

Kristallstruktur von 1,1,1-Trichloro-cyclo-1 λ^6 -wolframa-3,5-dithia-2,4,6-triazin, [WCl₃(N₃S₂)₂]

Crystal Structure of 1,1,1-Trichloro-cyclo-1 λ^6 -tungsta-3,5-dithia-2,4,6-triazine, [WCl₃(N₃S₂)₂]

Frank Kunkel, Klaus Harms,
Kurt Dehnicke*

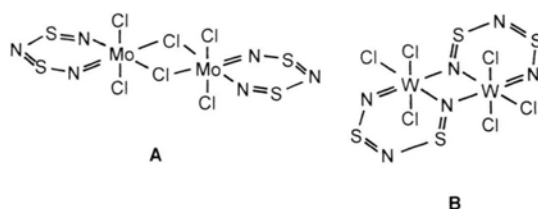
Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg,
Germany

Z. Naturforsch. **52b**, 138–140 (1997);
eingegangen am 17. September 1996

Tungsta-dithia-triazine, Crystal Structure

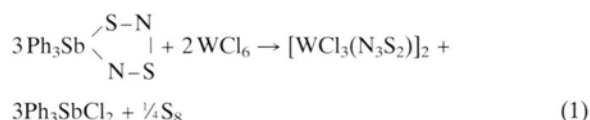
Single crystals of [WCl₃(N₃S₂)₂] were obtained by the reaction of triphenyl-cyclo-1 λ^5 -antimonia-2,4-dithia-3,5-diazine, SbPh₃(N₂S₂), with tungsten hexachloride in dichloromethane. Space group P2₁/n, Z = 2, lattice dimensions at -80 °C: a = 744.8(1), b = 923.5(1), c = 1078.7(1) pm, β = 94.43(1)°, R = 0.036. [WCl₃(N₃S₂)₂] forms centrosymmetric molecules with W₂N₂-fourmembered rings and planar cyclo-WN₃S₂ units.

Cyclothiazeno-Komplexe von Übergangsmetallen, in denen der (N₃S₂)³⁻-Ligand als Chelat fungiert, sind nur von den Elementen Vanadium, Molybdän und Wolfram bekannt. Sie leiten sich von den Grundtypen VX₂(N₃S₂), MoCl₃(N₃S₂) und WX₃(N₃S₂) mit X = Cl und Br ab und sind anhand verschiedener Komplexe mit Lewis-Basen wie Cl⁻, Acetonitril, Pyridin, Tetrahydrofuran u.a. auch kristallographisch untersucht [1]. Dagegen sind von den Grundtypen nur die Kristallstrukturen der Vanadium-Verbindungen α -VCl₂(N₃S₂) [2], β -VCl₂(N₃S₂) [3] und VBr₂(N₃S₂) [4] bekannt. In ihnen sind die Vanadiumatome über V₂N₂- und V₂X₂-Brücken (X = Cl, Br) zu Ketten assoziiert, so daß die Vanadiumatome die Koordinationszahl sechs erreichen. Dieses ist bei den Verbindungen des Molybdäns und Wolframs bereits durch eine Dimerisierung möglich, wobei wir aus IR-Spektren für [MoCl₃(N₃S₂)₂] eine über Chlorbrücken dimerisierte Struktur (**A**) [6] und für [WX₃(N₃S₂)₂] über W₂N₂-Brücken assoziierte Strukturen (**B**) [5, 6] abgeleitet hatten.



Durch die Kristallstrukturanalyse von [WCl₃(N₃S₂)₂] wird unser früherer Strukturvorschlag [5] bestätigt. Cyclothiazenomethylate waren unlängst auch Gegenstand einer elektrochemischen und theoretischen Untersuchung, nach der die Stabilität der höchsten Oxidationsstufe des Metalls zwischen die von Oxo- und Nitridometallaten einzureihen ist [7]. Zur Synthese von [WCl₃(N₃S₂)₂] eignen sich die Umsetzungen von WOCl₄ und WCl₆ mit (NSCl)₃ [5] sowie von WCl₆ mit S[NSiMe₃]₂ [8], von WCl₆ und WNCl₃ mit S₄N₄ [8] und schließlich von W(CO)₆ mit (NSCl)₃ [8], jedoch waren nach diesen Prozeduren keine Einkristalle zugänglich, die eine Kristallstrukturanalyse ermöglicht hätten.

Wir erhielten nun Einkristalle von [WCl₃(N₃S₂)₂] bei der Reaktion von Triphenyl-cyclo-1 λ^5 -antimonia-2,4-dithia-3,5-diazin [9] mit Wolframhexachlorid in Dichlormethan, die allerdings nur zum Teil nach Gl.(1) verläuft:



Die beiden Begleitprodukte Ph₃SbCl₂ und S₈ haben wir durch fraktioniertes Kristallisieren isolieren und sicher identifizieren können [10]. Es entsteht jedoch noch eine zweite, S-, N- und Cl-enhaltende Wolframverbindung als schwarzes, extrem feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver, deren Natur wir noch nicht geklärt haben.

Nach der Kristallstrukturanalyse bildet [WCl₃(N₃S₂)₂] zentrosymmetrische Dimere, in denen die Wolframatomatome über verschiedene lange W-N-Brücken mit Abständen von 193,3 und 228,8 pm verknüpft sind (Tab. I, II und Abb. 1). Die längere der beiden W-N-Bindungen entspricht Abständen, wie sie auch in den Donor-Akzeptor-Komplexen [WCl₃(N₃S₂)(CH₃CN)] (232(1) pm [10]) und [WCl₃(N₃S₂)(Pyridin)] (232(1) pm [11]) für die koordinierten Donormoleküle gefunden wurden.

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.



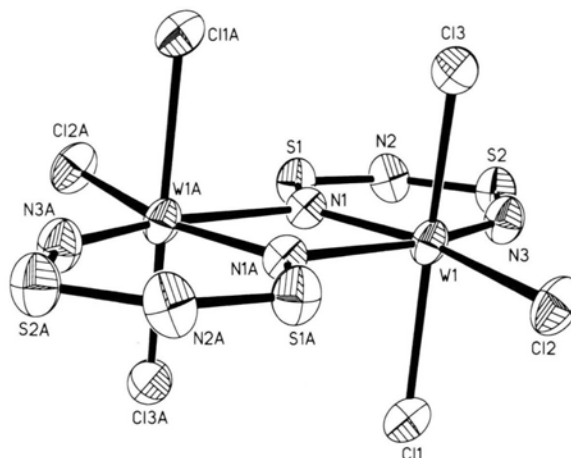
Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)]_2$.

Gitterkonstanten	$a = 744,8(1); b = 923,5(1);$ $c = 1078,7(1) \text{ pm}; \beta = 94,43(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 739,7(1) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$\rho = 3,559 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	MoK α , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-80°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$3,2-26,3^\circ, \omega$ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	1498
Zahl der unabhängigen Reflexe	1425 [$R_{\text{int}} = 0,0326$]
Zahl der beobachteten Reflexe	1369 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 171,72 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F^2
Anzahl der Parameter	83
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [16], SHELXL-96 [16]
Atomformfaktoren, $\Delta f', \Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,036
wR_2 (alle Daten)	0,0985

Tab. II. Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ in $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)]_2$.

W(1)-N(1)	193,3(6)	W(1)-Cl(3)	232,3(2)
W(1)-N(1A)	228,8(7)	S(1)-N(1)	161,4(7)
W(1)-N(3)	177,1(7)	S(1)-N(2)	156,3(8)
W(1)-Cl(1)	234,9(2)	S(2)-N(2)	158,6(8)
W(1)-Cl(2)	238,5(2)	S(2)-N(3)	161,5(7)
N(1)-W(1)-N(3)	93,6(3)	N(3)-W(1)-Cl(3)	96,2(2)
N(1)-W(1)-N(1A)	71,6(3)	Cl(1)-W(1)-Cl(2)	83,87(7)
N(1A)-W(1)-N(3)	165,1(3)	Cl(1)-W(1)-Cl(3)	165,18(7)
N(1)-W(1)-Cl(1)	92,6(2)	Cl(2)-W(1)-Cl(3)	84,14(7)
N(1)-W(1)-Cl(2)	159,9(2)	W(1)-N(1)-W(1A)	108,4(3)
N(1)-W(1)-Cl(3)	95,7(2)	W(1)-N(1)-S(1)	130,0(4)
N(1A)-W(1)-Cl(1)	86,6(2)	W(1A)-N(1)-S(1)	121,6(4)
N(1A)-W(1)-Cl(2)	88,4(2)	W(1)-N(3)-S(2)	143,2(4)
N(1A)-W(1)-Cl(3)	84,4(2)	N(1)-S(1)-N(2)	113,9(4)
N(3)-W(1)-Cl(1)	95,5(2)	S(1)-N(2)-S(2)	133,6(5)
N(3)-W(1)-Cl(2)	106,4(2)	N(2)-S(2)-N(3)	105,6(4)

Anders als in diesen monomeren Komplexen, in denen die beiden WN-Bindungen der WN_3S_2 -Ringe nur geringfügig (182(1) und 183(1) pm [10]) oder wenig verschieden sind (176(1) und 186(1) pm [11]), bewirkt die Donorfunktion eines der N-

Abb. 1. Ansicht der Struktur von $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)]_2$. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -80°C .

Atome in $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)]_2$ eine Verlängerung der beteiligten W-N-Bindung des Cyclothiazenringes auf 193,3 pm, während die andere W-N-Bindung mit 177,1 pm ihren Doppelbindungscharakter beibehält. Die wie auch in den anderen Cyclothiazeno-Komplexen planaren WN_3S_2 -Ringe weisen SN-Abstände auf, die nur wenig von 156,3 bis 161,4 pm variieren, was etwa einem Bindungsgrad von 1,5 entspricht [12], so daß für das N_3S_2 -Ringfragment eine delokalisierte π -Bindungsbeschreibung angemessen ist.

Von den drei terminalen W-Cl-Bindungen ist der Abstand W(1)-Cl(2) des äquatorial angeordneten Chloratoms etwa 5 pm länger als die der beiden apikalen Cl-Atome (Tab. II). Dies ist durch den *trans*-Einfluß der Bindung W(1)-N(1) bedingt, für die man trotz der Brückenfunktion von N(1) mit 193,3 pm noch einen merklichen π -Bindungsanteil anzunehmen hat, legt man für eine kovalente W-N-Einfachbindung den Abstand von 205 pm nach Pauling [13] zugrunde, bzw. 196 pm unter Berücksichtigung polarer Anteile nach Schomaker-Stevenson [14]. Strukturell bemerkenswert sind auch die beiden Bindungswinkel Cl(2)-W(1)-N(3) mit $95,5^\circ$ und Cl(2)-W(1)-N(1A) mit nur $88,4^\circ$, worin sich der sterische Einfluß der kurzen Bindung W(1)-N(3) ausdrückt. Aus demselben Grund weicht auch die Bindungsachse Cl(1)-W(1)-Cl(3) der apikalen Chloratome mit $165,2^\circ$ den WN-Mehrfachbindungsanteilen des WN_3S_2 -Ringes deutlich aus. Zwischen den $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)]_2$ -Molekülen lassen sich keine auffälligen Kontakte erkennen. Die Packungsverhältnisse sind in Abb. 2 dargestellt.

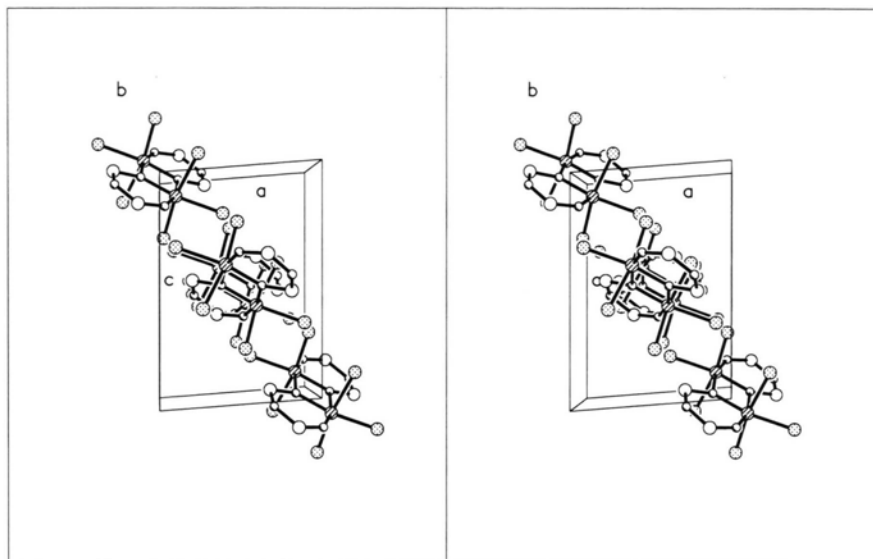


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)]_2$.

Ganz ähnliche Struktur- und Bindungsverhältnisse wie in dem Molekülkomplex $[\text{WCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)]_2$ finden sich auch in den zweikernigen anionischen Varianten der Cyclothiazeno-Komplexe $[\text{MoCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)]_2^{2-}$ [6] mit Molybdän(V) und in $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{N}_3\text{S}_2)_3]^-$ [15] mit Wolfram(VI).

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 405886 angefordert werden.

- [1] H. W. Roesky in: Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements, H. W. Roesky (ed.), p. 369, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [2] H. W. Roesky, J. Anhaus, H. G. Schmidt, G. M. Sheldrick, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1207.
- [3] R. Christophersen, W. Willing, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1420 (1986).
- [4] J. Hanich, W. Willing, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1457 (1985).
- [5] U. Kynast, E. Conradi, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1680 (1984).
- [6] A. Berg, E. Conradi, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **529**, 74 (1985).
- [7] K. H. Moock, S. A. Macgregor, G. A. Heath, S. Derrick, R. T. Boéré, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2067.
- [8] J. Anhaus, Z. A. Siddiqi, J. Schimkowiak, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1722 (1984).
- [9] F. Kunkel, Dissertation Universität Marburg (1996).
- [10] J. Anhaus, P. G. Jones, M. Noltemeyer, W. Pinkert, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta* **97**, L7 (1985).
- [11] H. Wadle, E. Conradi, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **41b**, 796 (1986).
- [12] H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **91**, 112 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 91 (1979).
- [13] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, S. 220–246, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- [14] V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 37 (1941).
- [15] P. Klingelhöfer, H. Wadle, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544**, 115 (1987).
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS-96; SHELXL-96, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1996).