Synthese und Kristallstruktur von $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)(\text{Pyridin})]$

Synthesis and Crystal Structure of $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)(\text{Pyridine})]$

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

$[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)(\text{pyridine})]$ was obtained by the reaction of a mixture of $\text{S}_5\text{N}_5[\text{WCl}_4(\text{N}_3\text{S}_2)]$ and $\text{S}_4\text{N}_3[\text{WCl}_4(\text{N}_3\text{S}_2)]$ 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 ($\text{W}-\text{N}$ 232 pm) is in *trans* position to the shorter WN bond.

1. Synthese und IR-Spektrum von $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)(\text{Pyridin})]$

Wir berichteten unlängst über einen sehr einfachen Syntheseweg zur Herstellung von $\text{AsPh}_4[\text{WCl}_4(\text{N}_3\text{S}_2)]$, bei dem Na_2WO_4 mit Trithiazylchlorid in der Schmelze zunächst zu einem Gemisch von NaCl , $\text{S}_5\text{N}_5[\text{WCl}_4(\text{N}_3\text{S}_2)]$ und $\text{S}_4\text{N}_3[\text{WCl}_4(\text{N}_3\text{S}_2)]$ reagiert, das anschließend mit AsPh_4Cl in Dichlormethan zu $\text{AsPh}_4[\text{WCl}_4(\text{N}_3\text{S}_2)]$ 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 $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)(\text{Pyridin})]$ umwandeln läßt, während NaCl , $\text{S}_5\text{N}_5\text{Cl}$ und $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ als schwerlösliche Bestandteile abgetrennt werden können:

Aus der grünen Lösung kristallisiert der Pyridin-Komplex nach Einengen und Abkühlen in Form brauner, feuchtigkeitsempfindlicher Kristallplättchen. Von $\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)$ ist bereits das Acetonitril-Addukt $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]$ bekannt, das aus Acetonitril und $\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)$ entsteht; letzteres wurde durch Reaktion von WCl_6 mit S_4N_4 erhalten [2, 3].

Im IR-Spektrum des $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)(\text{Pyridin})]$ 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 $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)]_2$ [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 $\text{W}-\text{Py}$ -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*. $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)(\text{Pyridin})]$ 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 $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]$ [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 $\text{W}-\text{N}$ -Abstand von 232 pm, der genau dem WN -Abstand des Acetonitrilliganden in $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]$ [3] entspricht. Die Konformation des Pyridinringes ist fast exakt auf Lücke zur Atomgruppe $\text{Cl}(1)-\text{W}-\text{Cl}(3)$ orientiert. Als Folge hiervon und wegen der verschiedenen 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.