

(45 %); NMR (CDCl_3): $\tau=4.55$ (2H, s), 7.95 (3H, s), 8.35 (9H, s); IR (CH_2Cl_2): 1755, 1480 cm^{-1} ; UV (Diäthyläther): $\lambda_{\text{max}}=232 \text{ nm}$ ($\epsilon=5700$).

Eingegangen am 22. August 1974 [Z 92]

[1] L. J. Beckham, W. A. Fessler u. M. A. Kise, Chem. Rev. 48, 319 (1951); R. Stroth in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1962, Bd. V/3, S. 934.

[2] J. Turcan, Bull. Soc. Chim. Fr. 52, 627 (1935).

[3] Nach Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1958, Bd. XI/2, S. 78, liegt dieses Azomethin vor; aufgrund der spektroskopischen Daten wird es besser als Perhydro-1,3,5-triazin formuliert.

[4] L. Keefer, Tetrahedron Letters, im Druck; M. Wiessler, *ibid.*, im Druck.

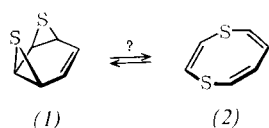
[5] K. Eiter, K. F. Hebenbrock u. H. J. Kabbe, Liebigs Ann. Chem. 765, 55 (1972).

[6] M. Wiessler, unveröffentlichte Versuche.

***syn*-Benzolbisepisulfid (*syn*-3,4:5,6-Bis(epithio)-1-cyclohexen)^[**]**

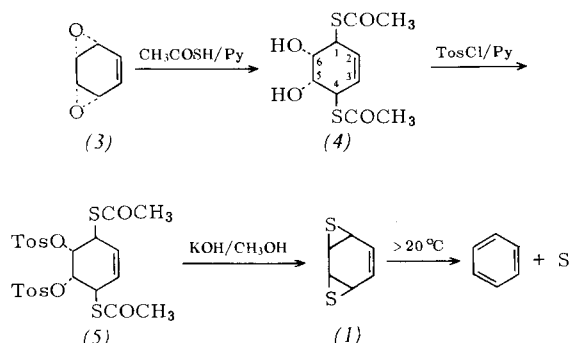
Von Emanuel Vogel, Erich Schmidbauer und Hans-Josef Altenbach^[*]

Der noch unbekannte 10π -Heterocyclus 1,4-Dithiocin (2), der nach der Hückel-Regel als potentieller Aromat zu betrachten ist, war in den letzten Jahren Ziel mehrerer Syntheseveruche^[1, 2] sowie Gegenstand quantenmechanischer Berechnungen^[3, 4]. Während die experimentellen Bemühungen um (2) nur schwerlich Rückschlüsse auf die π -Elektronenstruktur der Verbindung gestatten, führen Hückel-Rechnungen – unter Verwendung von aus thermodynamischen Daten abgeleiteten Coulomb- und Resonanzintegralen für divalenten Schwefel – zur Voraussage, daß (2) entgegen den Erwartungen keine besondere elektronische Stabilität besitzt^[4]. Wie bereits früher erläutert^[5, 6], besteht für (2) in der symmetrieerlaubten Valenzisomerisierung ($\pi 2_e + \sigma 2_e + \sigma 2_e$ -Prozeß) von *syn*-Benzolbisepisulfid (1) ein zwingend erscheinender Syntheseweg, sofern der achtegliedrige Heterocyclus aromatisch ist. Im folgenden berichten wir über (1), das erste bisher bekannte Arenepisulfid, und dessen thermisches Verhalten.



Für Versuche zur Synthese von (1) bot sich das von uns kürzlich beschriebene *syn*-Benzoldioxid (3)^[7] als Ausgangsverbindung an. Versetzt man die Lösung von (3) in Pyridin bei 0°C mit Thioessigsäure und rührt die Reaktionslösung danach 4 h bei Raumtemperatur, so erhält man ein *S,S*-(5,6-Dihydroxy-2-cyclohexen-1,4-yl)bis(thioacetat), farblose Kristalle aus Diisopropyläther vom $\text{Fp}=117^\circ\text{C}$ (Ausb. 13 %), bei dem es sich laut NMR-Spektrum [(CDCl_3) : $\tau=4.32$ (d, H-2, H-3), 5.65 (dd, H-1, H-4), 6.05 (d, H-5, H-6), 7.6 (s, CH_3)] um die dem Kondurit A^[8] analoge 1*r*, 4*c*, 5*t*, 6*t*-Verbindung (4) handelt. (4) liefert bei der Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin (0°C) das Ditosylat (5); Nadeln aus Dichlormethan/Pentan vom $\text{Fp}=172\text{--}173^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. 60 %. Anschließend Behandlung von (5) in Dichlormethan bei -20°C mit einem fünffachen Überschuß von KOH in Methanol führt glatt zum gewünschten *syn*-Benzolbisepisulfid (*syn*-3,4:5,6-Bis(epithio)-1-cyclohexen) (1), das nach Filtration der Reaktionslösung über eine 10-cm-Aluminiumoxid-

Säule bei -20°C und Abziehen des Solvens bei 0°C als kristalline Masse anfällt. Umlösen aus Äther bei tiefer Temperatur ergab farblose Nadeln vom $\text{Fp}=34\text{--}36^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausb. 80 % [Massenspektrum: $m/e=142$ (M^+), 110 (M^+-S), 78 (M^+-2S , 100 %)].



Das in Abb. 1 wiedergegebene ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von (1) zeigt ein Triplett bei $\tau=3.66$ (H-1, H-2) und Multipletts bei $\tau=6.11$ (H-4, H-5) und 6.46 (H-3, H-6). Die Zuordnung der Episulfid-Protonen, nach der den allylischen Protonen H-3 und H-6 das Multiplett bei höherem Feld zukommt, beruht auf Doppelresonanzexperimenten, wie sie früher für (3) beschrieben wurden^[7]. Um die Kopplungskonstanten der Episulfid-Protonen zu erhalten, wurde die Resonanzfrequenz der olefinischen Protonen eingestrahlt und das hierbei resultierende AA'BB'-System analysiert; man fand $J_{3,4}=5.94 \text{ Hz}$, $J_{3,5}=0.49 \text{ Hz}$, $J_{3,6}=0.23 \text{ Hz}$ und $J_{4,5}=6.14 \text{ Hz}$. Der hohe Wert von $J_{4,5}$ erscheint bedeutsam, da er die *syn*-Konfiguration des vorliegenden Benzolbisepisulfids, die sich vorläufig allein auf den Syntheseweg stützt, bekräftigt^[9].

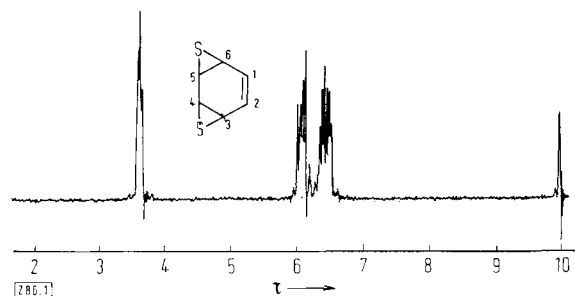
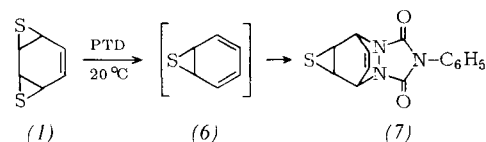


Abb. 1. 60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von *syn*-Benzolbisepisulfid (1) (in CDCl_3 bei -20°C ; TMS als interner Standard).

syn-Benzolbisepisulfid ist thermisch instabil. In Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst zersetzt es sich bereits bei 20°C mit einer Halbwertszeit von ca. 30 min (NMR-spektroskopisch ermittelt), wobei als Endprodukte Benzol und Schwefel entstehen. Erfolgte die Zersetzung von (1) in Gegenwart von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD), so konnte in 10proz. Ausbeute das Diels-Alder-Addukt (7) des Benzolepisulfids (6) isoliert werden [$\text{Fp}=157\text{--}158^\circ\text{C}$ (Zers.) aus CCl_4 /Pentan: NMR (CDCl_3): $\tau=2.5$ (m, 5 arom. H), 3.9 (t, 2 olefin. H), 4.6 (m, 2 tert. H), 6.62 (t, 2 Episulfid-H)^[10]]. Anhaltspunkte für die Bildung von (2) und von Thiopin^[11] bei der Thermolyse von (1) ergaben sich bisher nicht.



Die thermischen Eigenschaften von (1) untermauern die aufgrund theoretischer Argumente gemachte Voraussage, daß (2) kein 10π -Aromat ist.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. E. Schmidbauer und Dr. H.-J. Altenbach, Institut für Organische Chemie der Universität, 5 Köln 1, Zulpicher Straße 47.

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

Eggelte und Bickelhaupt^[1,2] gelang jüngst die Synthese von offensichtlich nichtaromatischem 1,4-Dithiocin-6-yl-acetat, das oberhalb 50°C – über sein noch nicht nachgewiesenes syn-Benzolbisepisulfid-Valenztautomeres – in Phenylacetat und Schwefel fragmentiert.

Eingegangen am 2. August 1974 [Z 86]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 53111-69-6 / (3): 39078-08-5 / (4): 53111-70-9 / (5): 53111-71-0 / (7): 53111-72-1 / 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion: 4233-33-4 / p-Toluolsulfonsäurechlorid: 98-59-9 / Thioessigsäure: 507-09-5.

- [1] W. Schroth, F. Billig u. A. Zschunke, Z. Chem. 9, 184 (1969).
[2] D. L. Coffen, Y. C. Poon u. M. L. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4627 (1971).
[3] A. T. Balaban u. Z. Simon, Rev. Roum. Chim. 10, 1059 (1965).
[4] B. A. Hess, Jr. u. L. J. Schaad, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3907 (1973).
[5] E. Vogel, H.-J. Altenbach u. D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 935 (1972).
[6] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 942 (1972).
[7] H.-J. Altenbach u. E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 937 (1972).
[8] R. J. Abraham, H. Gottschalck, H. Paulsen u. W. A. Thomas, J. Chem. Soc. 1965, 6268.
[9] K. Tori, T. Komeno u. T. Nakagawa, J. Org. Chem. 29, 1136 (1964).
[10] Das NMR-Spektrum von (7) ist dem des Benzoloxid-4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion-Addukts völlig analog.
[11] In letzter Zeit bekanntgewordene Derivate des Thiopins gestatten keine Rückschlüsse auf das bislang hypothetische Thiopin-Benzolepisulfid-Gleichgewicht; J. M. Höffman, Jr. u. R. H. Schlessinger, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5263 (1970); D. N. Reinholdt u. C. G. Kouwenhoven, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1233; Tetrahedron 30, 2093 (1974).
[12] H. J. Eggelte u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 86, 381 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 345 (1974).

Das erste Oxoniobat(III): LiNbO₂^[1]

Von Gerd Meyer und Rudolf Hoppe^[1]

Unerwartet erhielten wir bei Versuchen zur Darstellung von Li₄Nb₃O₈, dessen Existenz unzureichend belegt erscheint^[2], inhomogene, weinrote Präparate [2Li₂O + 3NbO₂; 900°C, 35d, Ni-Bömbchen, unter Argon], die neben hexagonalen Plättchen von blauschwarzem Glanz (Durchsicht: granatrot) noch LiNbO₃^[3] und etwas Li₃NbO₄^[4], beide farblos, enthielten.

tät der Einkristalle mit dem Pulver an, das zusätzlich wenig LiNbO₃ enthielt.

Nb-Gehalt [70,4% gef.; ber. 70,4₆ (LiNbO₂) bzw. 60,0₂ (Li₂NbO₃) bzw. 64,1₅% (Li₄Nb₃O₈)] und Gewichtszunahme bei vorsichtiger Oxidation [O₂, 700°C, 12h: Δ = +11,3% gef.; ber. +12,1₄ (LiNbO₂) bzw. +5,1₇ (Li₂NbO₃) bzw. +5,5₂% (Li₄Nb₃O₈)] sowie die Strukturaufklärung bestätigen das Vorliegen von LiNbO₂.

Drehkristall- (nach [10.0]), Weissenberg- (0k.l–2k.l) und Präzessionsaufnahmen (hk.0, hk.1 sowie h0.l und h1.l) zeigen, daß eine hexagonale Elementarzelle mit a = 2,90₅ Å, c = 10,46 Å; c/a = 3,60; Z = 2 vorliegt.

Die Strukturbestimmung [128 0k.l–2k.l, I₀-Daten mittels Zweikreisdiffraktometer Stadi 2 (Fa. Stoe, Darmstadt), Mo-K_α-Strahlung] schloß die nach den Auslöschungen ebenfalls möglichen Raumgruppen P6₃mc und P6₂c aus und bestätigte die Raumgruppe P6₃/mmc. Nach Deutung der Patterson-Synthese führten anschließende Differenz-Fourier-Synthesen sowie Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf die in Tabelle 1 angegebenen Parameter: R = R' = 5,2₃ %.

Tabelle 1. Atomparameter von LiNbO₂ (in Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle).

Teilchen	Punkt-lage	x	y	z	B [Å ⁻²]
Li	2a	0	0	0	1,4(7)
Nb	2d	0,6	0,3	0,25	0,33(2)
O	4f	0,3	0,6	0,1263(4)	0,13(11)

Demnach liegt eine „aufgefüllte“ Schichtstruktur vom MoS₂-Typ, der auch bei NbS₂^[5] auftritt, vor. Nb³⁺ ist trigonal-prismatisch von 6 O²⁻ (Abstand 2,11₈ Å, 6 ×) umgeben, was angesichts der „Schrägbeziehung“ zu Ti²⁺ überrascht. Li⁺ besetzt (mit Li–O = 2,13₅ Å, 6 ×) Oktaederlücken zwischen den NbO₂-Schichten. Nach den I₀-Daten scheidet eine Besetzung der korrespondierenden Tetraederlücken aus, wie R- und vor allem B-Werte bei entsprechenden Proberechnungen zeigten. LiNbO₂ zeigt im Bereich 3–300 K temperaturunabhängigen Magnetismus mit starker Feldstärkenabhängigkeit und verhält sich dem NbO₂^[6] so ähnlich, daß wie bei VO₂ vermutlich Antiferromagnetismus^[7] (mit T_N > 300 K) vorliegt.

Tabelle 2. Zum Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) von LiNbO₂ [kcal/mol].

aus		binär	x	ternär		Δ	Σ Δ
Li ⁺	Li ₂ O	146,2	1	146,2	215,1	+ 68,9	+ 68,9
Nb ⁵⁺	NbO	1067,0	0,5	533,5	985,7	– 81,3	– 40,7
Nb ³⁺	α'-NbO ₂	1112,2	0,5	556,1		– 126,5	– 63,3
O ²⁻	Li ₂ O	543,5	0,5	271,8		0	
O ²⁻	NbO	474,2	0,75	355,7	543,5 (2 ×)	+ 69,3	+ 51,9
O ²⁻	α'-NbO ₂	575,9	0,75	431,9		– 32,4	– 24,3
				Σ: 2295,2	2287,8		– 7,5 (0,3 %)

Die gleiche Substanz erhielten wir nahezu rein aus entsprechenden Gemengen von Li₂O + NbO + NbO₂ [700°C, 3d, Ni-Bömbchen, unter Argon] als schwarzes Pulver (Strich: weinrot). Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer zeigen Identi-

Die Übereinstimmung des Madelung-Anteils der Gitterenergie (MAPLE^[8]) von LiNbO₂ mit der Summe entsprechender binärer Oxide (vgl. Tabelle 2) ist sehr gut.

Eingegangen am 25. Juni 1974 [Z 95]

[*] Prof. Dr. R. Hoppe und Dipl.-Chem. G. Meyer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
63 Gießen, Südanlage 6

[1] Teil der Dissertation G. Meyer, Universität Gießen D 26. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Farbwerke Hoechst AG unterstützt.