Synthese und Kristallstruktur von $[WCl_3(N_3S_2)(Pyridin)]$

Synthesis and Crystal Structure of $[WCl_3(N_3S_2)(Pyridine)]$

Heribert Wadle, Elke Conradi, Ulrich Müller* und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **41b**, 796–798 (1986); eingegangen am 14. Februar 1986

1,1,1-Trichloro-1-pyridine-cyclo-1λ^6-tungsta-3,5-dithia-2,4,6-triazine, Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

$[WCl_3(N_3S_2)(pyridine)]$ was obtained by the reaction of a mixture of $S_5N_5[WCl_4(N_3S_2)]$ and $S_4N_3[WCl_4(N_3S_2)]$ with pyridine in dichloromethane. It forms brown, moisture-sensitive crystal plates and was characterized by its IR spectrum and an X-ray crystal structure determination (1404 observed reflexions, $R = 0.052$). Crystal data: orthorhombic, space group Pbca, $Z = 8$, $a = 708.3$, $b = 1275.4$, $c = 2628.6$ pm. The tungsten atom has a distorted octahedral coordination and is part of a planar WN_3S_2 ring with WN bond lengths of 176 and 186 pm. The pyridine ligand (W–N 232 pm) is in *trans* position to the shorter WN bond.

1. Synthese und IR-Spektrum von $[WCl_3(N_3S_2)(Pyridin)]$

Wir berichteten unlängst über einen sehr einfachen Syntheseweg zur Herstellung von $AsPh_4[WCl_4(N_3S_2)]$, bei dem Na_2WO_4 mit Trithiazylchlorid in der Schmelze zunächst zu einem Gemisch von NaCl, $S_5N_5[WCl_4(N_3S_2)]$ und $S_4N_3[WCl_4(N_3S_2)]$ reagiert, das anschließend mit $AsPh_4Cl$ in Dichlormethan zu $AsPh_4[WCl_4(N_3S_2)]$ umgewandelt werden kann [1]. Wir fanden nun, daß sich das Rohprodukt in Dichlormethan-Suspension mit Pyridin in das in CH_2Cl_2 leicht lösliche Pyridin-Addukt $[WCl_3(N_3S_2)(Pyridin)]$ umwandeln läßt, während NaCl, S_5N_5Cl und S_4N_3Cl als schwerlösliche Bestandteile abgetrennt werden können:

$$\begin{aligned} &Kat[WCl_4(N_3S_2)] + NC_5H_5 \rightarrow \\ &KatCl + [WCl_3(N_3S_2)(NC_5H_5)] \qquad (1) \\ &Kat = S_5N_5^+,\ S_4N_3^+ \end{aligned}$$

Aus der grünen Lösung kristallisiert der Pyridin-Komplex nach Einengen und Abkühlen in Form brauner, feuchtigkeitsempfindlicher Kristallplättchen. Von $WCl_3(N_3S_2)$ ist bereits das Acetonitril-Addukt $[WCl_3(N_3S_2)(CH_3CN)]$ bekannt, das aus Acetonitril und $WCl_3(N_3S_2)$ entsteht; letzteres wurde durch Reaktion von WCl_6 mit S_4N_4 erhalten [2, 3].

Im IR-Spektrum des $[WCl_3(N_3S_2)(Pyridin)]$ sind die Banden des Pyridinliganden gegenüber denen des freien Pyridins nur wenig verändert. WN-Valenzschwingungen beobachten wir bei 1035 und 1000 cm^{-1}, die Schwingungen des WN_3S_2-Ringes liegen bei 840, 720, 685, 660, 562, 538, 510, 412 und 258 cm^{-1}; ihre Zuordnung gründet sich auf den Vergleich mit dem IR-Spektrum von $[WCl_3(N_3S_2)]_2$ [4, 5]. Im Bereich der WCl-Valenzschwingungen [6] treten starke Absorptionen bei 325 und 302 cm^{-1} auf, während eine Bande bei 210 cm^{-1} als W–Py-Valenzschwingung in Betracht kommt [6].

2. Kristallstruktur

Tab. I enthält die kristallographischen Daten, in Tab. II sind die Bindungsabstände, in Tab. III die Atomkoordinaten enthalten*. $[WCl_3(N_3S_2)(Pyridin)]$ hat eine Molekülstruktur, in der das Wolfram verzerrt oktaedrisch von den beiden N-Atomen des nahezu ebenen WN_3S_2-Ringes, von dem N-Atom des Pyridinmoleküls und von drei terminalen Cl-Atomen umgeben ist (Abb. 1).

Die Verbindung kristallisiert in derselben Raumgruppe Pbca wie das Acetonitriladdukt $[WCl_3(N_3S_2)(CH_3CN)]$ [3], dem auch die Molekülstruktur sehr ähnlich ist. Unterschiede ergeben sich vor allem bei den WN-Bindungsabständen des WN_3S_2-Ringes, die im Pyridinaddukt mit 176 und 186 pm deutlich verschieden sind, während sie im Acetonitriladdukt mit 182 bzw. 183 pm innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang sind. In *trans*-Position zu der kurzen WN-Bindung des WN_3S_2-Ringes befindet sich das N-Atom des Pyridinliganden mit einem W–N-Abstand von 232 pm, der genau dem WN-Abstand des Acetonitrilliganden in $[WCl_3(N_3S_2)(CH_3CN)]$ [3] entspricht. Die Konformation des Pyridinringes ist fast exakt auf Lücke zur Atomgruppe Cl(1)–W–Cl(3) orientiert. Als Folge hiervon und wegen der verschieden langen WN-Bindungen des WN_3S_2-Ringes sind auch die Bindungs-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Müller oder Prof. Dr. K. Dehnicke.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/86/0600–0796/$ 01.00/0

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51816, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.