

Substitutionsreaktionen an der N-Chlornitrenogruppe des $[\text{WCl}_4(\text{NCl})]_2$. Die Kristallstrukturen von $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSMe})]$ und $[\text{WNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{CH}_3]_4$

Substitution Reactions at the N-Chloronitreno Group of $[\text{WCl}_4(\text{NCl})]_2$.
The Crystal Structures of $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSMe})]$ and $[\text{WNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{CH}_3]_4$

Astrid Görge, Ute Patt-Siebel, Ulrich Müller* und Kurt Dehnicke*

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

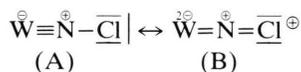
Z. Naturforsch. **44b**, 903–910 (1989); eingegangen am 6. März 1989

Substitution Reactions of $[\text{WCl}_4(\text{NCl})]_2$, Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

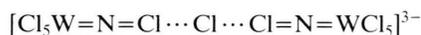
$[\text{WCl}_4(\text{NCl})]_2$ reacts in acetonitrile with the trimethylsilyl compounds Me_3SiSR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), and $\text{Me}_3\text{SiESiMe}_3$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), with substitution of the chlorine atom of the N-chloronitreno group $\text{W}\equiv\text{N}-\text{Cl}$ and formation of $\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSR})$ and $\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NEN})\text{WCl}_4-\text{NCCH}_3$, respectively. Excess Me_3SiBr reacts with $\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSMe})$ to afford $\text{CH}_3\text{CN}-\text{WBr}_4(\text{NSMe})$. $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WNCl}_3]_4$ was obtained from $\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NCl})$ and $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$. The products were characterized by their IR spectra. Two X-ray crystal structure determinations were also carried out. $\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSMe})$ forms twinned crystals, and only non-overlapping reflexions of one of the twin individuals were used for the structure determination (846 unique values, $R = 0.055$). Crystal data: $a = 592.4(2)$, $b = 758.8(2)$, $c = 1203.7(8)$ pm, $\beta = 95.06(4)^\circ$, monoclinic, space group $\text{P}2_1/m$, $Z = 2$. The compound is a monomer in which the acetonitrile ligand is situated in the *trans* position to the $\text{W}\equiv\text{N}-\text{S}-\text{Me}$ group. The bond lengths ($\text{W}\equiv\text{N}$ 174(2), $\text{N}-\text{S}$ 161(2) pm) and bond angles (WNS 176(1), NSC 102.1(9)°) are in agreement with the proposed formula. Crystal data for $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WNCl}_3]_4$: $a = 1009.5(2)$, $b = 1274.5(2)$, $c = 1287.9(2)$ pm, $\beta = 108.17(1)^\circ$, monoclinic, space group $\text{P}2_1/c$, $Z = 2$ (2113 unique reflexions, $R = 0.057$). The compound forms tetrameric units, in which the W atoms form a square and are linked with one another *via* N atoms at alternating distances ($\text{W}\equiv\text{N}$ 171(2), $\text{W}-\text{N}$ 207(2), $\text{W}-\text{NCMe}$ 238(2) pm).

1. Einleitung

Wir berichteten unlängst über den ersten N-Chlornitrenokomplex des Wolframs, $[\text{Cl}_4\text{W}\equiv\text{N}-\text{Cl}]_2$ [1], und die von ihm abgeleiteten Derivate $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NCl})]$ [1] und $\text{PPh}_3\text{Me}[\text{WCl}_5(\text{NCl})]$ [2], die wir kristallographisch charakterisiert haben. Danach läßt sich die N-Chlornitrenogruppe durch die beiden mesomeren Formeln A und B darstellen:



Ein Beispiel für eine Reaktion, bei der Form B dominiert, fanden wir in der Reaktion von $[\text{WCl}_5(\text{NCl})]^-$ mit Chloridionen, die zu dem über eine lineare Chloridbrücke verknüpften zweikernigen Komplex führte [2]:

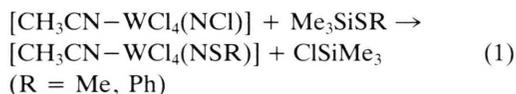


Wir fanden nun bei Umsetzungen von $[\text{WCl}_4(\text{NCl})]_2$ mit verschiedenen Trimethylsilylderivi-

vaten, daß diese unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan reagieren, wobei N-substituierte Komplexe entstehen, was für eine Beteiligung von Form A spricht.

2. Ergebnisse

Läßt man auf eine Lösung von $[\text{WCl}_4(\text{NCl})]_2$ in Acetonitril, in der das Solvat $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NCl})]$ vorliegt [1], die Trimethylsilylthioether Me_3SiSR mit $\text{R} = \text{Methyl}$ bzw. Phenyl bei R.T. einwirken, so erfolgt alsbald unter Erwärmen und Farbumschlag von rot nach braun die Bildung der N-substituierten Derivate gemäß (1):

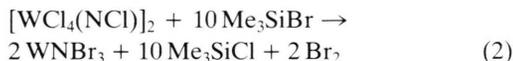


Einengen und Abkühlen der Reaktionslösungen führt zu nahezu vollständigen Ausbeuten an dunkelroten feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen der beiden Organonitrenkomplexe.

Versuche, in Anlehnung an den Verlauf von Reaktion (1) durch Umsetzung von $[\text{WCl}_4(\text{NCl})]_2$ mit Trimethylsilylbromid die entsprechende N-Bromoverbindung $[\text{WCl}_4(\text{NBr})]_2$ bzw. $[\text{WBr}_4(\text{NBr})]_2$ zu er-

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

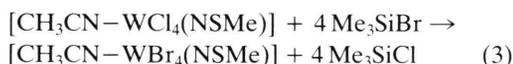
halten, mißlingen. Statt dessen entsteht in Dibrommethan als Suspensionsmittel ausschließlich Wolframnitridbromid, das bisher nur aus Wolframhexabromid und Iodazid zugänglich war [3]:



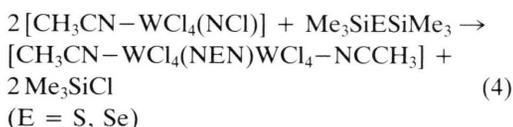
Es sei bemerkt, daß demgegenüber $[\text{WCl}_4(\text{NCl})]_2$ mit Natriumfluorid in Acetonitril bei Gegenwart von 15-Krone-5 glatt unter Bildung des Pentafluoro-N-chlornitrenowolframats

$[\text{Na}-(15\text{-Krone-5})][\text{WF}_5(\text{NCl})]$ reagiert [4].

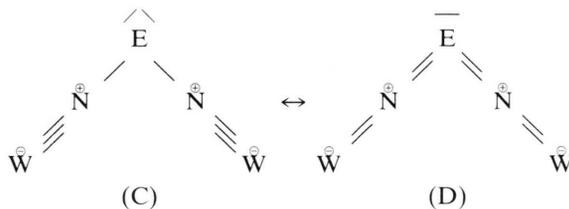
Unter Erhalt der $\text{W}\equiv\text{N}-\text{SMe}$ -Funktion reagiert aber das nach (1) erhaltene $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSMe})]$ mit Trimethylbromsilan unter Cl/Br-Austausch zum entsprechenden Bromderivat, einem schwarzen, feuchtigkeitsempfindlichen Kristallpulver:



Den glatten Verlauf der Substitutionsreaktionen gemäß (1) haben wir zum Anlaß genommen, um mit den zweifach silylierten Reagentien $\text{Me}_3\text{Si}-\text{S}-\text{SiMe}_3$ bzw. dem Selenoderivat $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Se}-\text{SiMe}_3$ eine Verknüpfung zu zweikernigen Komplexen zu erreichen:



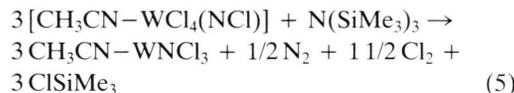
Die nach (4) entstehenden Komplexe sind schwarze, feuchtigkeitsempfindliche Kristallpulver, die sich als μ -Dinitridosulfato- bzw. μ -Dinitridoselenato-Komplexe mit der formalen Baugruppe $(\text{NEN})^{4-}$ auffassen lassen:



Verbindungen mit der $(\text{NSN})^{4-}$ -Brückeneinheit sind anhand der Komplexe $(\text{EPh}_4)_2[\text{Cl}_5\text{W}(\text{NSN})\text{WCl}_5]$ (E = P [5]; E = As [6]) bekannt; man erhält sie durch Abspaltung von SCl_2 aus $[\text{WCl}_5(\text{NSCl})]^-$. Dagegen sind Selenoderivate dieses Typs bisher unbekannt.

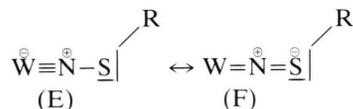
Schließlich haben wir noch versucht, durch Umsetzung von $[\text{WCl}_4(\text{NCl})]_2$ mit Tris(trimethylsilyl)amin

den μ -3-Nitridoliganden als Brückenatom einzuführen, jedoch verlief diese Umsetzung unter Entwicklung von Stickstoff und Chlor zur Bildung des Acetonitrilsolvats des Wolframnitridchlorids:



Die Verbindung entsteht beim Übersichten der Reaktionslösung mit Diethylether und Abkühlen in Form dunkelroter nadelförmiger Kristalle, von denen wir eine röntgenographische Strukturanalyse angefertigt haben (s. u.).

Tab. I enthält charakteristische Absorptionsbanden der IR-Spektren der in dieser Arbeit synthetisierten Präparate; vollständige IR-Spektren siehe Lit. [7]. Für die Verbindungen mit der Baugruppe WNSR, die gemäß dem Ausdruck der Formeln E und F wiedergegeben werden können,



sind wegen der gestreckten Achse WNS zwei stark gekoppelte Valenzschwingungen ($\nu_{\text{as}}\text{WNS}$ bzw. $\nu_{\text{s}}\text{WNS}$) zu erwarten, sowie eine Valenzschwingung S-R, die wegen der kleinen Bindungswinkel am S-Atom nicht nennenswert mit den anderen Valenzschwingungen der Gruppe WNS koppeln sollte [8]. Die Lage der WNS-Valenzschwingungen ist dabei offenbar nur wenig abhängig davon, ob Form E oder F stärkeres Gewicht für die Bindungsbeschreibung hat. So beobachtet man für den Chlorthionitrenkomplex $[\text{WCl}_4(\text{NSCl})]_2$, auf den Form F zutrifft, $\nu_{\text{as}}\text{WNS}$ bei 1058 cm^{-1} [9], während die Komplexe $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSR})]$, für die eine Beschreibung gemäß Form E überwiegt, mit $\text{R} = \text{CH}_3$ bei 1120 cm^{-1} und mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ bei 1070 cm^{-1} absorbieren. Ähnliche Verhältnisse sind für die Komplexe mit den Brückenliganden $(\text{NEN})^{4-}$ (E = S, Se) zu erwarten, was wir auch bestätigt finden (siehe Tab. I). Für den Nitridokomplex $[\text{WNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{CH}_3]_4$ ist die sehr intensive WN-Valenzschwingungsbande bei 1080 cm^{-1} charakteristisch, wie sie auch in anderen Nitridokomplexen des Wolframs von diesem Typ auftritt [10]. Weitere Zuordnungen siehe Tab. I.

3. Kristallstrukturen

Tab. II enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen, die Tab. III und

Tab. I. Charakteristische IR-Daten.

$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)]$ cm^{-1}	Int.*	$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSC}_6\text{H}_5)]$ cm^{-1}	Int.	$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WBr}_4(\text{NSCH}_3)]$ cm^{-1}	Int.	Zuordnung
2310	s	2310	s	2310	s	} νCN
2300	st	2300	m	2300	s	
1120	m	1070	s	1127	m	$\nu_{\text{as}}\text{WNS}$
480	m	540	st	480	s	$\nu_{\text{s}}\text{WNS}$
440	m	440	m	420	m	$\nu\text{W}-(\text{NCCH}_3)$
365	Sch	390	Sch			} νWCl
340	sst	330	sst			
		310	Sch			
				250	m	νWBr

$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSN})\text{WCl}_4-\text{NCCH}_3]$ cm^{-1}	Int.	$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSeN})\text{WCl}_4-\text{NCCH}_3]$ cm^{-1}	Int.	Zuordnung
2310	m	2310	Sch	} νCN
2300	m	2300	m	
1120	s	770	st	$\nu_{\text{as}}\text{NEN}$
1050	m	1070	sst	νWN
568	st			$\nu_{\text{s}}\text{NSN}$
420	s	415	s	$\nu\text{W}-(\text{NCCH}_3)$
350	sst	355	sst	} νWCl
340	Sch	330	sst	

$[\text{WNCI}_3 \cdot \text{NC}-\text{CH}_3]_4$ cm^{-1}	Int.	Zuordnung
2310	Sch	} νCN
2300	m	
1080	sst	νWN
420	s	$\nu\text{W}-(\text{NCCH}_3)$
360	sst	} νWCl
330	sst	

* Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter.

Tab. II. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

	$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)]$	$[\text{WNCI}_3-\text{NC}-\text{CH}_3]_4$
Gitterkonstanten	$a = 592,4(2)$ pm $b = 758,8(2)$ pm, $\beta = 95,06(4)^\circ$ $c = 1203,7(8)$ pm	$a = 1009,5(2)$ pm $b = 1274,5(2)$ pm, $\beta = 108,17(1)^\circ$ $c = 1287,9(2)$ pm
Zellvolumen	$539 \cdot 10^{-30}$ m ³	$1563 \cdot 10^{-30}$ m ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2	2
Dichte (berechnet)	$2,64$ g · cm ⁻³	$2,94$ g · cm ⁻³
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/m$	monoklin, $P2_1/c$
Ausgel6schte Reflexe	$0k0$ mit $k = 2n + 1$	$h0l$ mit $l = 2n + 1$, $0k0$ mit $k = 2n + 1$
Me6gerat	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4	
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator)	
Me6temperatur	20 °C	20 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25; $5^\circ \leq \theta \leq 29^\circ$	25; $12^\circ \leq \theta \leq 23^\circ$
Me6bereich, Abtastungsmodus	ω -scan; $\theta < 27^\circ$; $\Delta\omega = 1^\circ$	ω -scan; $\theta < 23^\circ$; $\Delta\omega = 1,2^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	1396, davon nur 846 verwertet (siehe Experimenteller Teil)	4033
Zahl der unabhängigen Reflexe	753	2113
Zahl der unbeobachteten Reflexe	93 mit $F < 2\sigma(F)$	64 mit $F < 2\sigma(F)$

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 113,4 \text{ cm}^{-1}$, relative Transmissionswerte 1,00 bis 0,64	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 150,6 \text{ cm}^{-1}$, relative Transmissionswerte 1,00 bis 0,26
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden	Patterson-Methoden
Verfeinerung	Minimieren von $\Sigma w(F_o - F_c)^2$, $w = 1/\sigma^2(F)$	
Restriktionen	–	Methylgruppen als starre Gruppen behandelt
Verwendete Rechenprogramme	CADLP [19], SHELX-76 [20],	SHELXS-86 [20], ORTEP [21]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[22, 23]	[22, 23]
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	5,5% für 753 beobachtete Reflexe	5,7% für 2049 beobachtete Reflexe
$wR = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$	4,5%	5,1%

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] im $[\text{CH}_3\text{CN} - \text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)]$.

W–N(1)	174(2)	N(1)–W–N(2)	178,2(8)
W–N(2)	229(2)	N(1)–W–Cl(1)	97,9(4)
W–Cl(1)	232,7(4)	N(1)–W–Cl(2)	95,8(4)
W–Cl(2)	234,2(5)	N(2)–W–Cl(1)	83,4(3)
S–N(1)	161(2)	N(2)–W–Cl(2)	82,9(3)
S–C(1)	182(2)	Cl(1)–W–Cl(2)	88,8(2)
C(2)–N(2)	113(2)	Cl(1)–W–Cl(1')	89,8(2)
C(2)–C(3)	145(3)	Cl(1)–W–Cl(2')	166,3(1)
		Cl(2)–W–Cl(2')	89,3(2)
		W–N(1)–S	176(1)
		W–N(2)–C(2)	179(2)
		N(1)–S–C(1)	102,1(9)
		N(2)–C(2)–C(3)	179(2)

IV die Bindungsabstände und -winkel, die Tab. V und VI die Atomkoordinaten*.

3.1. Kristallstruktur von $[\text{CH}_3\text{CN} - \text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)]$

Die Verbindung hat die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur. In ihr ist das Wolframatom verzerrt oktaedrisch von vier Chloratomen, von dem N-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53733, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

W(1)–Cl(1)	227,3(9)	W(2)–Cl(5)	230,9(8)
W(1)–Cl(2)	232,9(8)	W(2)–Cl(4)	230,3(8)
W(1)–C(3)	232,9(8)	W(2)–Cl(6)	229,1(8)
W(1)–N(1)	170(2)	W(2)–N(2)	172(2)
W(1)–N(2')	206(2)	W(2)–N(1')	208(2)
W(1)–N(01)	240(2)	W(2)–N(02)	237(2)
N(01)–C(11)	108(4)	N(02)–C(21)	113(4)
C(11)–C(12)	149(5)	C(21)–C(22)	146(4)
N(1)–W(1)–Cl(1)	95,7(8)	N(2)–W(2)–Cl(5)	96,1(8)
N(1)–W(1)–Cl(2)	100,7(7)	N(2)–W(2)–Cl(4)	99,6(8)
N(1)–W(1)–Cl(3)	98,9(7)	N(2)–W(2)–Cl(6)	99,0(8)
N(1)–W(1)–N(2')	95,8(9)	N(2)–W(2)–N(1')	95,3(9)
N(1)–W(1)–N(01)	174(1)	N(2)–W(2)–N(02)	175(1)
N(2')–W(1)–Cl(1)	88,0(7)	N(1)–W(2)–Cl(5)	81,6(6)
N(2')–W(1)–Cl(2)	162,8(6)	N(1)–W(2)–Cl(4)	164,7(6)
N(2')–W(1)–Cl(3)	81,0(7)	N(1)–W(2)–Cl(6)	85,8(6)
N(2')–W(1)–N(01)	79,9(8)	N(1)–W(2)–N(02)	79,3(7)
Cl(1)–W(1)–Cl(2)	95,5(3)	Cl(5)–W(2)–Cl(4)	93,1(3)
Cl(1)–W(1)–Cl(3)	162,5(3)	Cl(5)–W(2)–Cl(6)	161,2(3)
Cl(1)–W(1)–N(01)	80,5(6)	Cl(5)–W(2)–N(02)	82,5(6)
Cl(2)–W(1)–Cl(3)	91,3(3)	Cl(4)–W(2)–Cl(6)	95,3(3)
Cl(2)–W(1)–N(01)	84,0(6)	Cl(4)–W(2)–N(02)	85,8(6)
Cl(3)–W(1)–N(01)	84,1(6)	Cl(6)–W(2)–N(02)	81,4(6)
W(1)–N(1)–W(2)	178(1)	W(2)–N(2)–W(1')	171(1)
W(1)–N(01)–C(11)	166(2)	W(2)–N(02)–C(21)	173(2)
N(01)–C(11)–C(12)	177(4)	N(02)–C(21)–C(22)	176(3)

Tab. IV. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] für $[\text{CH}_3\text{CN} - \text{WNCl}_3]_4$.

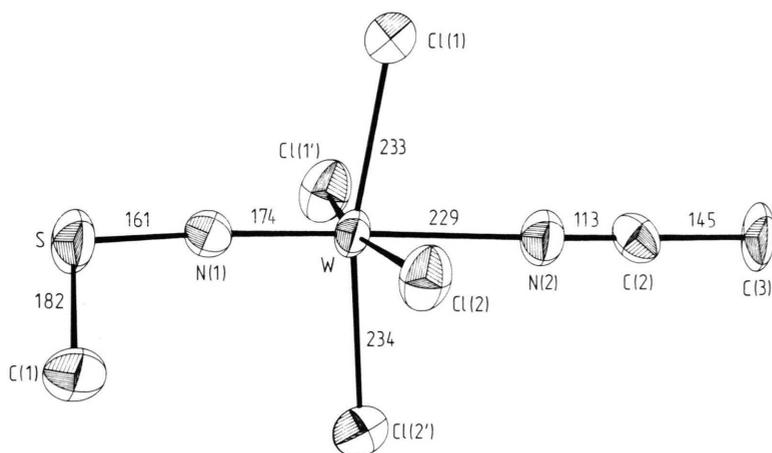


Abb. 1. Das $\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)$ -Molek6l mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 20 °C).

Tab. V. Atomkoordinaten und Parameter U von $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)]$ f6r den 6quivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [24], U-Werte als 10^{-4} -fache in pm^2 ($= \text{Å}^2$).

Atom	x	y	z	U
W	0,1396(2)	0,25	0,25336(7)	0,0290(3)
Cl(1)	-0,0683(6)	0,4664(6)	0,1529(3)	0,045(1)
Cl(2)	0,4004(6)	0,4670(6)	0,3178(3)	0,049(1)
N(1)	-0,011(3)	0,25	0,371(1)	0,033(6)
S	-0,135(1)	0,25	0,4848(5)	0,050(2)
C(1)	0,104(4)	0,25	0,591(2)	0,052(9)
N(2)	0,348(3)	0,25	0,102(1)	0,040(7)
C(2)	0,447(4)	0,25	0,026(2)	0,034(7)
C(3)	0,571(4)	0,25	-0,072(2)	0,051(9)

Tab. VI. Atomkoordinaten und Parameter U von $[\text{WNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{CH}_3]_4$ f6r den 6quivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [24], U-Werte als 10^{-4} -fache in pm^2 ($= \text{Å}^2$).

Atom	x	y	z	U
W(1)	0,2288(1)	0,01808(8)	0,17138(8)	0,0221(3)
W(2)	-0,0306(1)	0,20944(8)	-0,0072(1)	0,0235(4)
Cl(1)	0,1077(9)	-0,0057(5)	0,2924(6)	0,047(3)
Cl(2)	0,3947(8)	0,1310(6)	0,2830(6)	0,045(3)
Cl(3)	0,3686(7)	-0,0114(5)	0,0599(6)	0,040(2)
Cl(4)	-0,1642(9)	0,3548(6)	-0,0789(7)	0,059(3)
Cl(5)	-0,1271(8)	0,1919(6)	0,1332(6)	0,042(3)
Cl(6)	0,1292(8)	0,2358(6)	-0,0986(6)	0,045(3)
N(1)	0,115(2)	0,106(2)	0,091(2)	0,028(5)
N(2)	-0,130(2)	0,114(2)	-0,090(2)	0,035(6)
N(01)	0,369(2)	-0,117(2)	0,283(2)	0,041(9)
N(02)	0,119(2)	0,328(2)	0,117(2)	0,033(8)
C(11)	0,421(3)	-0,170(2)	0,349(3)	0,04(1)
C(12)	0,488(4)	-0,243(3)	0,441(3)	0,07(1)
C(21)	0,194(3)	0,377(2)	0,183(2)	0,04(1)
C(22)	0,284(4)	0,444(2)	0,269(2)	0,06(1)

Atom des $(\text{NSCH}_3)^{2-}$ -Liganden und in *trans*-Position hierzu von dem N-Atom des Acetonitrilmolek6ls umgeben. Die WNS-Achse ist mit 176° nahezu gestreckt, ihre Bindungsl6nge WN entspricht mit 174 pm etwa einer Doppelbindung [10], w6hrend der Bindungsabstand NS mit 161 pm zwischen dem Erwartungswert einer Doppel- und einer Einfachbindung liegt. Als Vergleichswerte hierf6r kann man die Abst6nde 172 pm f6r eine Einfachbindung (Beispiel O_3SNH_3 [11]), 154 pm f6r eine Doppelbindung (Beispiel $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ [12]) und 145 pm f6r eine Dreifachbindung (Beispiel NSF [13]) zugrunde legen [14]. Der Bindungswinkel am S-Atom steht mit 102,1(9)° im Einklang mit dem Gillespie-Nyholm-Modell und der Formulierung mit zwei einsamen Elektronenpaaren am S-Atom [15]. Demgegen6ber betr6gt der Bindungswinkel am S-Atom des Thiazylchlorid-Adduktes $\text{NbCl}_5 \cdot \text{NSCl}$ mit nur einem einsamen Elektronenpaar 116° [16]. Die Struktur situation der WNSCH_3 -Gruppe im $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)]$ -Molek6l ist sehr 6hnlich der Chlorthionitrenogruppe im $[\text{WCl}_4(\text{NSCl})_2]$, in dem die Bindungsabst6nde WN 176(2) pm, NS 158(2) pm und der Winkel am S-Atom 104,0(7)° betragen [9]. Im $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)]$ verursacht die WN-Bindung des $(\text{NSCH}_3)^{2-}$ -Liganden einen starken *trans*-Einflu6b, der zu einer langen W-N-Bindung des Acetonitrilmolek6ls von 229(2) pm f6hrt. Indirekt erkennt man die gro6e Elektronendichte der $\text{W}\equiv\text{N}-\text{SMe}$ -Gruppe auch an dem Abdr6ngen der *cis*-st6ndigen Chloratome (Bindungswinkel N(1)-W-Cl(1, 2) im Mittel 96,9(4)°, so da6 diese mit dem Wolframatom keine gemeinsame Ebene bil-

den k6nnen. Die Situation ist sehr 6hnlich der im $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NCl})]$ [1], bei dem bei einem WN -Abstand der $\text{W}\equiv\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppe von 172(1) pm der NWCl -Bindungswinkel im Mittel $97,4(3)^\circ$ betr6gt.

Im Kristall liegen au6er den Chloratomen alle Atome auf kristallographischen Spiegelebenen, so da6 dem $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)]$ -Molek6l die Punktsymmetrie C_s zukommt und die $\text{S}-\text{CH}_3$ -Gruppe exakt auf L6cke zu den Chlorliganden des Wolframatoms angeordnet ist. In der Packung sind in Richtung b die NSCH_3 -Gruppen verschiedener Molek6le 6bereinander gestapelt, ebenso die Acetonitrilgruppen. Es treten jedoch auch Baufehler auf, bei denen NSCH_3 -Gruppen und Acetonitrilgruppen abwechselnd 6bereinander zu liegen kommen. Dieser Baufehler ist f6r die Verzwilligung der Kristalle verantwortlich (Abb. 2). Alle von uns untersuchten Kristalle waren nach (100) verzwilligt.

3.2. Kristallstruktur von $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WNCl}_3]_4$

Die Verbindung hat die in Abb. 3 gezeigte Molek6lstruktur, in der die Wolframatomene an den Ecken eines Quadrats angeordnet sind und 6ber nahezu gestreckte Nitridobr6cken mit WN -Abst6nden von (im

Abb. 2. Projektion einiger Elementarzellen von $\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)$ entlang der b -Achse an einer Zwillingsene. D6nn gezeichnete Atome in $z = 0,25$, fett gezeichnete in $z = 0,75$, Chloratome in $z \approx 0,5$.

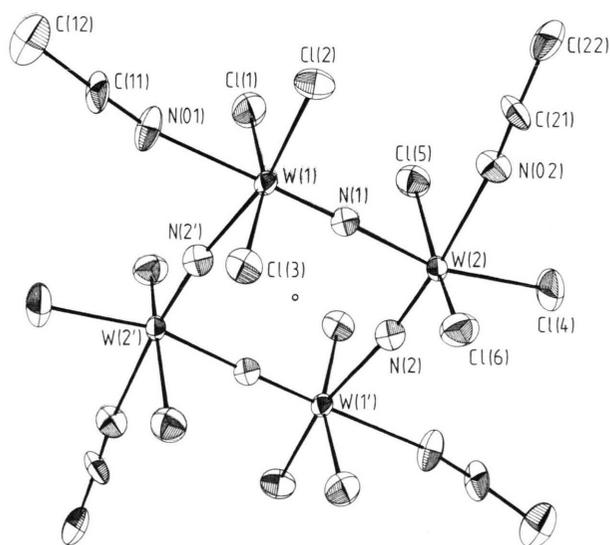
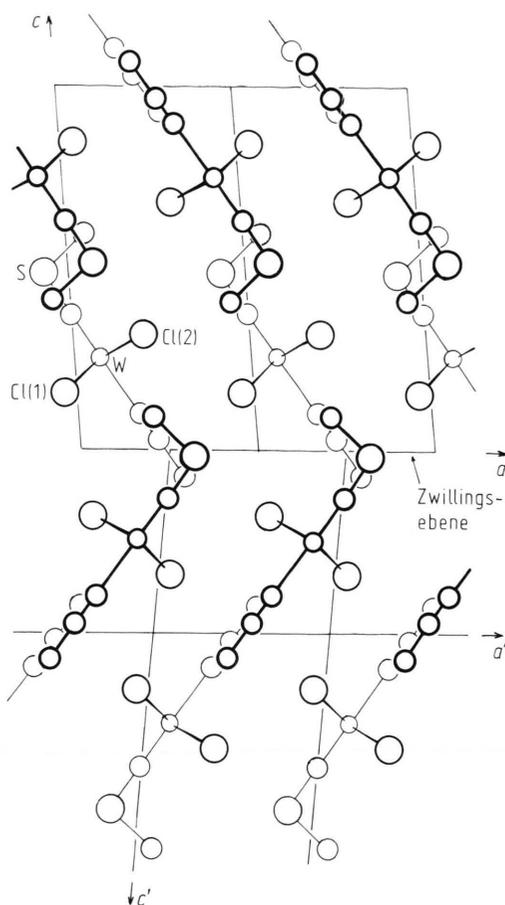


Abb. 3. Das $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WNCl}_3]_4$ -Molek6l mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50%, 20 °C).

Mittel) 171(2) bzw. 207(2) pm verkn6pft sind. Diese Abst6nde entsprechen nach allen Erfahrungen [10] etwa Dreifach- und Einfachbindungen gem6B der Schreibweise $\text{W}\equiv\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{W}}$. In den *trans*-Positionen zu den kurzen WN-Bindungen befinden sich die N-Atome der solvatisierenden Acetonitrilmolek6le mit langen W–N-Abst6nden von im Mittel 238(2) pm, was dem *trans*-EinfluB der $\text{W}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung zuzuschreiben ist. 6hnliche W–(NC–CH₃)-Abst6nde werden auch im $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)]$ (s. o.) und im $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NCl})]$ [1] beobachtet. Je drei terminal gebundene Chloratome erg6nzen im $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WNCl}_3]_4$ die verzerrt oktaedrische Umgebung der Wolframatomene. Der hier beobachtete tetramere Strukturtyp ist bei Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{MNCl}_3\cdot\text{L}]_4$ (L = monofunktionelles Donormolek6l) h6ufig zu beobachten [10]; Beispiele mit M = Wolfram sind $[\text{WNCl}_3\cdot\text{POCl}_3]_4\cdot 2\text{POCl}_3$ [17] und $[\text{WNCl}_3\cdot\text{NC}-\text{Ph}]_4\cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [18].

4. Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern AusschluB von Feuchtigkeit. Die L6sungsmittel Acetonitril, Dibrommethan und Tetrachlorkohlenstoff wurden 6ber P_4O_{10} destilliert. Trimethylsilyl-methylmercaptan, Trimethylsilyl-phenylmercaptan, Bis(trimethylsilyl)sulfid und Trimethylbromsilan waren handels6bliche Produkte (Fluka); sie wurden vor Gebrauch i. Vak. umkondensiert. Bis(trimethylsilyl)selenid wurde uns von Frau Dr. H. Sinning zur Verf6gung gestellt, wof6r wir danken. $[\text{WCl}_4(\text{NCl})_2]$ erhielten wir aus Wolframhexacarbonyl und 6bersch6ssigem Stickstofftrichlorid in CCl_4 -L6sung [1]. F6r die IR-Spektren standen die Ger6te Perkin-Elmer 577 und Bruker IFS-88 zur Verf6gung; Nujol-Verreibungen, CsI-Scheiben.

Zu den Kristallstrukturanalysen dienten Einkristalle, die in Quarzglaskapillaren eingeschlossen waren. Kristallqualit6t und Ausl6schungsgesetze wurden mit Hilfe von Pr6zessionsaufnahmen 6berpr6ft. Im Falle von $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSMe})]$ erwiesen sich mehrere untersuchte Kristalle als Zwillinge nach (001). Die Reflexe des einen Individuums fallen f6r *0kl* exakt, f6r *3kl*, *6kl* ... ann6hernd mit Reflexen des anderen Individuums zusammen. Zur Strukturbestimmung wurden deshalb nur Reflexe mit $h \neq 3n$ verwendet. Weitere Angaben siehe Tab. II.

$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)]$

Zu einer L6sung von 2,37 g $[\text{WCl}_4(\text{NCl})_2]$ (6,3 mmol) in 40 ml Acetonitril gibt man mit Hilfe einer Injektionsspritze 0,9 ml Me_3SiSiMe (6,3 mmol). Die urspr6nglich dunkelrote L6sung verf6rbt sich

spontan nach rotbraun. Um die Reaktion zu vervollst6ndigen, l6Bt man noch 3 h bei R.T. r6hren und lagert die klare L6sung mehrere Tage bei -18°C . Es bilden sich dabei dunkelrote, st6bchenf6rmige Kristalle, die abfiltriert und mit wenig CCl_4 gewaschen werden. Ausbeute nahezu vollst6ndig.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_4\text{SW}$ (427,9)

Gef. C 8,06 H 1,43 N 6,50 Cl 33,40 S 7,62,
Ber. C 8,41 H 1,43 N 6,54 Cl 33,18 S 7,48.

$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WBr}_4(\text{NSCH}_3)]$

1,2 g $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSMe})]$ (3,1 mmol) werden in 40 ml CH_2Br_2 suspendiert und mit 1,6 ml Me_3SiBr (12,4 mmol) versetzt, wobei sich eine dunkelbraune L6sung bildet. Diese l6Bt man 1 h bei R.T. stehen, unterschichtet anschlieBend mit CCl_4 und k6hlt sie 12 h auf 4°C . Man erh6lt ein schwarzes, beim Zerreiben rotbraunes Pulver, das filtriert, mit CCl_4 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 0,84 g (88,7%).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{WS}$ (605,9)

Gef. C 5,69 H 1,10 N 4,69 Br 50,81 W 31,78,
Ber. C 5,94 H 0,99 N 4,62 Br 52,81 W 30,34.

$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSC}_6\text{H}_5)]$

Man arbeitet wie f6r $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSCH}_3)]$ angegeben. Angewandte Mengen: 1,59 g $[\text{WCl}_4(\text{NCl})_2]$ (4,3 mmol), 40 ml Acetonitril, 0,77 g Me_3SiSPH (4,3 mmol). Ausbeute nahezu vollst6ndig.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_4\text{WS}$ (489,9)

Gef. C 19,35 H 1,38 N 5,83 Cl 28,71 W 39,92 S 6,66,
Ber. C 19,59 H 1,63 N 5,71 Cl 28,98 W 37,52 S 6,53.

$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSN})\text{Cl}_4\text{W}-\text{NCCH}_3]$

Eine L6sung von 3,38 g $[\text{WCl}_4(\text{NCl})_2]$ (9,00 mmol) in Acetonitril wird unter R6hren bei R.T. mit 0,95 ml $\text{Me}_3\text{SiSiSiMe}_3$ (4,5 mmol) versetzt. Unter leichter Erw6rmung verf6rbt sich das Reaktionsgemisch von dunkelrot nach dunkelbraun. Zur Vervollst6ndigung der Reaktion l6Bt man 12 h bei R.T. r6hren. Der hierbei entstehende dunkelbraune Niederschlag wird abfiltriert. Nach Waschen mit wenig Acetonitril und Trocknen im Hochvakuum erh6lt man 2,37 g eines braunen, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers (80,7%).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{Cl}_8\text{W}_2\text{S}$ (793,7)

Gef. C 6,38 H 0,70 N 6,89 Cl 34,71 W 46,59 S 4,67,
Ber. C 6,04 H 0,75 N 7,05 Cl 35,77 W 46,32 S 4,03.

$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WCl}_4(\text{NSeN})\text{Cl}_4\text{W}-\text{NCCH}_3]$

0,91 g $\text{Me}_3\text{SiSeSiSiMe}_3$ (4,0 mmol) werden mit 40 ml Acetonitril versetzt und 3,03 g festes

$[\text{WCl}_4(\text{NCl})_2]$ (8,0 mmol) hinzugegeben. Anschließend wird 4 h am Rückfluß gekocht. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von rot nach schwarz. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei man ein schwarzes, feinkristallines Pulver erhält. Ausbeute vollständig.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{Cl}_8\text{W}_2\text{Se}$ (840,8)

Gef. C6,13 H1,17 N6,67 W42,26 Cl35,61,

Ber. C5,70 H0,72 N6,66 W43,73 Cl33,78.

$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{WNCl}_3]_4$

2,8 g $[\text{WCl}_4(\text{NCl})_2]$ (3,73 mmol) werden in 40 ml Acetonitril gelöst. Die entstandene rote Lösung wird unter Kühlung (0 °C) mit 0,57 g festem $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$

(2,48 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 d bei dieser Temperatur gerührt, wobei sich die Lösung allmählich dunkler färbt. Die entstandene dunkelrote Lösung wird mit Ether überschichtet. Nach 3 d bilden sich bei -18 °C dunkelrote Kristalle, die abfiltriert und im Argonstrom getrocknet werden. Ausbeute: 2,7 g (91,9% d. Th. bez. auf $[\text{WCl}_4(\text{NCl})_2]$).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{WN}_2\text{Cl}_3$ (345,4)

Gef. C6,47 H0,83 N7,94 W51,89 Cl29,74,

Ber. C6,94 H0,86 N8,10 W52,22 Cl30,83.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

-
- [1] A. Görge, K. Dehnicke und D. Fenske, Z. Naturforsch. **43b**, 677 (1988).
- [2] A. Görge, U. Patt-Siebel, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **43b**, 1633 (1988).
- [3] P. Ruschke und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **35b**, 1589 (1980).
- [4] A. Görge, K. Dehnicke und D. Fenske, Z. Naturforsch. **44b**, 117 (1989).
- [5] W. Willing, K. Höslér, U. Müller und K. Dehnicke, Acta Crystallogr. **C 43**, 218 (1987).
- [6] U. Kynast, W. Willing, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **529**, 129 (1985).
- [7] A. Görge, Dissertation, Universität Marburg (1989).
- [8] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York (1988).
- [9] U. Kynast, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **508**, 26 (1984).
- [10] K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem. **93**, 451 (1981); Angew. Chem., Int Ed. Engl. **20**, 413 (1981).
- [11] A. F. Cameron und F. D. Duncanson, Acta Crystallogr. **B32**, 1563 (1976).
- [12] G. A. Wiegers und A. Vos, Acta Crystallogr. **16**, 152 (1963).
- [13] W. H. Kirchhoff und E. B. Wilson (Jr.), J. Am. Chem. Soc. **85**, 1726 (1963).
- [14] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon-Press, Oxford (1984).
- [15] R. J. Gillespie, Molekülgeometrie, Verlag Chemie, Weinheim (1975).
- [16] J. Hanich, P. Klingelhöfer, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **506**, 68 (1983).
- [17] W. Musterle, J. Strähle, W. Liebelt und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **34b**, 942 (1979).
- [18] C. Ergezinger, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **568**, 55 (1989).
- [19] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Universität Marburg (1971).
- [20] G. M. Sheldrick, SHELX-76; SHELXS-86; Programs for Crystal Structure Solution, Cambridge (1976); Göttingen (1986).
- [21] K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [22] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. **A 24**, 321 (1968).
- [23] D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- [24] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **12**, 609 (1959).