

um sicherzustellen, daß der Beitrag des Volumens zur Gesamtleitfähigkeit möglichst groß ist. Darüber hinaus wurden die Kontakte so angebracht, daß diese die Enden der Kristalle ausreichend weit überdecken, um den direkten Einfall von Licht in diesen Bereich zu minimieren. Anstelle von Gleichstrommessungen wurden Impedanzmessungen in einem Frequenzbereich von 10 mHz bis 10 kHz durchgeführt, da sich mit dieser Methode zumeist Grenzflächenphänomene und störende Übergangswiderstände etwa durch eine Oxidschicht vom Eigenwiderstand des Volumens separieren lassen.^[1,5]

Abbildung 5 zeigt repräsentativ für die untersuchten Kristalle die komplexe Impedanz der Proben unter Lichtausschluß (a) und unter Beleuchtung mit weißem Licht (b) bei Raumtemperatur.

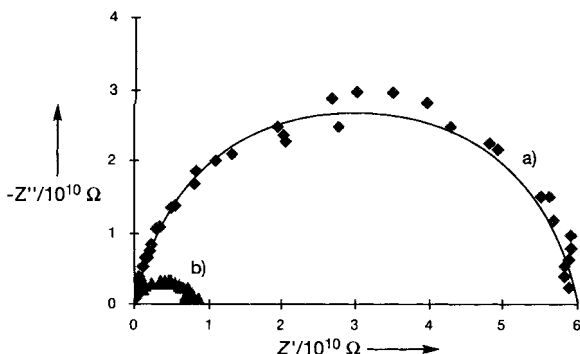


Abb. 5. Darstellung der komplexen Impedanz (in der komplexen Ebene) von **1** im Dunkeln (a) und unter Licht (b) bei 298 K. Die durchgezogene Linie stellt einen idealisierten Kurvenverlauf dar, der durch Datenanpassung mit einem Cole-Cole-Element erhalten wird.

Die Messungen liefern leicht gestauchte Halbkreise, aus deren niederfrequenten Minima der Gleichstromwiderstand R und die spezifische Leitfähigkeit σ extrapoliert werden können. Für das hier gezeigte Beispiel ist σ_a (Dunkelleitfähigkeit) $2.54 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ und σ_b (Leitfähigkeit unter Licht) $1.91 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$. Da das hochfrequente Ende beider Kurven in den Koordinatenursprung mündet und nur der überwiegende Volumenanteil der Kristalle direkt beleuchtet wurde, läßt sich damit zeigen, daß **1** photoleitend ist. Dabei ist auszuschließen, daß die hier noch vorhandenen Gastmoleküle H_2O dieses Leitfähigkeitsphänomen verursachen. Somit ist nach unserer Kenntnis **1** der erste nanoporöse Halbleiter mit photohalbleitender Wirtstruktur.

Da außer den in dieser Arbeit vorgestellten Daten noch keine weiteren Informationen zur elektronischen Struktur von **1** vorliegen, kann bislang weder eine Zuordnung der optischen Bandlücke vorgenommen noch eine Erklärung für die Ursache der Photoleitfähigkeit gegeben werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen, speziell zur Temperaturabhängigkeit der optischen Absorption und der Leitfähigkeit sowie zur Ladungsträgermobilität in Vorbereitung. Es zeigt sich aber, daß mit der Synthese und Charakterisierung von **1** ein Schritt in die Richtung potentieller Anwendungen, wie sie für die Substanzklasse der nanoporösen Halbleiter vorhergesagt wurden,^[2, 5-7] gelungen ist. Aufgrund der großen inneren Oberfläche von entwässertem **1** erscheint ein Einsatz als hochempfindlicher, chemoselektiver Sensor möglich. Darüber hinaus legen die Ergebnisse dieser Arbeit optoelektronische und photovoltaische Anwendungen nahe.

Experimentelles

Synthese von **1**: 0.76 g Antimon, 0.74 g Selen, 0.80 g KOH, 2.5 mL Wasser und 0.5 mL 2-Aminopentan wurden in verschleißbare 50-mL-Teflongefäße gefüllt und im Stahlautoklaven 4 d auf 473 K erhitzt. Das Produkt wurde mit Wasser und

Methanol gewaschen, filtriert und an Luft getrocknet. Da die Produkte stets geringe Mengen anderer Phasen enthielten, erfolgte die Analyse an Hand von unter dem Mikroskop ausgesuchten Kristallen mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (CAMEBAX MICROBEAM der Firma Cameca) und durch Kristallstrukturverfeinerung.

Eingegangen am 30. Oktober 1996 [Z 9706]

Stichworte: Festkörperchemie · Halbleiter · Mikroporosität · Nanostrukturen

- [1] M. Reed, *Sci. Am.* **1993**, 268(1), 118.
- [2] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- [3] U. Simon, G. Schön, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 250; G. Schön, U. Simon, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, 273, 101; *ibid.* **1995**, 273, 202.
- [4] H. Weller, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1079; T. Voßmeyer, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science* **1995**, 267, 1476.
- [5] P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 515.
- [6] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 149.
- [7] S. L. Suib, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 803.
- [8] H. Ahari, G. A. Ozin, R. L. Bedard, S. Petrov, D. Young, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 370; P. Enzel, G. S. Henderson, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 64.
- [9] R. L. Bedard, L. D. Vail, S. L. Wilson, E. M. Flanigen, US Pat. 4,880,761, **1989**.
- [10] C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 13.
- [11] F. Liebau, X. Wang, *Am. Crystallogr. Ass. Annual Meeting Abstract Book*, **1992**, S. 128.
- [12] C. Sabelli, I. Nakai, S. Katsura, *Am. Mineral.* **1988**, 73, 398–404.
- [13] F. Liebau, X. Wang, *Beih. Eur. J. Mineral.* **1995**, 7, 152; X. Wang, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 693–694.
- [14] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Robert E. Krieger Publishing Company, New York, **1978**.
- [15] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, **1987**.

$\text{S}(\text{NtBu})_4^{2-}$, ein zum SO_4^{2-} -Ion isoelektronisches Dianion, und das verwandte $\text{MeS}(\text{NtBu})_3^-$ -Ion**

Roland Fleischer, Alexander Rothenberger und Dietmar Stalke*

Professor Oskar Glemser
zum 85. Geburtstag gewidmet

Schwefeltriimide und verwandte Anionen, die sich formal von der Schwefligen Säure oder der Schwefelsäure durch teilweisen oder vollständigen Ersatz der Sauerstoffatome durch NR-Gruppen ableiten, bildeten Mitte der siebziger Jahre einen der Schwerpunkte chemischer Forschung. Glemser et al. gelang die bahnbrechende Synthese von $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_3$ aus $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ und NSF_3 .^[1] In den folgenden Jahren stellten sie eine Vielzahl von asymmetrisch substituierten Schwefeltriimiden vor.^[2] Zwar wurden im Laufe der Jahre viele präparativ wertvolle Anwendungen für Schwefel-Stickstoff-Verbindungen entwickelt,^[3] doch ist ihre Verwendung als mono- oder dianionische Liganden in der Metallorganischen Chemie immer noch selten.^[4] Wir berichteten kürzlich über die Synthese und Struktur von $\text{Tris}(\text{tert-butylimido})\text{sulfit}$, dem Stickstoffanalogon zu SO_3^{2-} , das zu

[*] Prof. Dr. D. Stalke, Dipl.-Chem. R. Fleischer, A. Rothenberger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4619

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. D. S. bedankt sich bei axS-Analytical X-Ray Systems, Karlsruhe, für die freundliche Unterstützung.

drei an S1 gebundenen Stickstoffatome und von zwei thf-Molekülen koordiniert. Li2 dagegen ist trigonal planar von dem dritten an S1 gebundenen Stickstoffatom und zwei Stickstoffatomen der zweiten $\text{MeS}(\text{NtBu})_3^-$ -Einheit koordiniert. So ist lediglich N5 nicht von Lithium koordiniert. Während die S-N(Li)-Bindungslängen im Mittel 157.5 pm betragen, ist die S2-N5-Bindung nur 153.5 pm lang. Wie in $[\text{Li}_2(\text{NtBu})_3\text{S}]_2$ führt der Li-N-Kontakt in **3** zu einer Bindungsverlängerung um etwa 4 pm. Das ^7Li -NMR-Spektrum von **3** bestätigt bei tiefen Temperaturen, daß die asymmetrische Struktur auch in Lösung erhalten bleibt.

Die einfache Synthese von Tetraimidosulfaten und Triimidosulfonaten zusammen mit ihrer Neigung, molekulare Kontaktionenpaare zu bilden, bietet eine Fülle von Anwendungsmöglichkeiten in der Koordinationschemie.

Experimentelles

1: Eine Lösung von 8.0 g (50 mmol) Brom in 50 mL Pentan wird bei -78°C zu einer Lösung von 14.8 g (25 mmol) $[\text{Li}_2(\text{NtBu})_3\text{S}]_2$ in 50 mL Pentan getropft und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in eine Kühlfalle kondensiert. Kristallisation des erhaltenen gelben Öls aus *tert*-Butylamin ergibt 6.81 g (28 mmol, 55%) des farblosen Produkts, das bei 57.5°C schmilzt. ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 1.31$ (s; 27H, *t*Bu). ^{13}C -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 30.33$ (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 56.99 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

2: 1 mL (10 mmol) *tert*-Butylamin wird bei -78°C zu 6.1 mL (10 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt. Anschließend wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.23 g (5 mmol) **1** in 5 mL thf zugetropft und 30 Minuten gerührt. Aus der erhaltenen Lösung werden nach zwei Tagen bei 0°C zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die Ausbeute beträgt 2.0 g (4.2 mmol, 84%). Das Produkt zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb 200°C . ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 1.39$, 3.53 (16H, thf); 1.42 (s; 36H, CH_3). ^7Li -NMR (155 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 1.49$ (s). ^{13}C -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 25.74$ (s; $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$), 30.51 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.31 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 67.90 (s; $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$).

3: 1.25 mL (2 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether werden zu einer Lösung von 0.49 g (2 mmol) **1** in 5 mL thf getropft und 30 Minuten gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Kristallisation aus thf ergibt zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3**. Filtration und Trocknung im Vakuum ergeben 0.42 g (0.6 mmol, 62%) des farblosen Dimers **3**. ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C): $\delta = 1.38$, 3.57 (16H, thf); 1.48 (s; 36H, CH_3). ^7Li -NMR (155 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 60°C): $\delta = 3.85$ (s); (-20°C): $\delta = 3.35$ (s), 3.95 (s), 4.79 (s).

Eingegangen am 18. Dezember 1996 [Z 9901]

Stichworte: Hauptgruppenelemente · Lithium · Schwefel · Stickstoff

- f) F. Pauer, J. Rocha, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1477; g) F. T. Edelmann, F. Knösel, F. Pauer, D. Stalke, W. Bauer, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 438, 1; h) S. Freitag, W. Kolodziejki, F. Pauer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3779.
- [9] a) R. C. Laughlin, *Chem. Ztg.* **1968**, 92, 383; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2651; c) R. Appel, J. Kohnke, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 3875; d) D. Hänsen, W. Roelle, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 231.
- [10] Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$, $M = 618.84$, monoklin, Raumgruppe Cc , $a = 1956.74(2)$, $b = 1075.30(4)$, $c = 2014.21(1)$ pm, $\beta = 115.033(6)^\circ$, $V = 3.83996(8)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.070$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 1368$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 153(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.120$ mm $^{-1}$. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer, ausgestattet mit einem Siemens-CCD-Detektor. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgekühlten Kristall ($0.7 \times 0.6 \times 0.4$ mm) im Öltropfen [18] nach der φ -Scan-Methode im Bereich von $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ durchgeführt. Von 22 591 gesammelten Reflexen waren 6458 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.033$) und wurden zur Verfeinerung von 474 Parametern (698 Restraints) benutzt. Maximum und Minimum der Differenz-Fourier-Synthese: 319 und -272 en m $^{-3}$, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.057$ und $wR2 = 0.133$ (alle Daten) mit $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{0.5}$. Verfeinerung des Flack-Parameters [19] [$x = -0.02(9)$; wobei $x = 0$ für die richtige absolute Struktur und $+1$ für die invertierte Struktur] bestätigt die absolute Struktur von **2**. – Kristalldaten von **3**: $\text{C}_{32}\text{H}_{76}\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ + thf, $M = 751.12$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1007.11(2)$, $b = 1470.67(3)$, $c = 1735.84(3)$ pm, $\alpha = 68.730(1)$, $\beta = 78.477(1)$, $\gamma = 79.460(1)^\circ$, $V = 2.33034(8)$ nm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.070$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 832$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 193(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.152$ mm $^{-1}$. Die Datensammlung erfolgte ebenfalls auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer, ausgestattet mit einem Siemens-CCD-Detektor. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgekühlten Kristall ($0.7 \times 0.5 \times 0.5$ mm) im Öltropfen [18] nach der φ -Scan-Methode in einem Bereich von $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ durchgeführt. Von 22 220 gesammelten Reflexen waren 7787 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.069$) und wurden zur Verfeinerung von 556 Parametern (404 Restraints) benutzt. Maximum und Minimum der Differenz-Fourier-Synthese: 436 und -423 en m $^{-3}$. $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.067$ und $wR2 = 0.188$ (alle Daten); definiert wie oben. Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-90) [20] gelöst und mit Vollmatrix nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-96) [21] verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen wurden geometrisch idealisiert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100180“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int.: +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] a) J. G. Albright, *Z. Kristallogr.* **1932**, 84, 150; b) T. Forland, J. Krogh-Moe, *Acta Chem. Scand.* **1957**, 11, 565.
- [12] a) K. Kuchitsu, G. Graner, *Accurate Molecular Structures* (Hrsg.: A. Domenicano, I. Hargittai), IUCr Oxford University Press, New York, **1992**, S. 32 und S. 80; b) M. Nakata, M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, 86, 241; c) A. J. Dorney, A. R. Hoy, I. M. Mills, *ibid.* **1973**, 45, 253.
- [13] a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1984**, S. 584; b) B. Nyberg, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 581.
- [14] Cambridge Structural Database, October 1996 release (28 Strukturen mit 32 unabhängigen Bindungen); F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Automation News* **1993**, 8, 131.
- [15] S. Freitag, D. Stalke, M. Bühl, W. Thiel, P. Trickey, P. T. Brain, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, unveröffentlicht.
- [16] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1987**, S. 56.
- [17] C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1129.
- [18] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615; b) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *ibid.* **1996**, 29, 465.
- [19] a) H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876; b) G. Bernadinelli, H. D. Flack, *ibid.* **1985**, 41, 500.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 61, 467.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Strukturverfeinerung, **1993**, Universität Göttingen.