

Kristall- und Molekülstruktur eines Ketens, eines Thioketens und eines Thioketen-S-oxids

Ernst Schaumann^{*)}, Surya Harto^{*)} und Gunadi Adiwidjaja^{**)†}

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

Eingegangen am 9. November 1978

Ausgehend vom Thioketen **8** sind durch oxidative Entschwefelung mit 1-Pyrrolin-1-oxiden das Keten **7** und durch Persäure-Oxidation das Thioketen-S-oxid **9** zugänglich, das als Diastereomerengemisch **9a, b** anfällt. Die Strukturen der Heterocumulene **7, 8** und **9a** wurden röntgenographisch bestimmt und bis zu *R*-Werten von 0.063 (**7**), 0.051 (**8**) bzw. 0.068 (**9a**) verfeinert. Im Einklang mit Hybridisierungsvorstellungen ist das Heterocumulensystem in **7, 8** und **9a** linear, aber das Sauerstoffatom in **9a** in der Spiegelebene des Moleküls abgewinkelt. Die Bindungsängen im Heterocumulenteil von **7, 8** und **9a** erlauben im Vergleich mit Literaturdaten Aufschlüsse über die Elektronenverteilung in verschiedenen Heterocumulen-Klassen. Der Vergleich von **7, 8** und **9a** untereinander zeigt auffallend geringe Änderungen im C=C-Abstand.

Crystal and Molecular Structures of a Ketene, a Thioketene, and a Thioketene S-Oxide

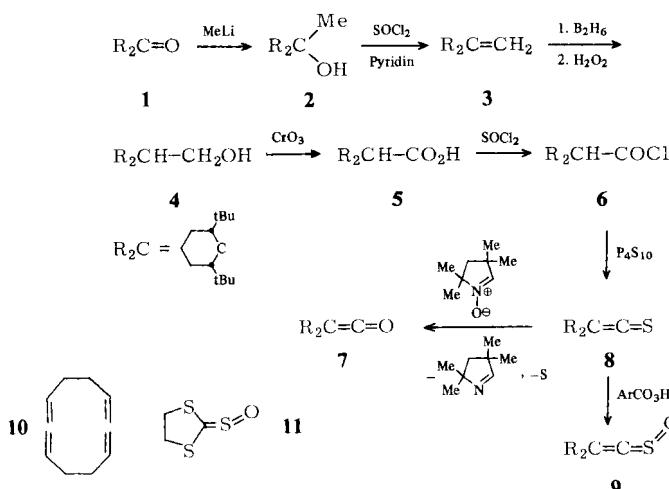
Starting from the thioketene **8**, the corresponding ketene **7** is accessible *via* oxidative desulfurization by 1-pyrroline 1-oxides and the thioketene S-oxide **9** by oxidation with a peracid; **9** is isolated as a mixture of diastereomers **9a, b**. The structures of the heterocumulenes **7, 8**, and **9a** have been determined from *X*-ray data and refined to *R* = 0.063 (**7**), 0.051 (**8**), and 0.068 (**9a**), respectively. In accordance with considerations based on hybridisation, the heterocumulene system in **7, 8**, and **9a** is linear, but the oxygen atom in **9a** is bent off in the mirror plane of the molecule. By comparison with literature data, the bond distances in the heterocumulene moiety of **7, 8**, and **9a** allow insights into the electron-distribution in various classes of heterocumulenes. The comparison of **7, 8**, and **9a** with one another reveals strikingly low variations of the C=C distance.

Strukturuntersuchungen an Heterocumulenen sind bisher weitgehend auf Messungen in der Gasphase beschränkt geblieben (vgl. Tab. 2). Der Grund hierfür liegt einmal in der vielfach hohen Flüchtigkeit der einfachen Heterocumulene, zum anderen aber auch an der ausgeprägten Reaktivität vieler Vertreter, die oft nur Untersuchungen an verdünnten Gasen zuläßt. Entsprechend sind wegen des Mangels an kristallinen Verbindungen und der für instabile Vertreter zu langen Meßzeit nur wenige Einkristalluntersuchungen bekannt geworden, so daß eine vergleichende Diskussion der vorhandenen Daten kaum möglich ist. Für die hochreaktiven Ketene¹⁾ und ebenso die notorisch instabilen Thioketene²⁾ hat sich jedoch zeigen lassen, daß sterisch anspruchsvolle Substituenten das Heterocumulensystem kinetisch zu stabilisieren vermögen. Bei 1,3-Di-*tert*-butylcyclohexan-Derivaten konnten wir zudem auch kristalline Verbindung erhalten. Damit waren die Voraussetzungen für eine umfassende Röntgen-Strukturuntersuchung an diesen Stoffklassen gegeben, in die auch das gleichartig substituierte Thioketen-S-oxid einbezogen wurde³⁾.

Darstellung der Heterocumulene 7–9

Schlüsselverbindung für die Darstellung der Heterocumulene **7–9** ist das Carbonäurechlorid **6**, das analog zu der von Newman für die Synthese des 2-*tert*-Butyl-3,3-dimethylbutyrylchlorids („Di-*tert*-butylacetylchlorid“) angegebenen Reaktionsfolge¹⁾ ausgehend vom Keton **1** zugänglich ist. Bemerkenswert ist der Schritt **2** → **3**, der im Gegensatz zur Reaktion sterisch weniger gehinderter 1-Alkylcyclohexanole⁴⁾ mit hoher Selektivität das Hofmann-Eliminierungsprodukt mit exocyclischer Doppelbindung liefert.

Die Dehydrohalogenierung von **6** zum Keten **7** durch Einwirkung tertiärer Amine ergab ein nur schlecht zu reinigendes Produkt. In einfacher Weise lässt sich **7** jedoch durch Umsetzung des Thioketens **8**^{2b)} mit Nitronen vom 1-Pyrrolin-1-oxid-Typ erhalten. Im Gegensatz zur Reaktion sterisch weniger gehinderter Thioketene wird dabei kein α -Thiolacton gebildet⁵⁾, sondern es tritt auch unter milden Reaktionsbedingungen oxidative Entschwefelung zum Keten **7** ein.



Die Oxidation des Thioketens **8** mit *m*-Chlorperbenzoësäure führt zum Thioketen-S-oxid **9**, das dabei als Gemisch zweier Isomerer **9a, b** anfällt. Die Verbindungen sind chromatographisch trennbar, unterscheiden sich in ihren spektroskopischen Daten aber nur wenig (Tab. 4). Die Ursache für die Bildung von zwei Oxidationsprodukten wird unten anhand der Röntgenstrukturanalyse des in geringerer Ausbeute erhaltenen, in Ethanol schwerer löslichen Isomeren **9a** diskutiert.

Diskussion der Molekülstrukturen von **7**, **8** und **9a**

Konformation des Ringes: In den drei untersuchten Verbindungen liegt der Cyclohexanring in der Sesselkonformation vor (Abb.). Beide *tert*-Butyl-Gruppen sind stets äquatorial, also in der *cis*-Konfiguration, angeordnet. Die Methyl-Gruppen der *tert*-Butyl-Reste stehen in der gestaffelten Konformation „auf Lücke“ zu den Ringkohlenstoffatomen und schirmen das Heterocumulensystem ab, woraus die besondere Stabilität von **7–9** und die am Beispiel von **8** beobachtete geringe Bereitschaft zu Cycloadditionsreaktionen⁶⁾ verständlich werden.

Im einzelnen läßt sich die Konformation des Cyclohexan-Rings durch die Winkel zwischen den drei Flächen kennzeichnen, die durch die Atome des Heterocumulensystems und C 22 sowie C 24 (Fläche 1), dann die mittleren Ringatome C 22, C 23, C 25 und C 26 (Fläche 2) und schließlich durch die Kohlenstoffatome C 23-C 25 (Fläche 3) aufgespannt werden. Interessanterweise ergeben sich hier regelmäßige Veränderungen für die Winkel zwischen den Normalen der Flächen:

Winkel Fläche 1/Fläche 2 in **7**: 57.9 in **8**: 62.8 in **9a**: 64.2°

Winkel Fläche 2/Fläche 3 52.2 50.1 49.1°

Winkel Fläche 1/Fläche 3 5.6 12.7 15.1°

Man erkennt, daß in keiner der drei Verbindungen eine ideale Sesselform erreicht wird, für die sich die Winkel zwischen den Flächen 1 und 2 sowie 2 und 3 zu 54.7° und der Winkel der Flächen 1 und 3 zu 0° ergeben müßten. Die Ursache liegt offenbar in der Ablachung des sp^2 -hybridisierten C 21, die von **7** über **8** zum S-Oxid **9a** zunimmt.

Unter den Bindungslängen im Cyclohexan-Gerüst (Tab. 1) sollten die Atomabstände zum sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom C 21 besonders kurz sein. Dieser Effekt ist jedoch kaum merklich; die Abstände von C 22 und C 26 zu C 21 sind nur unwesentlich kürzer als die Bindungslängen C 22—C 23 und C 25—C 26. Die kürzesten CC-Abstände im Cyclohexan-Ring werden stets für die Bindung zu C 24 gefunden.

Tab. 1. Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **7** ($X = O$), **8** ($X = S$) und **9a** ($X = SO$) ohne Wasserstoffatome

Abstände	7	8	9a		7	8	9a
	7	8	9a		7	8	9a
O—S	—	—	143.6(2)	C25—C26	153.0(2)	153.3(4)	152.2(3)
X—C 1	117.9(2)	156.6(3)	158.2(2)	C26—C 3	154.7(1)	154.1(3)	155.4(3)
C 1—C21	128.0(2)	123.7(3)	129.6(3)	C 3—C 4	153.4(2)	152.7(4)	152.6(3)
C21—C22	152.5(1)	153.6(3)	153.0(3)	C 3—C 5	152.7(2)	152.7(4)	151.1(4)
C21—C26	152.5(1)	153.2(3)	152.6(3)	C 3—C 6	153.7(2)	153.0(4)	153.6(3)
C22—C23	153.0(2)	153.1(3)	153.4(3)	C 7—C 3	153.4(2)	152.4(4)	151.9(4)
C22—C 7	154.7(1)	154.8(3)	154.7(3)	C 7—C 9	152.7(2)	152.5(4)	153.3(5)
C23—C24	152.3(2)	151.9(4)	152.7(4)	C 7—C10	153.7(2)	153.5(4)	154.1(4)
C24—C25	152.3(2)	153.0(4)	151.6(4)				
Winkel	7	8	9a		7	8	9a
O—S—C 1	—	—	115.8(1)	C25—C26—C 3	114.5(1)	114.7(2)	115.1(2)
X—C 1—C21	177.6(2)	178.1(2)	175.6(2)	C26—C 3—C 4	110.0(1)	110.2(2)	110.0(2)
C 1—C21—C22	122.0(1)	123.3(2)	124.1(2)	C26—C 3—C 5	112.8(1)	112.4(3)	113.7(2)
C 1—C21—C26	122.0(1)	124.5(2)	123.8(2)	C26—C 3—C 6	108.3(1)	107.9(3)	107.3(2)
C22—C21—C26	115.7(2)	111.8(2)	111.7(2)	C 4—C 3—C 5	110.0(1)	110.1(3)	109.8(2)
C21—C22—C23	107.2(1)	106.2(2)	105.6(2)	C 4—C 3—C 6	106.9(1)	107.8(3)	106.8(2)
C21—C22—C 7	117.6(1)	118.7(2)	118.3(2)	C 5—C 3—C 6	108.7(1)	108.3(3)	108.7(2)
C23—C22—C 7	114.5(1)	114.7(2)	114.4(2)	C22—C 7—C 8	110.0(1)	109.9(2)	110.5(2)
C22—C23—C24	111.0(1)	111.6(3)	111.5(2)	C22—C 7—C 9	112.8(1)	113.2(3)	112.7(3)
C23—C24—C25	111.7(2)	112.1(3)	111.6(2)	C22—C 7—C10	108.3(1)	107.7(2)	106.8(2)
C24—C25—C26	111.0(1)	111.3(3)	112.2(2)	C 8—C 7—C 9	110.0(1)	109.7(3)	110.6(3)
C21—C26—C 3	107.2(1)	106.5(3)	105.2(2)	C 8—C 7—C10	106.9(1)	107.7(3)	108.0(3)
C21—C26—C 3	117.6(1)	118.5(2)	118.5(2)	C 9—C 7—C10	108.7(1)	108.4(3)	108.0(3)

Das Heterocumulensystem: In **7** und **8** sowie im CCS-Teil von **9a** ist das Heterocumulensystem entsprechend der sp-Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms so gut wie linear gebaut (Tab. 1). Das Sauerstoffatom in **9a** ist dagegen in der Spiegelebene des Kohlenwasserstoff-Gerüsts abgewinkelt. Dies ist ebenfalls die nach der Hybridisierung in dieser Allen-ähnlichen Struktur zu erwartende Orientierung. Von den beiden möglichen Einstellungen zum konformativ fixierten Cyclohexan-Ring nimmt das Sauerstoffatom eine *syn*-Position ein (Abb.). Es liegt jetzt nahe, für das andere bei der Oxidation von **8** entstehende Isomere **9b** die sterisch etwas günstigere *anti*-Anordnung von Sauerstoffatom und Sechsring anzunehmen. Da **9a** und **b** bei Raumtemperatur keinerlei Tendenz zur Äquilibrierung zeigen, muß eine relativ hohe Energiebarriere der Inversion am Schwefel bzw. der Rotation um die C=S-Bindung vorliegen. Untersuchungen an nicht cumulierten Thiocarbonyl-S-oxiden deuten auf einen Rotationsmechanismus^{7,8)} mit Aktivierungsenthalpien von ca. 140 kJ/mol⁸⁾.

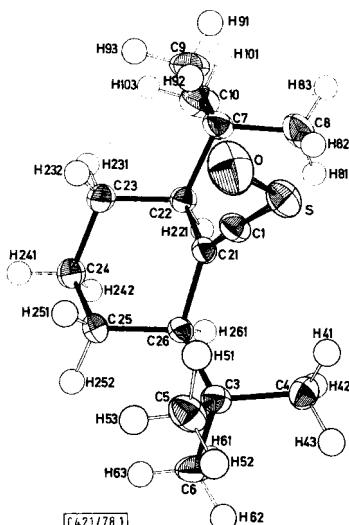


Abb.: Räumliche Anordnung der Schwingungsellipsoide von **9a**. Die angegebene Numerierung der Atome gilt entsprechend auch für **7** und **8**

Die Abwinkelung des Sauerstoffatoms in **9a** liegt mit fast 116° in derselben Größenordnung wie beim Thioformaldehyd-S-oxid (**24**), dem einfachsten Sulfin (114.7°)⁹⁾, und wie bei röntgenographisch vermessenen, komplizierteren Sulfinen ($113.3 - 115.2^\circ$)¹⁰⁾. Aus diesen Werten der Winkel ist auf sp²-Hybridisierung des Schwefelatoms geschlossen worden, wobei die Abweichung vom Idealwert 120° auf Abstoßung der freien Elektronenpaare am Schwefel- und am Sauerstoffatom zurückgeführt wurde^{10a)}.

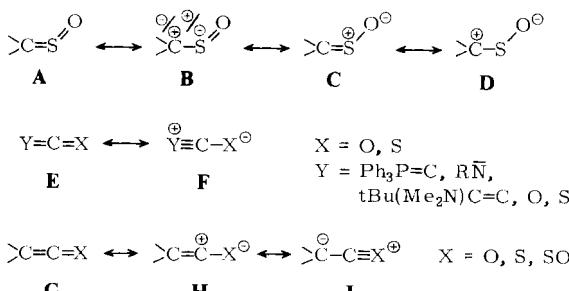
Der Vergleich der für das Heterocumulensystem in **7**, **8** und **9a** ermittelten Bindungslängen (Tab. 1) mit Literaturdaten (Tab. 2) zeigt für **7**, daß gegenüber Keten (**13**) und Dimethylketen (**14**) der C=C-Abstand verkürzt und gleichzeitig der C=O-Abstand verlängert ist. Auch relativ zu Kohlendioxid (**17**) und Carbonylsulfid (**18**) ist der *d*(C=O)-Wert in **7** größer.

Tab. 2. Literaturwerte über charakteristische Atomabstände [pm] in (Hetero)Cumulen und ausgewählten Vergleichsverbindungen (Standardabweichungen der letzten angegebenen Stelle in Klammern)

Nr.	Name oder Formel	Methode ^{a)}	$d(\text{C}=\text{C})$	$d(\text{C}=\text{O})$	$d(\text{C}=\text{S})$	$d(\text{S}=\text{O})$	Lit.
12	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	IR/Raman	130.8 (1)	—	—	—	11)
10	1,2,6,7-Cyclodecatetraen	RSA	129.5 bis 129.9 ^{b)}	—	—	—	12)
13	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	MW	131.4 (1)	116.1 (1)	—	—	13)
14	$\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	MW	130 (1)	117.1 (5)	—	—	14)
15	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$	RSA	121 (1)	118.5 (9)	—	—	15a)
16	$\text{MeN}=\text{C}=\text{O}$	EB	—	120.2 (5)	—	—	16)
17	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	IR	—	116.3 (1)	—	—	17)
18	$\text{O}=\text{C}=\text{S}$	MW	—	116.0 (1)	156.0 (1)	—	18)
19	$\text{S}=\text{C}=\text{S}$	IR	—	—	155.5 (1)	—	17)
20	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$	RSA	120 (1)	—	159.5 (7)	—	15b)
21	$\text{tBu}(\text{Me}_2\text{N})\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$	RSA	123 ^{b)}	—	162 ^{b)}	—	19)
22	$\text{MeN}=\text{C}=\text{S}$	EB	—	—	159.7 (5)	—	16)
23	$\text{H}_2\text{C}=\text{S}$	MW	—	—	161.1 (0)	—	20)
24	$\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$	MW	—	—	161.0 (4)	146.9 (4)	9)
25	$\text{Z-PhSO}_2(\text{Ar})\text{C}=\text{S}=\text{O}^{\text{c)}$	RSA	—	—	162.2 (2)	146.6 (3)	10a)
26	$\text{E-PhSO}_2(\text{Ar})\text{C}=\text{S}=\text{O}^{\text{c)}$	RSA	—	—	164.0 (7)	143.2 (7)	10d)
27	$\text{Z-PhSO}(\text{Ar})\text{C}=\text{S}=\text{O}^{\text{c)}$	RSA	—	—	161.4 (6)	146.4 (5)	10c)
28	$\text{E-PhSO}(\text{Ar})\text{C}=\text{S}=\text{O}^{\text{c)}$	RSA	—	—	162.8 (5)	147.0 (5)	10b)
11	1,3-Dithiolan-2-thion-S-oxid	RSA	—	—	164 (1)	150 (1)	21)

^{a)} Spezielle Abkürzungen: RSA = Röntgenstrukturanalyse, MW = Mikrowellenuntersuchung, EB = Elektronenbeugung. —^{b)} Aus dem angegebenen Zitat läßt sich keine Standardabweichung entnehmen. —^{c)} Ar = Mesityl.

Im Thioketen **8** und im S-Oxid **9a** ist die C=S-Bindung im Einklang mit der formalen sp-Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms C 1 kürzer als in Verbindungen mit nicht cumulierter Thiocarbonyl-Gruppe. So wird für Thioformaldehyd (**23**) ein merklich größerer C=S-Abstand angegeben (Tab. 2). Im Gegensatz zum Paar **23/24** (Tab. 2) bringt der Übergang von **8** auf das Oxidationsprodukt **9a** einen größeren C=S-Abstand. Die S=O-Bindungslänge in **9a** ist dagegen mit Ausnahme von **26** im Vergleich zu anderen Sulfinen (**11, 24, 25, 27, 28**) verkürzt. Hier deutet sich an, daß der Beitrag der Grenzformel **C** in **9a** gegenüber den früher untersuchten Sulfinen vermindert ist, während der Grenzformel **B** unabhängig von der Polarisierung größere Bedeutung zuzukommen scheint.



Dagegen geben die für **9a** bestimmten Bindungslängen keinen Hinweis auf die Grenzformel **D**. Die Tatsache, daß Thioketen-S-oxide im Gegensatz zu anderen Thiocarbonyl-S-oxiden als 1,3-Dipole reagieren können²²⁾, spiegelt sich in den Strukturdaten von **9a** also nicht wider.

Für eine Reihe der in Tab. 2 zusammengestellten Heterocumulene läßt sich eine dipolare Grenzformel **F** als Resultat einer Elektronenverschiebung von der Gruppe Y auf den Sauerstoff oder Schwefel formulieren. Diese mesomere Wechselwirkung stabilisiert das Heterocumulensystem offenbar, während Ketene und Thioketene, bei denen eine **F** analoge Elektronenverschiebung auf das Heteroatom nicht möglich ist, in der Regel sehr labile Verbindungen sind. Im einzelnen wird der Beitrag der Grenzformel **F** aus einem Vergleich mit den für **7–9** ermittelten Bindungslängen deutlich. So weist das Ketenyldenphosphoran **15** gegenüber dem Keten **7** entsprechend der Grenzformel **F** einen kürzeren CC- und einen längeren CO-Abstand auf. Entsprechendes gilt für den Vergleich des Thioketens **8** mit den höher cumulierten Vertretern **20, 21**. Die Beispiele **16, 22** belegen auch für Iso(thio)cyanate aus den gegenüber **7, 8** vergrößerten Abständen zwischen dem zentralen Kohlenstoff- und dem Sauerstoff- oder Schwefelatom eine wesentliche Beteiligung der Grenzformel **F**. Für die Kohlensäurederivate **17–19** läßt sich dagegen die Rolle von **F** nicht eindeutig festlegen; denn hier sind die Bindungslängen stets kürzer als bei **7, 8**.

Die C1–C21-Abstände variieren in **7, 8** und **9a** nur wenig (Tab. 1). Der Vergleich mit den Bindungsdaten der Allene **10, 12** erscheint hier nicht möglich, da Allen (**12**) nur in der Gasphase untersucht wurde und in **10** die C=C-Bindungen durch die Ringspannung gedehnt sein können. Da so ein „typischer“ C(sp²)–C(sp)-Abstand nicht festgelegt werden kann, muß sich eine Diskussion des Beitrages der die C1–C21-Bindung schwächenden Grenzformel **I** an der Beschreibung des Keten-, Thioketen- und Thioketen-S-oxid-Grundzustandes auf den Vergleich der Daten für **7, 8** und **9a** untereinander stützen. Besonders interessant ist eine solche Betrachtung vor dem Hintergrund von ¹³C-NMR-Untersuchungen an diesen Heterocumulen, die für das – formal olefinische – terminale Kohlenstoffatom in Dialkylketenen eine extreme Hochfeldverschiebung ($\delta_{C=C=O}$ um 50 ppm)^{23, 24)} ergeben, während dieser Effekt in Dialkylthioketen ($\delta_{C=C=S}$ um 100 ppm)²⁴⁾ abgeschwächt ist und in Thioketen-S-oxiden die Resonanz $\delta_{C=C=SO}$ mit ca. 155 ppm²⁵⁾ bei relativ tiefem Feld auftritt.

In Einklang mit MO-Rechnungen²⁶⁾ wird die besondere Abschirmung des terminalen Kohlenstoffatoms in den Ketenen auf die Grenzformel **I** mit einer negativen Ladung an diesem Atom zurückgeführt²³⁾. Im unsubstituierten Thioketen ist nach theoretischen Berechnungen das terminale Kohlenstoffatom etwas weniger negativiert als im Keten (**13**)²⁷⁾, was im Einklang mit der beobachteten Tieffeldverschiebung steht. Überträgt man diese Befunde auf die Bindungslängen, so sollte $d(C=C)$ von **7** über **8** zu **9a** abnehmen. Tatsächlich wird aber – wenn auch nicht sehr ausgeprägt – der gegenläufige Effekt beobachtet (Tab. 1). Der Verdacht, daß die „ortho“-ständigen *tert*-Butyl-Gruppen in **7–9** eine Kompression des Heterocumulensystems mit einer entsprechenden Verkürzung der Bindungsabstände bewirken, wird durch die Strukturdaten nicht gestützt: Abstände von C1 oder dem Heteroatom zu dem nächstgelegenen Wasserstoffatom einer *tert*-Butyl-Gruppe von mindestens 241, 254 bzw. 251 pm in **7, 8** bzw. **9a** geben keinen Hinweis auf intramolekulare Wechselwirkungen; das gleiche gilt für intermolekulare Kontakte. So kann gegenwärtig nicht entschieden werden, ob die Resonanzlagen im ¹³C-NMR-

Spektrum komplexeren Einflußgrößen unterliegen oder ob die Bindungslängen auf die fraglichen Effekte nicht ansprechen.

Herrn Prof. W. Walter danken wir für die Förderung der vorliegenden Untersuchung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Leitz-Heizmikroskop, nicht korrigiert. -- IR-Spektren: Spektralphotometer 257 der Fa. Perkin-Elmer. -- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian-Gerät T 60 (TMS als innerer Standard). -- Massenspektrum: Varian MAT CH 7.

Tab. 3. Physikalische Daten und Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C] Torr)	Ausb. [%]	Summen- formel (Molmasse)	C	Analyse H	X
2	cis-2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1-methylcyclohexanol	30 – 33 (49 – 66/0.2)	92	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$ (226.4)	Ber. 79.58 Gef. 79.44	13.36 13.34	–
3	cis-1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-methylencyclohexan	53 – 55 (80/0.17)	94	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ (208.4)	Ber. 86.46 Gef. 86.21	13.54 13.58	–
4	cis-2,6-Di- <i>tert</i> -butylcyclohexanmethanol	65 – 81 (82 – 106/3)	83	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$ (226.4)	Ber. 79.58 Gef. 80.31	13.36 13.05	–
5	cis-2,6-Di- <i>tert</i> -butylcyclohexancarbonsäure	164 – 173	74	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (240.4)	Ber. 74.95 Gef. 74.91	11.74 11.87	–
6	cis-2,6-Di- <i>tert</i> -butylcyclohexancarbonylchlorid	92 – 96	72	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{ClO}$ (258.8)	Ber. 69.61 Gef. 69.32	10.51 10.61	13.70 (Cl) 13.32
7	cis-1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-carbonylcyclohexan	40 – 42	60	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (222.4)	Ber. 81.02 Gef. 80.80	11.79 11.79	–
9a	cis-1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-thiocarbonylcyclohexan- <i>syn-S</i> -oxid	137 – 140	19	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{OS}$ (254.4)	Ber. 70.81 Gef. 70.58	10.30 10.28	12.60 (S) 12.60
9b	cis-1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-thiocarbonylcyclohexan- <i>anti-S</i> -oxid	63 – 65	52	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{OS}$ (254.4)	Ber. 70.81 Gef. 70.86	10.30 10.56	12.60 (S) 12.46

Darstellung des tertären Alkohols 2: Da sich das Keton 1 mit Methylmagnesiumiodid nicht zur Reaktion bringen ließ, mußte die Umsetzung mit Methylolithium durchgeführt werden: Zu einer aus 38.2 g (5.5 mol) Lithium und 355 g (2.5 mol) Methyliodid hergestellten²⁸⁾, filtrierten Lösung von Methylolithium in Ether wurden 203.1 g (0.97 mol) 1²⁹⁾ in 125 ml absol. Ether getropft. Nach 113 stdg. Kochen wurde vorsichtig mit Eiswasser hydrolysiert und die wäßrige Phase noch mehrfach mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 wurde eingeengt und durch Destillation i. Ölumpenvak. 2 erhalten (Tab. 3, 4). Das Produkt ließ sich durch Umkristallisieren aus Acetonitril weiter reinigen.

Die weiteren Umsetzungen von 2 über 3 – 5 zu 6 folgten den Literaturangaben für die Darstellung sterisch gehinderter Carbonsäurechloride durch Kettenverlängerung von Ketonen¹⁾. Einzelheiten finden sich in den Tab. 3, 4. Das Thioketen 8 wurde schon früher von uns beschrieben^{2b)}.

Oxidative Entschwefelung des Thioketens 8 zum Keten 7: 0.17 g (0.72 mmol) 8^{2b)} und 0.12 g (0.85 mmol) 3,3,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolin-1-oxid³⁰⁾ in 1 ml Ether wurden bei Raumtemp. bis zur Entfärbung (2 h) stehengelassen. Dann wurde vom ausgefallenen Schwefel abfiltriert, eingeengt und schließlich durch Destillation bei 0.1 Torr 7 isoliert (Tab. 3, 4).

Oxidation des Thioketens 8 zum S-Oxid 9a, b: Zu 240 mg (1.01 mmol) 8 in 1 ml Ether wurde bei Raumtemp. bis zur Entfärbung eine Lösung von *m*-Chlorperbenzoësäure in Ether getropft. Es wurde mit NaHCO₃-Lösung gewaschen und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Die schließlich erhaltenen 250 mg Produktgemisch wurden durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel PF 254 mit Essigester/Petrolether (1:4) als Laufmittel getrennt und so 9a, b erhalten (Tab. 3, 4). Durch unabhängig durchgeführte fraktionierte Kristallisation des Rohprodukts aus Ethanol ließ sich das Isomere 9a frei von 9b erhalten.

Tab. 4. Spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen.

IR: Charakteristische Banden [cm⁻¹]; ¹H-NMR: δ, Lösungsmittel CCl₄, die aufgeführt Signale sind Singulets^{a)}; MS (70 eV): m/e

2	IR (Film): 3640 (OH). – ¹ H-NMR: 0.99 (tBu), 1.58 (Me)
3	¹ H-NMR: 0.99 (tBu), 4.95 (=CH ₂)
4	IR (KBr): 3420 (OH). – ¹ H-NMR: 0.89 (tBu, überdeckt CH ₂ OH)
5	IR (KBr): 1690 (C=O). – ¹ H-NMR: 0.88 (tBu), 11.8 (CO ₂ H)
6	IR (KBr): 1805 (C=O). – ¹ H-NMR: 1.24 (tBu)
7	IR (KBr): 2090 (C=C=O). – ¹ H-NMR: 0.88 (tBu)
9a	IR (KBr): 1725 (CCS), 1060 (S=O). – ¹ H-NMR: 1.03 (tBu)
9b	IR (KBr): 1725 (CCS), 1060 (S=O). – ¹ H-NMR: 1.02 (tBu), – MS: 238 (2%, M – O), 205 (10%), 197 (11%, M – C ₄ H ₉), 181 (53%, 238 – C ₄ H ₉), 149 (77%, 181 – S), 57 (100%, C ₄ H ₉)

^{a)} Auf die Angabe der als komplexe Multipletts auftretenden Ring-CH₂- und CH-Resonanzen wird verzichtet.

Tab. 5. Kristalldaten von 7, 8 und 9a

Parameter	Dimension	7	8	9a
Abmessungen des untersuchten Kristalls	mm	0.2 × 0.2 × 0.3	0.2 × 0.2 × 0.2	– ^{a)}
a	pm	726.1 (1)	1083.4 (1)	1077.3 (1)
b	pm	1938.8 (1)	1225.1 (1)	1192.6 (1)
c	pm	1008.1 (1)	1212.2 (1)	1248.7 (1)
β	Grad	90	108.35 (2)	101.24 (1)
V	pm ³	1.419 · 10 ⁹	1.527 · 10 ⁹	1.574 · 10 ⁹
Z		4	4	4
d _{ber.}	g/cm ³	1.04	1.037	1.074
d _{exp.}	g/cm ³	1.02	1.01	1.04
Raumgruppe	P _{nma}	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	

^{a)} Es stand nur ein nicht idealer Kristall mit 7 Flächen zur Verfügung (Volumen 2.0 · 10⁻² mm³).

Röntgenstrukturanalyse von 7, 8 und 9a: Geeignete Kristalle ließen sich jeweils durch Umkristallisieren aus Ethanol gewinnen (Tab. 5). Durch Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen konnten die vorläufigen Gitterkonstanten erhalten werden, die auf einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Hilger und Watts bzw. AED, Fa. Siemens) verfeinert wurden. Bei 7 und 8 wurde Mo-K_α-, bei 9a Cu-K_α-Strahlung für die Messung verwendet.

Die Intensitätsmessungen wurden mit dem Einkristalldiffraktometer im Bereich 9 < 27.0, 28.2 bzw. 72° ausgeführt. Für 7 und 8 wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen vorgenommen, für 9a wegen der ungünstigen Kristallform (Tab. 5) und des größeren linearen Absorptions-

koeffizienten bei Cu- K_{α} -Strahlung auch eine Absorptionskorrektur. Die Zahl der signifikanten, symmetrisch unabhängigen Reflexe betrug 1124, 1428 bzw. 2582. Die Strukturen wurden mit der Direktmethode³¹⁾ gelöst und bis zu R -Werten von 0.063, 0.051 bzw. 0.068 ($R_w = 0.0294$, 0.0313 bzw. 0.0785) verfeinert³²⁾. Für das Thioketen **8** bedeutet dies gegenüber unserer vorläufigen Mitteilung³³⁾ eine weitere Verfeinerung der Kristallstruktur. Zur Restelektronendichte lieferten die Differenz-Fourier-Synthesen nach der Verfeinerung der Kristallstrukturen Maxima, die für **7** unterhalb 0.18, für **8** unterhalb 0.14 und für **9a** unterhalb 0.26 Elektronen/ \AA^3 liegen. Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Atomparameter der Kristallstruktur von **7**, **8**, und **9a**. Die Parameter sind bis auf die Koeffizienten B der Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome mit 10^4 multipliziert. Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen des zugehörigen Parameter-Wertes. Die β -Werte sind auf den folgenden Ausdruck bezogen:

$$T = \exp[-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl]$$

Keten **7**

ATOM	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C	9530(2)	2500(0)	-1982(2)	508(6)	47(5)	193(2)	0(0)	193(3)	0(0)
C1	8523(3)	2500(0)	-1069(2)	266(5)	22(1)	116(2)	0(0)	52(3)	0(0)
C2	7479(2)	2500(0)	-46(2)	132(3)	20(1)	74(2)	0(0)	6(2)	0(0)
C5	3817(3)	2500(0)	994(3)	140(5)	28(1)	179(4)	0(0)	30(3)	0(0)
C7	6728(2)	3165(1)	552(1)	146(3)	19(1)	78(1)	3(1)	0(2)	1(1)
C8	4634(2)	3150(1)	385(2)	155(3)	26(1)	130(2)	10(1)	9(2)	0(1)
C9	7647(2)	3850(1)	127(1)	187(3)	20(1)	107(2)	0(1)	6(2)	6(1)
C10	6941(3)	4427(1)	1041(2)	342(6)	19(1)	181(3)	-3(1)	38(3)	-3(1)
C11	7218(3)	4045(1)	-1307(2)	326(6)	34(1)	138(2)	3(1)	12(3)	30(1)
				B	ATOM	X	Y	Z	B
H221	6996(14)	3119(4)	1542(10)	0.80(22)	H83	10319(18)	4269(7)	188(13)	4.63(35)
H231	4066(17)	3559(6)	805(11)	2.74(30)	H91	7879(18)	4458(7)	-1542(12)	4.21(36)
H232	4378(16)	31811(6)	-596(12)	2.36(27)	H92	7610(18)	3667(7)	-1988(14)	4.42(38)
H241	2509(31)	2500(0)	853(17)	4.23(53)	H93	5893(24)	4107(7)	-1417(14)	4.59(42)
H242	4168(26)	25001(0)	2017(20)	3.83(52)	H101	7547(19)	4860(7)	799(12)	4.55(35)
H81	9990(20)	36121(8)	1247(16)	5.57(46)	H102	7238(19)	4310(6)	1987(14)	4.60(42)
H82	10316(20)	3476(8)	-344(14)	4.59(46)	H103	5556(24)	4501(8)	950(14)	5.34(46)

Thioketen **8**

ATOM	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S	2862(1)	4490(1)	9067(1)	246(1)	91(1)	162(1)	28(1)	102(1)	41(1)
C1	2005(2)	3407(2)	10424(2)	128(3)	73(2)	109(3)	12(2)	53(2)	3(2)
C21	2790(2)	2379(2)	11074(2)	116(3)	56(2)	81(2)	3(2)	30(2)	-3(2)
C22	3900(2)	1752(2)	11469(3)	119(4)	66(2)	85(3)	9(2)	24(3)	0(2)
C23	3398(3)	688(3)	10821(3)	130(3)	66(3)	147(4)	17(3)	19(4)	-12(3)
C24	2181(3)	2991(3)	11060(5)	149(3)	64(3)	218(6)	-8(3)	8(4)	-12(3)
C25	1122(3)	1154(3)	10773(4)	122(4)	78(3)	176(5)	-11(3)	22(4)	3(3)
C26	1607(3)	2221(2)	11423(3)	113(3)	72(3)	97(3)	-2(2)	23(3)	9(2)
C3	536(3)	3007(2)	11364(3)	118(3)	88(3)	122(3)	8(3)	43(3)	4(2)
C4	1132(4)	4105(3)	12011(4)	177(5)	113(4)	147(5)	14(4)	79(5)	-17(3)
C5	-268(4)	3842(3)	10119(3)	131(4)	111(4)	197(5)	34(4)	25(4)	10(3)
C6	-378(3)	2579(4)	11981(5)	164(5)	170(5)	219(7)	8(3)	110(5)	21(3)
C7	5275(2)	2096(2)	11450(2)	116(4)	82(3)	117(3)	7(2)	47(3)	-1(2)
C8	5660(4)	31761(3)	12089(4)	131(3)	115(4)	148(5)	-82(3)	50(4)	-28(3)
C9	5371(3)	2186(4)	10229(3)	216(6)	192(4)	133(4)	25(4)	103(4)	-2(3)
C10	6246(4)	12271(4)	12114(4)	120(5)	130(4)	189(6)	20(4)	39(4)	14(4)

Tab. 6 (Fortsetzung)

	B	ATOM	X	Y	Z	B			
H221	4017(18)	1635(15)	12305(20)	1.76(55)	H53	-955(27)	3879(22)	10092(23)	5.69(80)
H231	4053(23)	111(20)	11089(19)	3.41(65)	H61	-857(32)	1915(20)	11344(30)	8.99(132)
H232	3243(21)	874(18)	9982(23)	3.15(73)	H62	136(32)	2421(26)	12810(32)	8.24(130)
H241	2384(30)	46(86)	11884(26)	7.68(119)	H63	-970(29)	3128(24)	12005(25)	6.23(98)
H242	1875(24)	-347(75)	10614(21)	5.05(78)	H81	5118(26)	3807(22)	11976(23)	5.92(91)
H251	401(25)	915(20)	10990(21)	4.18(80)	H82	5590(27)	3157(22)	12899(28)	6.46(106)
H252	798(24)	1308(20)	9906(25)	4.65(82)	H83	6534(30)	3368(24)	12160(24)	6.56(91)
H261	1981(18)	2060(15)	12238(19)	1.38(53)	H91	5172(28)	1476(25)	9800(27)	7.29(100)
H41	1681(28)	3907(22)	12808(27)	6.27(101)	H92	4743(30)	2704(25)	9705(28)	7.31(109)
H42	1652(24)	4485(21)	11000(22)	4.93(79)	H93	6267(31)	2404(25)	10241(26)	7.98(103)
H43	460(25)	4599(22)	12097(22)	5.92(83)	H101	6169(27)	1135(21)	12920(27)	6.49(104)
H51	295(27)	3665(22)	9805(24)	5.35(89)	H102	6071(28)	521(25)	11732(25)	6.30(105)
H52	-768(28)	2691(23)	9714(24)	5.40(90)	H103	7143(28)	1444(22)	12205(22)	5.63(82)

Thioketen-S-oxid 9a

ATOM	X	Y	Z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
S	1923(1)	5434(1)	5009(1)	159(1)	71(1)	111(1)	4(1)	35(1)	18(1)
O	2177(3)	5489(2)	6180(2)	296(4)	132(2)	118(2)	6(2)	39(2)	20(2)
C1	2113(2)	6565(2)	4399(2)	111(2)	70(1)	110(2)	9(1)	29(2)	8(1)
C21	2222(2)	7456(1)	3830(2)	102(2)	61(1)	79(2)	0(1)	18(1)	-4(1)
C22	3465(2)	7847(2)	3532(2)	97(2)	75(1)	105(2)	-5(1)	16(2)	7(1)
C23	3867(2)	8886(2)	4241(3)	114(2)	80(2)	152(3)	-14(1)	-1(2)	-1(2)
C24	2844(3)	9790(2)	4049(3)	140(3)	67(2)	183(4)	-10(2)	-4(3)	-16(2)
C25	1577(2)	9337(2)	4207(3)	141(3)	72(2)	127(3)	9(2)	12(2)	-18(2)
C26	1166(2)	8314(2)	3498(2)	101(2)	60(1)	86(2)	4(1)	15(1)	4(1)
C3	-222(2)	7934(2)	3450(2)	103(2)	80(1)	101(2)	4(1)	29(2)	6(1)
C4	-506(2)	6883(2)	2748(3)	122(3)	103(2)	118(3)	-22(2)	22(2)	-11(2)
C5	-543(3)	7731(3)	4560(3)	161(3)	113(2)	125(3)	15(2)	69(3)	4(2)
C6	-1086(3)	8866(3)	2873(4)	103(2)	106(2)	187(4)	15(2)	18(2)	30(2)
C7	4525(2)	6975(2)	3544(3)	105(2)	95(2)	157(3)	6(2)	41(2)	1(2)
C8	4024(3)	5954(3)	2869(4)	163(4)	121(3)	196(5)	12(2)	78(4)	-32(3)
C9	5168(3)	6627(3)	4702(4)	129(3)	126(3)	189(4)	34(2)	2(3)	30(3)
C10	5533(4)	7034(4)	2999(5)	133(3)	181(4)	224(6)	3(3)	86(4)	17(4)

	B	ATOM	X	Y	Z	B			
H221	3252(21)	8611(20)	2771(22)	2.98(49)	H53	-351(30)	8448(31)	5011(29)	6.37(78)
H231	4688(34)	9036(26)	4126(25)	5.58(68)	H61	-789(30)	9040(28)	2050(29)	5.68(70)
H232	4049(28)	8657(25)	4984(28)	4.67(69)	H62	-1922(35)	8599(31)	2833(29)	7.13(84)
H241	3121(26)	0402(24)	4559(24)	4.54(60)	H63	-970(39)	9510(36)	3203(36)	7.96(109)
H242	2741(20)	0150(28)	3129(30)	5.94(73)	H81	3563(33)	6158(30)	2105(32)	6.24(90)
H251	1594(22)	9165(21)	4926(23)	2.88(54)	H82	3411(40)	5491(33)	3219(34)	7.98(102)
H252	939(25)	0000(25)	4022(23)	4.45(56)	H83	4648(42)	5464(35)	2540(34)	8.87(105)
H261	1217(18)	8479(17)	2712(19)	1.87(38)	H91	5805(35)	6188(30)	4506(27)	6.60(82)
H41	-58(12)	6283(30)	3119(28)	5.99(79)	H92	4494(38)	6242(33)	5169(32)	8.04(97)
H42	-122(36)	6998(29)	2166(34)	6.42(89)	H93	5631(38)	7348(36)	5190(33)	8.05(97)
H43	-1413(20)	6664(25)	2669(24)	5.15(63)	H101	6154(44)	6962(38)	3015(35)	8.93(110)
H51	84(32)	7144(27)	5078(27)	6.08(72)	H102	5217(40)	7651(40)	2212(35)	9.07(111)
H52	-1318(46)	7568(38)	4547(35)	9.20(117)	H103	6070(42)	8224(40)	3461(42)	8.87(138)

Literatur

- ¹⁾ M. S. Newman, A. Arkell und T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2498 (1960).
- ²⁾ ^{2a)} E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett und K. C. Brannock, J. Org. Chem. **33**, 2738 (1968). – ^{2b)} E. Schaumann und W. Walter, Chem. Ber. **107**, 3562 (1974).
- ³⁾ Vorläufige Mitteilung über die Molekülstruktur des Thioketens **8**: E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, Angew. Chem. **88**, 25 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 40 (1976).
- ⁴⁾ Y.-H. Suen und H. Kagan, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 2270.
- ⁵⁾ E. Schaumann und U. Behrens, Angew. Chem. **89**, 750 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 722 (1977).
- ⁶⁾ E. Schaumann, Chem. Ber. **109**, 906 (1976).
- ⁷⁾ J. P. Snyder und D. N. Harpp, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1305.
- ⁸⁾ B. F. Bonini, L. Lunazzi, G. Maccagnani und G. Mazzanti, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 2314.
- ⁹⁾ E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen und P. F. Sherwin, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1264 (1976).
- ¹⁰⁾ ^{10a)} Th. W. Hummelink, J. Cryst. Mol. Struct. **4**, 87 (1974). – ^{10b)} Th. W. Hummelink, ebenda **4**, 373 (1974). – ^{10c)} Th. W. Hummelink, Cryst. Struct. Commun. **4**, 441 (1975). – ^{10d)} Th. W. Hummelink, ebenda **5**, 169 (1976).
- ¹¹⁾ A. G. Maki und R. A. Toth, J. Mol. Spectrosc. **17**, 136 (1965).
- ¹²⁾ H. Irngartinger und H.-U. Jäger, Tetrahedron Lett. **1976**, 3595.
- ¹³⁾ A. P. Cox, L. F. Thomas und J. Sheridan, Spectrochim. Acta **15**, 542 (1959).
- ¹⁴⁾ K. P. R. Nair, H. D. Rudolph und H. Dreizler, J. Mol. Spectrosc. **48**, 571 (1973).
- ¹⁵⁾ ^{15a)} J. J. Daly und P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. A **1966**, 1703. – ^{15b)} J. J. Daly, ebenda **1967**, 1913.
- ¹⁶⁾ D. W. W. Anderson, D. W. H. Rankin und A. Robertson, J. Mol. Struct. **14**, 385 (1972).
- ¹⁷⁾ V. W. Laurie und D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. **37**, 1687 (1962).
- ¹⁸⁾ C. C. Costain, J. Chem. Phys. **29**, 864 (1958).
- ¹⁹⁾ M. Parmantier, J. Gallay, M. van Meersche und H. G. Viehe, Angew. Chem. **87**, 33 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 53 (1975).
- ²⁰⁾ D. R. Johnson, F. X. Powell und W. H. Kirchhoff, J. Mol. Spectrosc. **39**, 136 (1971).
- ²¹⁾ R. B. Bates und G. A. Wolfe, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6854 (1968).
- ²²⁾ E. Schaumann, J. Ehlers und U. Behrens, Angew. Chem. **90**, 480 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 455 (1978).
- ²³⁾ J. Firl und W. Runge, Angew. Chem. **85**, 671 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 668 (1973); Z. Naturforsch., Teil B **29**, 393 (1974).
- ²⁴⁾ J. Firl, Diskussionsvortrag auf der Chemiedozententagung in Düsseldorf 1975; J. Firl, G. Seybold, E. Schaumann und H. U. Wagner, noch unveröffentlicht.
- ²⁵⁾ E. Schaumann und W.-R. Klein, Tetrahedron Lett. **1977**, 3457.
- ²⁶⁾ J. H. Letcher, M. L. Unland und J. R. van Wazer, J. Chem. Phys. **50**, 2185 (1969).
- ²⁷⁾ P. Rosmus, private Mitteilung; vgl. H. Bock, B. Solouki, G. Bert und P. Rosmus, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1663 (1977).
- ²⁸⁾ U. Schöllkopf in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 87, Thieme, Stuttgart 1970.
- ²⁹⁾ B. Rickborn, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2414 (1962).
- ³⁰⁾ R. Bonnett, R. F. C. Brown, V. M. Clark, I. O. Sutherland und A. Todd, J. Chem. Soc. **1959**, 2094.
- ³¹⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).
- ³²⁾ W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, G. M. Brown, C. K. Johnson und W. E. Thiessen, ORFLS 3, Oak Ridge, National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1971.

[421/78]