

vorsichtige Verwirbelung homogenisiert und anschließend Diisopropylcarbodiimid (72 µL, 0.46 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde 5 h geschüttelt und dann mit wasserfreiem DMF (3 × ) und wasserfreiem THF (5 × ) gespült. Das resultierende Harz wurde 1 h mit einer THF/H<sub>2</sub>O/AcOH-Mischung (90:5:5; 2 mL) behandelt. Die flüssige Phase wurde entfernt und das Harz mit der obigen Spaltungsmischung (1 × ) und THF (3 × ) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden eingeeignet und im Hochvakuum getrocknet (>12 h). **8** fiel als weißes Pulver an (41 mg, 90%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, 5% D<sub>2</sub>O in CD<sub>3</sub>OD, 25 °C): δ = 7.7–8.0 (m, 4H; Ar), 3.37 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>), 1.59 (m, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, 5% D<sub>2</sub>O in CD<sub>3</sub>OD, 25 °C): δ = 170.4 (CONH), 134.9, 134.8, 129.6, 127.1 (4s, Ar), 40.7 (NCH<sub>2</sub>), 32.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>); MS (+ES): m/z (%): 244 (45) [M<sup>+</sup>+Na], 222 (100) [M<sup>+</sup>]; HR-MS (pos. ES): m/z: ber. für C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>B [M<sup>+</sup>]: 222.1303; gef.: 222.1307.

Eingegangen am 29. April 1999 [Z13344]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3064–3067

**Stichwörter:** Boronsäuren • Festphasensynthesen • Immobilisierungen

- [1] R. J. Booth, J. C. Hodges, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 18–26.
- [2] B. J. Backes, J. A. Ellman, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1*, 86–93.
- [3] A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 419–422.
- [4] T. D. James, S. Sandanayake, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2038–2050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1910–1922.
- [5] Für ein aktuelles Beispiel siehe: V. Martichonok, J. B. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 950–958.
- [6] Siehe z.B.: P. B. Tripathy, D. S. Matteson, *Synthesis* **1990**, 200–206.
- [7] P. K. Sundaram, M. M. Sharma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 3141–3147.
- [8] Das resultierende Harz lieferte einen negativen Befund bei Kaisers Ninhydrin-Probe,<sup>[9]</sup> was auf die Abwesenheit jeglicher primärer und sekundärer Amine aus unvollständiger Alkylierung hinweist. Das Vorhandensein eines basischen tertären Amins beweist die positive Reaktion mit Bromphenolblau. Das Ausbleiben einer Überalkylierung zum Triethanolalkylammoniumhydroxid-Harz wurde indirekt durch erschöpfende Acylierung mit FmocGlyOH (1-Hydroxy-1*H*-benzotriazol, Diisopropylcarbodiimid, 4-Dimethylaminopyridin; DMF, RT, 6 h) und anschließende UV-spektroskopische quantitative Bestimmung des resultierenden Fulven-Piperidin-Addukts nachgewiesen (Fmoc = Fluoren-9-ylmethoxycarbonyl). Die Ladungskapazität des Harzes spricht für die Bildung von zwei Ethanolamin-„Armen“ je Aminomethylgruppe gemäß der ursprünglichen Ladung von kommerziellem AM-PS. Ein leicht erhöhtes O/N-Verhältnis bei der Verbrennungsanalyse des Harzes (theoretisch = 2.3, experimentell = 2.6) könnte auf Spuren von Wasser oder auf die Anwesenheit von einigen Hydroxyethoxyethylresten zurückzuführen sein, die durch Solvolysen von Ethylenoxid entstehen. Diese Inhomogenitäten scheinen die Wirksamkeit des Harzes aber nicht zu beeinträchtigen.
- [9] E. Kaiser, R. L. Colescott, C. D. Bossinger, P. I. Cook, *Anal. Biochem.* **1970**, *34*, 595–598.
- [10] Bezogen von Advanced Chemtech Inc.
- [11] Durch ein anderes Kontrollexperiment wurde die Möglichkeit ausgeschlossen, daß die tertiäre Aminogruppe (Bildung eines engen Säure-Base-Komplexes) allein ausreicht. Unter den üblichen Bedingungen wird **2a** nicht von Diisopropylaminomethylpolystyrol (Argonaut Technologies) gebunden.
- [12] Alle Boronsäuren in Tabelle 1 wurden gekauft (bei Lancaster oder Aldrich) mit Ausnahme von **2b** (synthetisiert nach: H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4370–4371).
- [13] Ein Beispiel für das Abfangen von Diboronsäuren mit einem Harz über eine Suzuki-Kupplung wird beschrieben von: S. D. Brown, R. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6331–6332.
- [14] M. Vaultier, F. Truchet, B. Carboni, R. W. Hoffmann, I. Denne, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4169–4172.

- [15] Benzolboronsäure z.B. ist ein wirksamer kompetitiver Inhibitor von  $\alpha$ -Chymotrypsin und Subtilisin: M. Philipp, M. L. Bender, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, *68*, 478–480.
- [16] Siehe z.B.: S. Wendeborn, S. Berteina, W. K.-D. Brill, A. De Mesmaeker, *Synlett* **1998**, 671–675.
- [17] Nicht optimierte Ausbeuten der Verbindungen, die als Rohprodukte mit befriedigender Reinheit isoliert und durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert wurden.

## Elektrochemische Synthese von Ba<sub>2</sub>Ag<sub>8</sub>S<sub>7</sub>, einem quasi-eindimensionalen Bariumsilber(I)-sulfid mit S<sup>2-</sup>- und S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden\*\*

He Li und Shiou-Jyh Hwu\*

In jüngster Zeit kam das Interesse an der elektrochemischen Synthese von anorganischen Festkörpern wieder auf.<sup>[1, 2]</sup> Die Vielseitigkeit der elektrochemischen Methode für die Synthese wurde in einer Reihe neuer materialwissenschaftlicher Arbeiten gezeigt.<sup>[2]</sup> Im Vergleich mit konventionellen thermischen Verfahren ermöglicht die elektrochemische Synthese eine bessere Kontrolle, sowohl über den elektronischen Zustand von Festkörpern und Gerüststrukturen als auch über die Produktstöchiometrie. Wir hatten große Erfolge mit der elektrochemischen Kristallzüchtung von Kupfer(I)-sulfiden in nichtwässrigen Lösungsmitteln.<sup>[3]</sup> Die systematische Untersuchung einer Reihe von elektrochemisch gezüchteten Verbindungen des Typs KCu<sub>7-x</sub>S<sub>4</sub> führte uns zur Entdeckung von ungewöhnlichen stöchiometrieabhängigen Transportanomalien.<sup>[2a, 3]</sup> Unter dem Eindruck dieser faszinierenden physikalischen Eigenschaften suchten wir weiter nach neuen silberhaltigen Chalkogeniden der Münzmetalle. Im folgenden berichten wir über ein neuartiges Bariumsilber(I)-sulfid, das wir kürzlich bei der Synthese von Erdalkalimetall-Silber(I)-sulfiden erhielten. Die Struktur von Ba<sub>2</sub>Ag<sub>8</sub>S<sub>7</sub> ist quasi-eindimensional und enthält sowohl S<sup>2-</sup>- als auch S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden. Diese Entdeckung liefert neue Erkenntnisse im Hinblick auf die Möglichkeiten der gezielten elektrochemischen Synthese von anorganischen Festkörpern.

Alle bisher beschriebenen A/Ag<sup>I</sup>/S-Verbindungen (A<sup>+</sup> = Alkalimetallkation, Ti<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) enthalten einwertige, elektropositive Kationen. Ein Dutzend Sulfide der allgemeinen Formel *m*A<sub>2</sub>S·*n*Ag<sub>2</sub>S sind bisher beschrieben. An silberreichen Phasen (*m*=1; A<sub>2</sub>S·*n*Ag<sub>2</sub>S) gibt es TlAgS (*n*=1),<sup>[4]</sup> A<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (A=K, Rb; *n*=2),<sup>[5]</sup> AAg<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (A=Rb, Cs, Tl; *n*=

[\*] Prof. S.-J. Hwu, H. Li  
Department of Chemistry  
Clemson University  
Clemson, SC 29634-0973 (USA)  
Fax: (+1) 864-656-6613  
E-mail: shwu@clemson.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, der durch die American Chemical Society verwaltet wird, und von der National Science Foundation (DMR-9612148) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

3),<sup>[6]</sup>  $\text{A}_2\text{Ag}_6\text{S}_4$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $n = 3$ ),<sup>[7]</sup>  $\text{AAg}_5\text{S}_3$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ;  $n = 5$ )<sup>[8]</sup> und  $\text{CsAg}_7\text{S}_4$  ( $n = 7$ ).<sup>[8]</sup> Für  $m = 3$  ist nur eine Phase bekannt:  $\text{Na}_3\text{AgS}_2$  ( $\equiv 3\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ ).<sup>[9]</sup> Darüber hinaus ist mit  $\text{TlAg}_{5.4}\text{S}_{3.5}$ <sup>[10]</sup> eine nichtstöchiometrische Verbindung bekannt, deren Struktur allerdings bisher noch nicht beschrieben ist. Die oben aufgelisteten Verbindungen wurden mit Hochtemperaturtechniken und/oder unter hohem Druck hergestellt, wobei bisher keine Verbindungen mit Polysulfidliganden isoliert wurden. Es sind lediglich die silberhaltigen Polysulfide  $[\text{Ag}_2\text{S}_{20}]^{4-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{S}_9)]^-$  und  $[\text{Ag}(\text{S}_5)]^-$  bekannt.<sup>[11]</sup> Die Titelverbindung  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$  wurde durch Elektrolyse hergestellt, eine Methode, die eine selektive Synthese niedrigdimensionaler, leitfähiger Festkörper ermöglicht.<sup>[2a]</sup> Es handelt sich um das erste ternäre Erdalkali-Silbersulfid.

Einkristalle von  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$  wurden aus einer  $\text{BaS}_3$ /Ethylen-diamin-Lösung in einer einfachen elektrochemischen Zwei-elektrodenzelle gezüchtet. Die Kristallstruktur wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung ermittelt.<sup>[12]</sup> Ein UV/Vis-Reflexionsspektrum von  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$  wurde im Bereich von 200 (6.2 eV) bis 2500 nm (0.50 eV) aufgenommen.<sup>[13]</sup>

Die Kristallstrukturanalyse von  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$  ergab ein interessantes Stachelrochen-förmiges Strukturmotiv. Abbildung 1 zeigt eine Projektion der Struktur: Man erkennt gut die

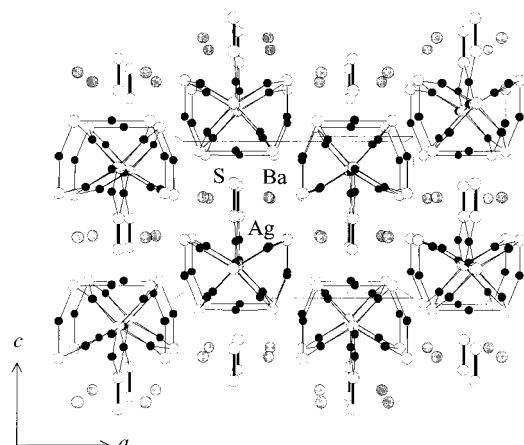


Abbildung 1. Die Projektion auf die  $ac$ -Ebene der  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$ -Struktur zeigt das Stachelrochen-Muster; Einzelheiten siehe Text.

alternierend angeordneten Stachelrochen-Einheiten des Ag-S-Gerüsts. Die Struktur setzt sich in [100]-Richtung gemäß einer  $2_1$ -Drehachse fort. Die parallel angeordneten Stachelrochen-Einheiten sind in der [001]-Richtung Kopf-Schwanz-artig gestapelt, und in den Zwischenräumen befinden sich die Bariumatome.

$\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$  weist eine pseudo-eindimensionale Struktur bezüglich der  $^1_{\infty}[\text{Ag}_8\text{S}_7]$ -Säulen auf. In der gezeigten Projektion ähnelt die Form der Säulen dem Stachelrochen-Muster. Abbildung 2 zeigt die Koordinationsumgebung der Silberatome. Die Säulen bestehen aus miteinander verknüpften  $[\text{Ag}_8\text{S}_5]$ -Einheiten, die darüber hinaus locker an ein Ende einer  $[\text{S}_2]$ -Einheit gebunden sind. Die Struktur der  $[\text{Ag}_8\text{S}_5]$ -Einheit besteht aus einer C-förmigen  $\text{Ag}_3\text{S}_4$ -Einheit ( $\equiv \text{Ag}(1)_{2/2}\text{Ag}(2)_{4/2}\text{S}(1)_{4/2}\text{S}(2)_{4/2}$ ), einem verzerrt quadratisch-planaren  $\text{Ag}_4$ -Gerüst ( $\equiv \text{Ag}(3)_{2/1}\text{Ag}(4)_{2/1}$ , schattiert) mit einer S-Ag<sub>x</sub>-S-Einheit im Zentrum ( $\equiv \text{Ag}(5)_x\text{S}(3)_{2/2}$ ) und einem

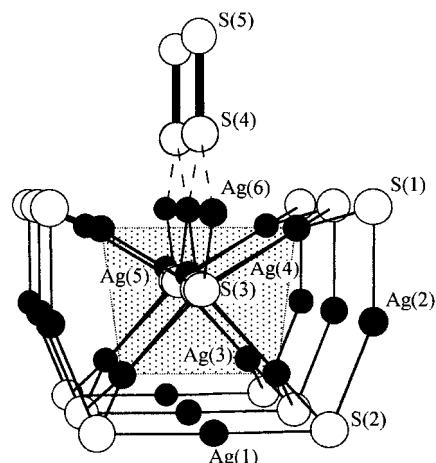


Abbildung 2. Ansicht der Teilstruktur einer  $^1_{\infty}[\text{Ag}_8\text{S}_7]$ -Säule, die zwei verbrückte  $[\text{Ag}_8\text{S}_5]$ -Einheiten enthält; Einzelheiten siehe Text. Zur Veranschaulichung der Koordinationsumgebung der Silberatome ist die Blickrichtung etwas gegenüber der  $b$ -Richtung verkippt. Die gestrichelten Linien deuten die schwachen Bindungen zwischen den Disulfideinheiten und der Säule an. Die graue Fläche kennzeichnet das  $\text{Ag}_4$ -Gerüst. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]:  $\text{Ag}(1)\text{-S}(2)$  2.450(3) (2x),  $\text{Ag}(2)\text{-S}(1)$  2.446(3),  $\text{Ag}(2)\text{-S}(2)$  2.498(3),  $\text{Ag}(3)\text{-S}(2)$  2.551(2) (2x),  $\text{Ag}(3)\text{-S}(3)$  2.567(5) (2x),  $\text{Ag}(4)\text{-S}(3)$  2.568(4),  $\text{Ag}(4)\text{-S}(3)$  2.569(4),  $\text{Ag}(4)\text{-S}(1)$  2.577(2) (2x),  $\text{Ag}(5)\text{-S}(3)$  2.581(8) (2x),  $\text{Ag}(6)\text{-S}(3)$  2.520(9) (2x),  $\text{Ag}(6)\text{-S}(4)$  2.804(5) (2x),  $\text{S}(4)\text{-S}(5)$  2.146(6).

zusätzlichen Silberatom ( $\text{Ag}(6)_{1-x}$ ). Die  $\text{Ag}(5)$ - und  $\text{Ag}(6)$ -Positionen sind nur partiell besetzt ( $x = 0.576(7)$ ).<sup>[14]</sup>  $\text{Ag}(6)$  befindet sich 0.11 Å oberhalb der Mitte der Verbindungsleitung zwischen den beiden endständigen Schwefelatomen (2x S(1)) der  $\text{Ag}_3\text{S}_4$ -Einheit. Die planare  $\text{Ag}_4$ -Einheit wird von den beiden kristallographisch unabhängigen Silberatomen Ag(3) und Ag(4) gebildet.<sup>[12]</sup> Die Silberatome weisen bezüglich der Schwefelatome drei unterschiedliche Koordinationsumgebungen auf: Ag(1), Ag(2) und Ag(5) sind nahzu linear koordiniert ( $\Sigma(\text{S-Ag-S}) = 178.4(2), 158.5(1)$  bzw.  $168.8(4)^\circ$ ), Ag(3) und Ag(4) leicht verzerrt trigonal-planar ( $\Sigma(\Sigma(\text{S-Ag-S})) = 359.6$  bzw.  $358.9^\circ$ ) und Ag(6) verzerrt quadratisch-planar ( $\Sigma(\Sigma(\text{S-Ag-S})) = 360.1^\circ$ ).

Die  $[\text{Ag}_8\text{S}_5]$ -Sulfideinheit bildet den beobachteten Ag-S-Bindungslängen (2.45–2.58 Å) zufolge ein kovalentes Gerüst. Alle Ag-S-Bindungslängen ähneln entweder der in  $\text{Ag}_2\text{S}$  (2.43 Å)<sup>[15]</sup> oder der Summe der Shannon-Kristallradien für  $\text{Ag}^+$  (0.81 Å für die Koordinationszahl 2) und  $\text{S}^{2-}$  (1.70 Å) von 2.51 Å.<sup>[16]</sup> Sieht man von der Länge der Bindung zwischen Ag(6) der  $[\text{Ag}_8\text{S}_5]$ -Einheit und einem Atom des  $\text{S}_2^{2-}$ -Ions (2.80 Å) ab.

Im  $[\text{Ag}_8\text{S}_5]$ -Gerüst gibt es möglicherweise bindende Wechselwirkungen zwischen den Silber(I)-Kationen. Solche  $d^{10}\text{-d}^{10}$ -Wechselwirkungen sind bekannt.<sup>[17]</sup> Obgleich die Ag-Ag-Abstände mit 3.26–3.40 Å in der  $\text{Ag}_4$ -Einheit und mit 2.98–3.19 Å zwischen der  $\text{Ag}_4$ - und der  $\text{Ag}_3\text{S}_4$ -Einheit etwas länger sind als die im Ag-Metall (2.883 Å), können möglicherweise schwache Ag-Ag-Wechselwirkungen vorliegen.

Da  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{S}_2^{2-}$  nebeneinander als Liganden auftreten, wird angenommen, daß  $\text{BaS}_3$  reduktiv zersetzt wurde. Abbildung 2 zeigt, daß die Disulfideinheit (S(4) und S(5)) vertikal über zwei benachbarten C-förmigen Einheiten angeordnet ist. Die beobachtete S-S-Bindungslänge liegt mit 2.146(6) Å in der

Größenordnung der S-S-Bindungslänge in Bariumdisulfid ( $2.126(9)$  Å).<sup>[18]</sup> Das homonukleare Dianion verhält sich gegenüber der  $[\text{Ag}_8\text{S}_5]$ -Einheit wie ein Ligand. Wir vermuten, daß das Anion von  $\text{BaS}_3$  in der Ethylenediamin-Lösung partiell reduziert wird [Gl. (1)]. Vorläufige Untersuchungen, bei denen eine größere Spannung (3 V) angelegt wurde, führten zur reinen Sulfidphase  $\text{Ba}_2\text{Ag}_{10}\text{S}_7$ .<sup>[19]</sup> Detaillierte Untersuchungen im Hinblick auf eine kontrollierte Reduktion werden zur Zeit durchgeführt.



Die Wechselwirkungen zwischen den Säulen in  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$  beruhen primär auf Ba-S-Bindungen; die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen werden durch insgesamt acht Schwefelatome in Form eines zweifach überbrückten trigonalen Prismas koordiniert. Die Ba-S-Bindungslängen liegen zwischen 3.15 und 3.35 Å und ähneln damit der Summe der Shannon-Kristallradien von  $\text{Ba}^{2+}$  (1.56 Å für die Koordinationszahl 8) und  $\text{S}^{2-}$  (1.70 Å) von 3.26 Å.<sup>[16]</sup> Die bei einem derart großen Abstand zwischen den Säulen (Ag-S 3.184(4) Å) vorliegende Wechselwirkung ist jedoch zu schwach, um das gesamte Gerüste zusammenzuhalten.

Die optischen Spektren ergaben, daß  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$  ein Halbleiter mit indirekter Bandlücke<sup>[13a]</sup> und steiler Absorptionskante ist. Abbildung 3 zeigt das UV/Vis-Spektrum. Die optische Bandlücke, die durch Extrapolation des linearen Teils der Bandkante erhalten wurde, beträgt ungefähr 1.80 eV. Durch Kurvenanpassung mit Wurzel- ( $f(R)^{1/2}$ ) oder Quadratfunktionen ( $f(R)^2$ ) bestätigten, daß es sich bei  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$  um einen Halbleiter mit indirekter Bandlücke handelt, da eine lineare Korrelation zwischen  $f(R)^{1/2}$  und der Energie besteht (Einschub in Abbildung 3). Die beobachtete Bandlücke steht

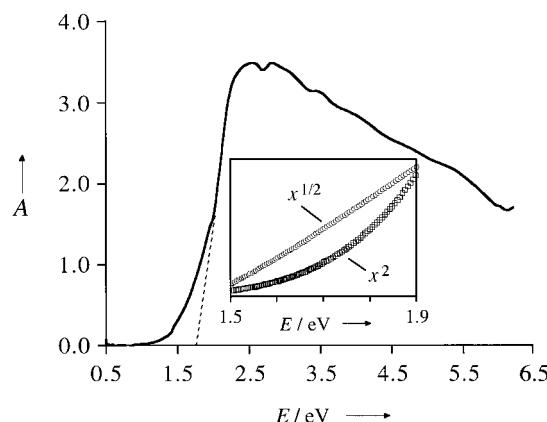


Abbildung 3. UV/Vis-Spektrum von  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$ . Einschub: Analyse der Daten mit einer Wurzel- ( $f(R)^{1/2}$ ) und einer Quadratfunktion ( $f(R)^2$ ).

jedenfalls im Einklang mit der rotorangen Farbe der Verbindung und den Disulfideinheiten. Den vorliegenden Ergebnisse zufolge lautet die elektronisch exakte Formel  $(\text{Ba}^{2+})_2(\text{Ag}^+)_8(\text{S}^{2-})_5(\text{S}_2^{2-})$ .

Auf elektrochemischem Weg wurden Kristalle des neuen quasi-eindimensionalen Bariumsilber(I)-sulfids  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$  gezüchtet. Mit höheren Spannungen konnte eine neue Sulfidphase  $\text{Ba}_2\text{Ag}_{10}\text{S}_7$  synthetisiert werden. Diese vorläufigen

Ergebnisse lassen den Nutzen von elektrochemischen Methoden zur gezielten Synthese von reduzierten Polychalkogenidphasen erkennen. So wird im vorliegenden Gerüst ein interessantes Stachelrochen-Muster gebildet. Die Disulfideinheit verhält sich wie ein Ligand, der die Packung der  $[\text{Ag}_8\text{S}_5]$ -Kette steuert. Durch systematische Untersuchungen solcher Materialien sollte die Redoxchemie von Feststoffen mit Polychalkogenidliganden  $\text{Q}_x^{2-}$ , auf atomarer Ebene weiter ausgebaut werden können (z.B. durch Reduktion von S-S-Bindungen).

### Experimentelles

$\text{BaS}_3$ :  $\text{BaS}_3$  wurde typischerweise durch Mischen von Barium (5.0 g, 36.4 mmol; 99.9%, Strem) und Schwefel (3.56 g, 10.92 mmol; 99.99%, Aldrich) in flüssigem Ammoniak hergestellt. Die dunkelblaue Lösung des solvatisierten Bariums ( $\text{Ba}^{2+}(2\text{e}^-)(\text{NH}_3)_6$ )<sup>[19]</sup> wurde gerührt und in 24 h auf Raumtemperatur erwärmt. Ein ständiger Strom von trockenem Stickstoff wurde während der gesamten Reaktion über das Gemisch geleitet. Das Produkt fiel als gelber Feststoff aus. Die Analyse der Röntgenpulverdiffraktionsaufnahmen ergab, daß der Feststoff amorph war. Nach Erhitzen des amorphen Produkts in einer geschlossenen Quarzglasampulle bei  $550^\circ\text{C}$  im Vakuum wurde Röntgenpulverdiffraktionsaufnahmen zufolge ein Gemisch aus den kristallinen Polysulfiden  $\text{BaS}_2$  (ca. 70 %) und  $\text{BaS}_3$  (ca. 30 %) erhalten.

$\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$ : Kristalle von  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$  wurden elektrochemisch in einer Zwei-elektrodenzelle gezüchtet. In einem typischen Reaktionsansatz wurde  $\text{BaS}_3$  (0.50 g, wie oben hergestellt) in einen 100-mL-Rundkolben gegeben. Der Kolben wurde in eine stickstoffgefüllte Trockenbox gestellt und mit einem Gummiseptum luftdicht verschlossen. Während der gesamten Reaktion wurde ein ständiger Stickstoffstrom über das Gemisch geleitet. Ethylenediamin (50 mL; 99%, Aldrich, über  $\text{CaH}_2$  destilliert) wurde mit einer Spritze in den Kolben gegeben. Um sicherzustellen, daß alle Elektrolyte gelöst waren, wurde die entstandene Lösung in einem Sandbad 2 h auf  $110^\circ\text{C}$  vorgeheizt. Die Temperatur wurde während der Reaktion bei  $110^\circ\text{C}$  gehalten. Zwei parallele Elektrodenplatten ( $1.0 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ) aus Silberfolie (Dicke: 0.28 mm; 99.9%, AlfaAesar) wurden dann in die Lösung getaucht und an eine Spannungsquelle angeschlossen. Es wurde eine Spannung von 1.0 V angelegt und konstant gehalten. Die Temperatur der elektrochemischen Zelle wurde mit einem Gemini-2-Thermostaten (J-KEM Scientific) geregelt. Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Kristalle wurden in ungefähr 3 d an der Anode gezüchtet. Die Produkte wurden in einer Schlenk-Apparatur getrocknet. Die beiden neuen Phasen  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$  (rotorangefarbene Säulen, 95 %) und  $\text{Ba}_2\text{Ag}_{10}\text{S}_7$  (schwarze, dünne Nadeln, 5 %)<sup>[20]</sup> wurden durch Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen charakterisiert.

Eingegangen am 2. Februar 1999 [Z 12985]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3067–3070

**Stichwörter:** Barium • Elektrochemie • Festkörperstrukturen • Polychalkogenide • Schwefel • Silber

- [1] Beispiele von Schmelzflußelektrolysen zur Züchtung von Einkristallen von Bronzen: a) H. R. Shanks, *J. Cryst. Growth* **1972**, *13/14*, 433–437, zit. Lit.; von  $\text{LaB}_6$ ; b) I. V. Zubeck, R. S. Feigelson, R. A. Huggins, P. A. Pettit, *J. Cryst. Growth* **1976**, *34*, 85–91.
- [2] a) H. Li, R. Mackay, S.-J. Hwu, Y.-K. Kuo, M. J. Skove, Y. Yokota, T. Ohtani, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3172–3183; b) W. H. McCarroll, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, F. Cosandey, *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 322–327; c) A. Nemudry, M. Weiss, I. Gainutdinov, V. Boldyrev, R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2403–2411; d) X. Wang, L. Liu, R. Bontchev, A. Jacobson, *Chem. Commun.* **1998**, 1009–1010; e) C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 175–205; f) L. Z. Zhao, *Solid State Commun.* **1995**,

- 94, 857–859; g) G. L. Roberts, S. M. Kauzlarich, R. S. Glass, J. C. Estill, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1645–1650; h) T. N. Nguyen, D. M. Giaquinta, W. M. Davis, H. C. zur Loye, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1273–1276; i) V. C. Korthius, R. D. Hoffman, A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.* **1992**, 27, 1379–1384; j) M. L. Norton, H. Y. Tang, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 431–434; k) M. D. Ward in *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances* (Hrsg.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, **1989**, S. 181–312, zit. Lit.
- [3] a) S.-J. Hwu, H. Li, R. Mackay, Y.-K. Kuo, M. J. Skove, M. Mahapatro, C. K. Bucher, J. P. Halladay, M. W. Hayes, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 6–9; b) Y.-K. Kuo, M. J. Skove, D. T. Verbecelyi, H. Li, R. Mackay, S.-J. Hwu, M.-H. Whangbo, J. W. Brill, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 3315–3325; c) K.-S. Lee, D.-K. Seo, M.-H. Whangbo, H. Li, R. Mackay, S.-J. Hwu, *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 5–9.
- [4] a) J. C. Tedennac, B. Gardes, G. Burn, E. Philippot, M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **1980**, 33, 429–433; b) K. Klepp, *Monatsh. Chem.* **1980**, 111, 1433–1436.
- [5] W. Bronger, C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 109–116.
- [6] a) C. Burschka, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 61–65; b) K. O. Klepp, *J. Less-Common Met.* **1985**, 107, 139–146.
- [7] P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 235–236.
- [8] a) M. Emirdag, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, 54, 1376–1378; b) P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1556–1558; c) J. Huster, *J. Alloys Compd.* **1992**, 183, 377–384.
- [9] K. O. Klepp, W. Bronger, *J. Less-Common Met.* **1985**, 106, 91–101.
- [10] K. O. Klepp, *Z. Kristallogr.* **1983**, 162, 136.
- [11] a) A. Mueller, M. Roemer, H. Boegge, E. Krickemeyer, F. W. Baumann, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 89(1), L7–L8; b) A. Mueller, J. Schimanski, M. Roemer, H. Boegge, F. W. Baumann, W. Eltzner, E. Krickemeyer, U. Billerbeck, *Chimia* **1985**, 39(1), 25–27; c) R. M. Herath Banda, D. C. Craig, I. G. Dance, M. L. Scudder, *Polyhedron* **1989**, 8, 2379–2383.
- [12] a) Kristallstrukturdaten von  $\text{Ba}_2\text{Ag}_8\text{S}_7$ : rotorange gefarbener, säulenförmiger Kristall ( $0.05 \times 0.05 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ),  $M_r = 1363.8$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pmmn$  (Nr. 59),  $a = 15.643(3)$ ,  $b = 4.407(2)$ ,  $c = 10.869(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 749.3(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 6.044 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 163.29 \text{ cm}^{-1}$ . Datensammlung: Nicolet-R3mV-Diffraktometer,  $\omega$ -Scanmodus,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $T = 295 \text{ K}$ . Von 1014 unabhängigen Reflexen wurden 851 ( $F > 6\sigma(F)$ ) für die Berechnung verwendet. Es wurden Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrekturen basierend auf drei azimutalen Scans ( $2\theta = 14.43^\circ, 19.31^\circ, 23.93^\circ$ ) auf die Intensitätsdaten angewendet (Transmissionsfaktoren: 0.5892–0.7068). Das TEXSAN-Programmpaket<sup>[12c,d]</sup> wurde zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung benutzt. Die Atomkoordinaten der vollständig besetzten Atomlagen wurden mit dem SHELXS-86-Programm<sup>[12e]</sup> ermittelt, die der fehlgeordneten Schwefel- und der teilweise besetzten Silberatome wurden mit einer Differenz-Fourier-Karte unter Benutzung des Programms SHELXS-93 bestimmt.<sup>[12f]</sup> Es resultierten:  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.055$ ,  $\text{GOF} = 1.44$  für 65 Parameter; min./max. Restelektronendichte –4.69/+3.65 e $\text{\AA}^{-3}$ . b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410642 angefordert werden. c) TEXSAN: Single Crystal Structure Analysis Software, Version 1.6b, Molecular Structure Corp., The Woodlands, TX, **1993**; d) „Scattering Factors for Non-hydrogen Atoms“: D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV*, Kynoch, Birmingham, Großbritannien, **1974**, Tabelle 22 A, S. 71–98; e) G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, London, **1985**, S. 175–189; f) G. M. Sheldrick, SHELXS-93, Göttingen, **1993**.
- [13] Die Absorptionsspektren wurden mit einem PC-gesteuerten UV/Vis/NIR-Spektrometer SHIMADZU UV-3100 aufgenommen.  $\text{BaSO}_4$  diente als Reflexionsstandard. Die Daten wurden im Reflexionsmodus ( $R [\%]$ ) aufgenommen und nach Gleichung (2) in willkürliche Absorptionseinheiten ( $a/s$ ;  $a$  = Absorptionskoeffizient,  $s$  = Streukoeffizient) umgerechnet: a) J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York, **1971**, S. 34–42, b) P. Kubelka, F. Z. Munk, *Tech. Phys. USSR* **1931**, 12, 593; c) P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 448–457.
- $A = f(R) = a/s = (1 - R)^2/2R$  (2)
- [14] Die Atome Ag(5) und Ag(6) wurden zunächst unabhängig verfeinert, was zu den Werten 0.58(1) bzw. 0.431(9) führte und zusammen etwa 1 ergibt. Danach wurden diese beiden Atome mit einer festgelegten Gesamtbesetzung von 1 verfeinert, was  $x = 0.576(7)$  lieferte.
- [15] R. J. Cava, F. Reidinger, B. J. Wuensch, *J. Solid State Chem.* **1980**, 31, 69–80.
- [16] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [17] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136–1148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1098–1110.
- [18] a) H. G. von Schnerring, N.-K. Goh, *Naturwissenschaften* **1974**, 61, 272; b) I. Kawada, K. Kato, S. Yamaoka, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 2905–2906.
- [19] a) W. E. Fernelius, G. W. Watt, *Chem. Rev.* **1937**, 20, 195–258; b) Mentrel, *Bull. Soc. Chim.* **1903**, 29, 493–503; c) S. Yamaoka, J. T. Lemley, J. M. Jenks, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 129–131.
- [20] Kristallstrukturdaten von  $\text{Ba}_2\text{Ag}_{10}\text{S}_7$ : schwarze, nadelförmige Kristalle, monoklin, Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12),  $a = 14.460(3)$ ,  $b = 4.295(2)$ ,  $c = 13.467(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.88(3)^\circ$ ,  $V = 812.1(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ .

## NMR-spektroskopische Strukturuntersuchungen von Organozink-Reagentien: Nachweis für hochkoordinierte Zinkate\*\*

T. Andrew Mobley und Stefan Berger\*

Die interessanten, von Uchiyama und Sakamoto et al. veröffentlichten Untersuchungen zu Alkylzink-Komplexen haben unser Interesse geweckt.<sup>[1]</sup> Unterschiede in der chemischen Reaktivität der stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen  $[\text{Me}_3\text{Zn}]Li$  und  $[\text{Me}_4\text{Zn}]Li_2$  veranlaßten die Autoren zu der Annahme, daß ein vierfach koordinierter Zinkkomplex in Lösung existiert.  $^1\text{H-NMR}$ -Studien ergaben, daß in den Spektren dieser Verbindungen, selbst bei sehr niedrigen Temperaturen, nur eine Art von Methyldrägnalen vorkommt. Die Autoren räumen jedoch ein, daß dieses Phänomen auf ein fluktuierendes Gleichgewicht verschiedener Komplexe zurückzuführen sein könnte. In analogen,  $^{13}\text{C}$ -markierten Cupraten haben wir die Zahl der am zentralen Kupferatom gebundenen Methylgruppen NMR-spektroskopisch bestimmt.<sup>[2]</sup> Mit dieser NMR-Methode untersuchten wir die Strukturen der oben genannten Organozinkate.

Im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum einer vollständig  $^{13}\text{C}$ -markierten Verbindung sind chemisch gleiche Kohlenstoffatome magnetisch nicht äquivalent. Dies beruht auf den verschiedenen C,H-Kopplungen zwischen den Kohlenstoff-

[\*] Prof. Dr. S. Berger, Dr. T. A. Mobley

Institut für Analytische Chemie  
Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität  
Linnéstraße 3, D-04103 Leipzig  
Fax: (+49) 341-9736115  
E-mail: stberger@rz.uni-leipzig.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.