

Wolfgang Beck, Karl Heinz Stetter, Shawki Tadros und Karl E. Schwarzhans

## Darstellung, IR- und $^{19}\text{F}$ -KMR-Spektren von Pentafluorphenylmercapto-Metallkomplexen<sup>1,2)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 19. Juni 1967)

Durch Umsetzung von Alkalipentafluorthiophenolat mit den entsprechenden Metallsalzen werden die Pentafluorphenylmercaptometallate  $[\text{Me}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$  ( $\text{Me} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}, \text{Hg}^{\text{II}}$ ) und  $[\text{Me}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]^-$  ( $\text{Me} = \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{I}}$ ) in Form ihrer Tetraäthylammonium- oder Kaliumsalze erhalten.  $\mu$ -Pentafluorphenylmercapto-Brücken treten in den Verbindungen  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ ,  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PP}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_2$  und  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SC}_6\text{F}_5]_2$  auf. Die Komplexe werden durch Leitfähigkeits- und magnetische Messungen, sowie auf Grund ihrer IR- und  $^{19}\text{F}$ -KMR-Spektren charakterisiert. Aus  $\text{WCl}_6$  und Pentafluorphenol entsteht  $\text{W}(\text{OC}_6\text{F}_5)_6$ .

Seit langem sind die mehrkernigen Mercaptide von Nickel und Palladium  $[\text{Me}(\text{SR})_2]_n$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Pd}$ ;  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ ) bekannt<sup>3)</sup>, die Schwefelbrücken und — wie kürzlich für die Nickelverbindungen gezeigt wurde — eine hexamere Ringstruktur<sup>4)</sup> besitzen. Von *Chatt* et. al. wurden eine Reihe von dimeren Verbindungen mit  $\mu$ -Mercapto-Brücken des Typs  $[\text{Me}(\text{PR}_3)\text{-ClSR}]_2$  ( $\text{Me} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) beschrieben<sup>3)</sup>. Ebenso existiert — vor allem nach Untersuchungen von *W. Hieber* und Mitarbb. — eine große Anzahl von Carbonyl- und Nitrosyl-Metallkomplexen mit  $\mu$ -Mercapto-Brücken<sup>5)</sup>. Hingegen sind nur wenige Verbindungen bekannt, in denen die Mercapto-Gruppe  $\text{SR}$  als *einzelner* Ligand fungiert. Solche Komplexe wie z. B.  $\text{Co}(\text{NO})_2\text{PR}_3\text{SC}_6\text{H}_5$ <sup>6)</sup>,  $\text{NiNO}(\text{PR}_3)_2\text{SC}_6\text{H}_5$ <sup>7)</sup> entstehen durch Aufspaltung der Schwefelbrücken in dimeren  $\mu$ -Mercapto-Verbindungen mit Phosphinliganden. Durch Umsetzung von Bis(triphenylphosphin)-nickel- und -palladium-dihalogeniden mit Natriumthiophenolat konnten die monomeren Komplexe  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Me}(\text{SC}_6\text{H}_5)$ <sup>8)</sup> dargestellt werden. *Homogene anionische Metallkomplexe* mit *einzelnen*  $\text{SR}^-$ -Liganden wurden bisher unseres Wissens nicht dargestellt<sup>9)</sup>.

1) XX. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XIX. Mitteil.: *W. Beck, H. S. Smedal* und *H. Köhler*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

2) Vorläuf. Mitteil.: *W. Beck* und *K. Stetter*, *Inorg. nuclear Chem. Letters* **2**, 383 (1966).

3) Vgl. zusammenfassende Darst.: *S. E. Livingstone*, *Quart. Reviews (chem. Soc., London)* **19**, 386 (1965).

4) *P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel* und *B. C. Crosse*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5251 (1965); *E. W. Abel* und *B. C. Crosse*, *J. chem. Soc. [London]* **1966**, 1377.

5) Zusammenfassende Darst.: *R. G. Hayter* in „Preparative Inorganic Chemistry“, Vol. 2, S. 211, Interscience Publishers, New York 1965.

6) *W. Hieber* und *J. Ellermann*, *Chem. Ber.* **96**, 1650 (1963).

7) *W. Hieber, I. Bauer* und *G. Neumair*, *Z. anorg. allg. Chem.* **335**, 250 (1965).

8) *R. G. Hayter* und *F. S. Humiec*, *J. inorg. nuclear Chem.* **26**, 807 (1964).

9) Vgl. *C. K. Jørgensen*, „Inorganic Complexes“, S. 139, Academic Press, London — New York 1963.

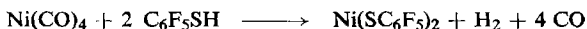
Bei Pentafluorthiophenol ist der saure Charakter gegenüber  $C_6H_5SH$  — bedingt durch den elektronenziehenden Effekt der Fluoratome — weit stärker ausgeprägt.  $C_6F_5SH$  löst sich in wäßrigen Alkalihydroxid-Lösungen nach kurzem Schütteln quantitativ unter Bildung der Alkalisalze  $Me[SC_6F_5]$ ; das Arbeiten mit  $C_6F_5SH$  in wäßriger, alkalischer Lösung ist daher ohne Geruchsbelästigung möglich. Ein Kaliumsalz  $K[SC_6F_5] \cdot 1.5 H_2O$ , das sich allmählich unter Blaufärbung zersetzt, wurde bereits früher beschrieben<sup>10</sup>. Die reinen, wasserfreien Alkalipentafluorthiophenolate, die durch Auflösen von  $C_6F_5SH$  in einer äthanolischen Lösung von Alkalialkoholat und Ausfällen mit Äther oder Petroläther erhalten werden, sind jedoch beständig.

Bei der Umsetzung einer wäßrigen alkalischen Lösung von  $C_6F_5SH$  mit Metallsalzen bilden sich die in Tab. 1 angegebenen homogenen Pentafluorphenylmercapto metallanionen. Diese wurden meist als — in Wasser schwerlösliche — Tetraäthylammoniumsalze isoliert, die wegen ihrer Löslichkeit in polaren organischen Solventien leicht gereinigt werden können und durchweg in gut ausgebildeten Kristallen anfallen. Vom Platin(II) und Gold(I) wurden auch die Kaliumsalze erhalten. Durch Leitfähigkeitsmessungen in Aceton wird das Vorliegen von zwei- bzw. dreionigen Salzen bewiesen (Tab. 1). Bei der Umsetzung von Nickel(II)-chlorid und  $Na[SC_6F_5]$  in

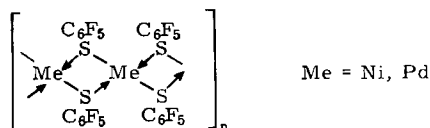
Tab. 1. Homogene Pentafluorphenylmercapto-Komplexe

Verbindung	Farbe	Zers.-P.	Leitfähigkeit in Aceton [ $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ ]	
$[(C_6H_5)_4As]_2[Co(SC_6F_5)_4]$ $[(C_2H_5)_4N]_2[Co(SC_6F_5)_4]$	grüne Blättchen grün	240° ab 98° Verfärbung	545	164
$[(C_2H_5)_4N]_2[Pd(SC_6F_5)_4]$	blutrote Nadeln	181°	2710	209
$[(C_2H_5)_4N]_2[Pt(SC_6F_5)_4]$	orangefarb. Nadeln	220°	1171	174
$K_2[Pt(SC_6F_5)_4]$	gelborangefarb. Kristalle	> 300°	2520	174
$[(C_2H_5)_4N][Cu(SC_6F_5)_2]$	hellbraune Würfel	148°	570	134
$[(C_2H_5)_4N][Ag(SC_6F_5)_2]$	farblose Kristalle	189°	636	136
$[(C_2H_5)_4N][Au(SC_6F_5)_2]$	farblose Schuppen	108°	725	131
$K[Au(SC_6F_5)_2]$	farblose Nadeln	210°	626	140
$[(C_2H_5)_4N][Zn(SC_6F_5)_4]$	farblose Würfel	125°	1285	216
$[(C_2H_5)_4N][Cd(SC_6F_5)_4]$	farblose Nadeln	125°	1235	214
$[(C_2H_5)_4N][Hg(SC_6F_5)_4]$	farblose Nadeln	172°	1132	226

wäßriger Lösung fällt augenblicklich rotes Nickel(II)-mercaptid,  $[Ni(SC_6F_5)_2]_n$ , aus, das in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich ist. Die Verbindung ist in analysenreiner Form durch Umsetzung von Nickeltetracarbonyl mit  $C_6F_5SH$  gemäß



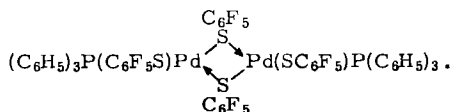
zugänglich. Auf Grund der Schwerlöslichkeit und des gefundenen Diamagnetismus ist wie bei den analogen Äthyl- und Phenyl-Komplexen<sup>3,4,8</sup> eine polymere Struktur mit Schwefelbrücken und planarer Umgebung der Nickelatome anzunehmen. Auch bei der rotbraunen Palladiumverbindung  $[Pd(SC_6F_5)_2]_n$ , die mit  $Pd(NO_3)_2$  und  $Na[SC_6F_5]$  in wäßriger Lösung als Hauptprodukt entsteht, liegt sicher eine mehrkernige Struktur vor entsprechend



<sup>10</sup>) P. Robson, M. Stacey, R. Stephins und J. C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] 1960, 4754.

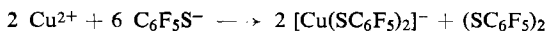
Die von der Art der Fällung abhängige Löslichkeit der  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ -Verbindungen deutet auf das Vorliegen von Komplexen mit verschiedenem Polymerisationsgrad hin. Im Gegensatz zu  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$  ist das entsprechende Palladium(II)-mercaptid in überschüssiger  $\text{Na}[\text{SC}_6\text{F}_5]$ -Lösung teilweise löslich; im Filtrat lassen sich mit Tetraäthylammoniumbromid diamagnetische Kristalle von  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  isolieren (Tab. 1). Dagegen konnte auch bei Versuchen, durch heterogene Umsetzung von  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{NiBr}_4]$  mit Silberpentafluorothiophenolat in wasserfreiem Aceton Bromid gegen Mercaptid auszutauschen, kein anionischer Mercapto-Komplex von  $\text{Ni}^{\text{II}}$  nachgewiesen werden.

Mit Triphenylphosphin reagiert  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$  in Äthanol-Lösung unter Bildung des monomeren, orangegelben Bis(triphenylphosphin)-bis(pentafluorphenylmercapto)-palladiums(II),  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ . Bei höherer Temperatur ( $80^\circ$ ) entsteht auch der rote — nach Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol dimere — Komplex mit  $\mu$ -Mercapto-Brücken



Hier sind grundsätzlich 3 isomere Formen möglich<sup>11)</sup> (*asymm*, *symm-cis* und *symm-trans*). Der gelbe Platin(II)-Komplex  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$  ist aus  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  durch Substitution von zwei  $\text{SC}_6\text{F}_5$ -Liganden mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  zugänglich.

Gegenüber Kupfer(II)-salzen verhält sich das Pentafluorphenylmercaptid-Ion wie Jodid oder Cyanid; es bildet sich der luftempfindliche Kupfer(I)-Komplex und Disulfid gemäß:



Auch mit Tetrachloroaurat(III),  $\text{AuCl}_4^-$ , reagiert  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{S}]^-$  gemäß der Redoxreaktion:



Typischen Pseudohalogenidcharakter zeigt das  $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^-$ -Ion gegenüber Silber(I). Aus einer wäßrigen Lösung von  $\text{AgNO}_3$  fällt mit  $\text{Na}[\text{C}_6\text{F}_5\text{S}]$  farbloses, lichtempfindliches Silbermercaptid aus, das sich im Überschuß des Liganden  $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^-$  teilweise unter Bildung des Komplexes  $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]^-$  löst.

Die angeführten Pentafluorphenylmercapto-Komplexe sind mit Ausnahme der Kobalt(II)-Verbindungen erwartungsgemäß diamagnetisch. Für  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  wurde ein magnetisches Moment von 4.45 B. M. festgestellt; demnach ist in dem Anion  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$  das Kobaltatom *tetraedrisch* von den vier Schwefelatomen umgeben.

Die Komplexsalze  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  und  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  zersetzen sich in Aceton-Lösung allmählich unter Bildung schwerlöslicher, gelber, vermutlich polymerer Produkte. Auch die Zinkverbindung  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  ist auffallend instabil; die farblosen Kristalle werden — auch in Stickstoffatmosphäre — allmählich orangefarben.

<sup>11)</sup> Von Herrn Dr. G. R. Segrott, Portsmouth, Hampshire, (Privatmittel.) wird eine Röntgenstrukturuntersuchung zur Ermittlung der Struktur dieser Verbindung, sowie anderer Pentafluorphenylmercapto-Komplexe durchgeführt.

Wie Thiophenol reagiert auch  $C_6F_5SH$  mit Trieisendodecacarbonyl unter Bildung des zweikernigen, in festem Zustand luftstabilen, roten Bis( $\mu$ -pentafluorphenylmercapto)-bis(tricarbonyleisens)  $[Fe(CO)_3SC_6F_5]_2$ . Entsprechende Mangan- und Rheniumverbindungen  $[Me(CO)_4SC_6F_5]_2$  ( $Me = Mn, Re$ ) mit Schwefelbrücken wurden kürzlich von Stone und Mitarb.<sup>12)</sup> beschrieben.

Bemerkenswert ist, daß alle Metallionen, von denen Pentafluorphenylmercapto-Komplexe erhalten werden konnten, nach der Klassifizierung von Pearson<sup>13)</sup> bzw. Ahrlund et al.<sup>14)</sup> entweder typische „weiche“ Säuren bzw. Vertreter der „Klasse b“ darstellen oder eine Mittelstellung zwischen der „Klasse a und b“ einnehmen. Offensichtlich ist das Pentafluorthiophenolat-Ion eine typische „weiche“, d. h. leicht polarisierbare Base<sup>15)</sup>. In Übereinstimmung mit diesem Konzept der „weichen“ und „harten“ Säuren und Basen konnte bei der Umsetzung von  $WCl_6$  und  $HSC_6F_5$  kein Wolfram(VI)-mercaptid isoliert werden. Dagegen bildet sich die entsprechende Phenoxidverbindung  $W(OC_6F_5)_6$  in guter Ausbeute aus  $WCl_6$  und  $C_6F_5OH$  in der Schmelze. Das unpolare, in organischen Solventien leicht lösliche  $W(OC_6F_5)_6$  entspricht in seinen Eigenschaften weitgehend dem Wolframhexaphenoxid,  $W(OC_6H_5)_6$ , das bereits früher dargestellt wurde<sup>16)</sup>.

### <sup>19</sup>F-KMR-Spektren

Die <sup>19</sup>F-KMR-Spektren der untersuchten Verbindungen (Tab. 2) zeigen drei bzw. zwei Multipletts im Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 1 bzw. 2 : 3, die den Resonanzsignalen der *o*-, *m*- und *p*-<sup>19</sup>F-Kerne zugeordnet werden können. Die gefundenen <sup>19</sup>F-<sup>19</sup>F-Kopplungskonstanten des perfluorierten Benzolrings in den Komplexen zeigen praktisch keine Veränderung gegenüber dem freien Liganden  $C_6F_5S^-$  und  $C_6F_5SH$ ; sie sind von ähnlicher Größe wie bei Pentafluorphenyl-Metallverbindungen<sup>17)</sup>, z. B. *trans*- $[(C_2H_5)_3P]_2Pd(C_6F_5)Cl$ .

Im Vergleich zu Pentafluorthiophenol sind die Signale der *o*-<sup>19</sup>F-Kerne der *Pentafluorphenylmercapto-Komplexe* nach *niedrigeren* Feldern verschoben. Eine solche Verschiebung („ortho-Effekt“) wurde auch bei den Pentafluorphenylderivaten von Übergangsmetallen<sup>17)</sup> festgestellt. Es ist verständlich, daß diese Verschiebung nach kleineren Feldstärken bei  $C_6F_5S$ -Komplexen geringer ist, als wenn Pentafluorphenyl direkt am Metall gebunden ist. Diese Verschiebung ist auch von der Art des Metalls abhängig (Tab. 2).

Dagegen wurde bei allen untersuchten  $C_6F_5S$ -Komplexen eine Verschiebung der Resonanzsignale der *m*- und *p*-<sup>19</sup>F-Kerne nach *höheren* Feldern gegenüber  $HSC_6F_5$  beobachtet. Das Pentafluorthiophenolat-Ion zeigt für alle <sup>19</sup>F-Signale die größte Verschiebung nach *höheren* Feldstärken (Tab. 2), wobei der *p*-F-Kern am stärksten beeinflusst wird.

12) A. G. Osborne und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] **1966**, 1141.

13) R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3533 (1963).

14) S. Ahrlund, J. Chatt und N. R. Davies, Quart. Reviews (chem. Soc., London) **12**, 265 (1958).

15) Auch mit dem „weichen“ Iridium(III)-Ion konnten wir inzwischen Pentafluorphenylmercapto-Komplexe erhalten.

16) H. Funk und W. Baumann, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 264 (1937).

17) F. J. Hopton, A. J. Rest, D. T. Rosevear und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] (A) **1966**, 1326.

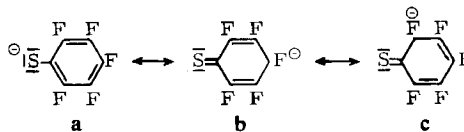
Tab. 2.  $^{19}\text{F}$ -chemische Verschiebungen [ppm] mit Trifluoressigsäure als externem Standard (Lösungen in Aceton)<sup>a)</sup>

Verbindung	<i>o</i> - $^{19}\text{F}$	<i>m</i> - $^{19}\text{F}$	<i>p</i> - $^{19}\text{F}$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$	59.7	85.5	82.0
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	58.5	90.8	90.2
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	57.8	89.9	89.9
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	53.9	91.9	91.9
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	53.4	89.6	89.6
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Cu}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	56.9	90.4	92.2
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Ag}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	58.0	90.6	92.6
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	56.4	89.3	89.3
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	55.4	91.6	93.4
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Cd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	55.8	91.3	93.6
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	55.9	90.5	91.9
$\text{Na}[\text{C}_6\text{F}_5\text{S}]$	62.2	94.0	101.0
$\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{S}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	62.0	91.8	99.0
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	-116.3	2.7	94.4
$\text{C}_6\text{F}_6^{\text{b)}$	85.4	85.4	85.4
<i>trans</i> - $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}^{\text{b)}$	39.2	85.8	84.6

<sup>a)</sup> Die  $^{19}\text{F}$ -KMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer HR 100 der Fa. Varian bei 94,049 MHz und 23490 Gauß aufgenommen. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach höheren Feldern.

<sup>b)</sup> Die chemischen Verschiebungen dieser Verbindungen wurden mit  $\text{CCl}_3\text{F}$  als Standard gemessen (l. c.<sup>17)</sup>). Für die Umrechnung auf  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  als Standard:  $\delta_{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H ext.}} = \delta_{\text{CCl}_3\text{F}} - 78.5$ .

Bei *m*- und *p*-substituierten Monofluorbenzolen,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{FX}$ , wurde eine Beziehung zwischen der  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebung und den *Hammett*- bzw. *Taft*-Konstanten festgestellt<sup>18)</sup>. Mit zunehmendem Elektronensog durch den Substituenten X verschiebt sich die Resonanzlinie der *p*- und *m*-Fluorkerne nach kleinerem Feld.  $\delta_m$  ist empfindlich gegenüber induktiven Effekten, während  $\delta_p$  eine Abhängigkeit von mesomeren und induktiven Einflüssen zeigt. Demnach wird beim Pentafluorthiophenolat-Ion die negative Ladung teilweise auf den perfluorierten Benzolring übertragen und man kann mit einer Beteiligung der mesomeren Formeln **b** und **c** rechnen.



Auch durch den induktiven Effekt der Fluoratome wird ein CS-Doppelbindungsanteil begünstigt.

Die gefundenen Verschiebungen der  $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$ -Komplexe — das Metallatom verhält sich formal im Vergleich zu  $\text{HSC}_6\text{F}_5$  wie ein elektronenschiebender Substituent — deuten möglicherweise auf eine Metall-Rückbindung ( $\text{Me} \rightleftharpoons \text{SC}_6\text{F}_5$ ) hin, d. h. auf eine Wechselwirkung zwischen den d-Elektronen des Metalls und dem perfluorierten Benzolring über die freien  $\pi$ -Orbitale des Schwefels. Eine solche Metall-Rückbindung wurde auch bei Sulfinato-

Metallkomplexen ( $\text{Me}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{R}$ ) nachgewiesen<sup>19)</sup>. Die festgestellten chemischen Verschie-

<sup>18)</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, „High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“, Vol. 2, S. 897, Pergamon Press, Oxford 1966.

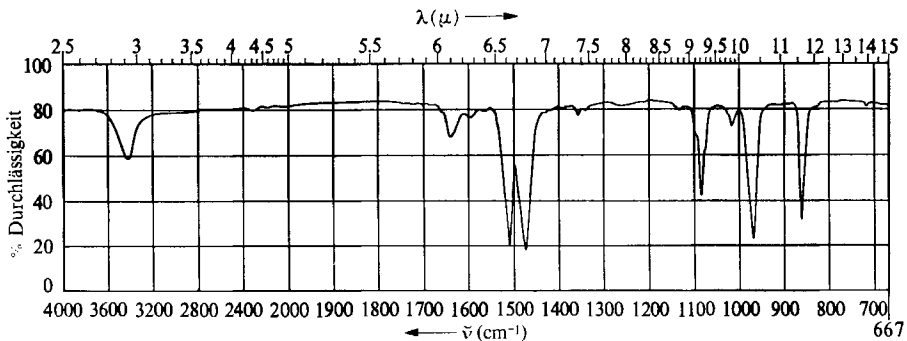
<sup>19)</sup> J. B. Bibler und A. Wojcicki, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4862 (1966); E. Lindner und H. Weber, Angew. Chem. **78**, 752 (1966).

bungen könnten jedoch auch auf das Vorliegen von ionogenen Strukturen  $\text{Me}^{\oplus} \text{C}_6\text{F}_5\text{S}^{\ominus}$  zurückzuführen sein.

Die ungewöhnlich großen Signalverschiebungen beim paramagnetischen Kobalt(II)-Komplex  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$  werden durch eine teilweise Übertragung der ungepaarten Elektronen des Zentralmetalls auf die perfluorierten Benzolringe verursacht und sind damit „Kontaktverschiebungen“<sup>20)</sup>.

## IR-Spektren

Die IR-Spektren von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$  (flüssig),  $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2$ ,  $\text{Na}[\text{SC}_6\text{F}_5]$  sowie der Pentafluorphenylmercapto-Metallverbindungen (fest in KBr oder Nujol) zeigen im NaCl-Bereich die Banden des Pentafluorphenylrings bei 1630 m, 1510 sst, 1475 sst ( $\omega$ -Ring), 1395 m—st, 1360 s, 1350 s, 1270 s—m, 1125 m, 1080 sst, 1055 s, 970 sst ( $\nu\text{C}-\text{F}$ ), 905 s und 715/cm s—m<sup>21)</sup>. Ein typisches Spektrum sei in der Abbild. wiedergegeben. Diese Absorptionen unterscheiden sich in ihrer Lage nur wenig von den entsprechenden



IR-Spektrum von  $\text{K}[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ , fest in KBr (aufgenommen mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Modell 21 mit NaCl-Prisma)

Banden der Pentafluorhalogenbenzole  $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), die vor kurzem eingehend untersucht und zugeordnet wurden<sup>22)</sup>. Alle  $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$ -Derivate weisen bei 860/cm eine sehr intensive Absorption auf, die bei den Pentafluorhalogenbenzolen nicht auftritt und der C—S-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Diese Bande liegt im gleichen Bereich wie die C—Cl-Schwingung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$  (885/cm)<sup>22)</sup>. Auch  $\text{CF}_3\text{Cl}$  und  $\text{CF}_3\text{S}$ -Derivate zeigen die C—Cl- und C—S-Valenzschwingungen bei etwa gleichen Wellenzahlen ( $\text{CF}_3\text{Cl}$ : 474/cm;  $\text{CF}_3\text{SCl}$ : 468/cm)<sup>23)</sup>. Doch stellt die Bande wohl keine „reine“ C—S-Valenzschwingung dar; wie auch bei den übrigen Schwingungen<sup>22)</sup> ist mit einer Beteiligung von anderen gleichrassigen Schwingungen zu rechnen.

<sup>20)</sup> Vgl. H. P. Fritz, B. M. Golla, H. J. Keller und K. E. Schwarzhaus, Z. Naturforsch. **22b**, 216 (1967).

<sup>21)</sup> Die Banden der untersuchten Verbindungen sind nahezu lagekonstant ( $\pm 10/\text{cm}$ ). Die Wellenzahlen werden daher nicht für jede Verbindung aufgeführt.

<sup>22)</sup> D. A. Long und D. Steele, Spectrochim. Acta [London] **19**, 1947, 1955 (1963); I. J. Hyams, E. R. Lippincott und R. T. Bailey, Spectrochim. Acta [London] **22**, 695 (1966).

<sup>23)</sup> S. N. Nabi und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3439.

Tab. 3. IR-Absorptionen [cm<sup>-1</sup>] einiger Pentafluorphenyl-

C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> C <sup>[b]</sup>	622 st c),	585 s,		512 m,	485 ss,	440 ss,		392 ss,
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> SH <sup>d)</sup>	619 st,	580 s,	555 s,			445 s,		390 m,
K[C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> S]	627 st,	586 m,		510 st (b),				402 s,
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	626 st,	584 m,		521 s,	474 s,	449 s,		406 s-m,
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Pt(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	623 st,	588 m-st,	558 s,	520 s,	471 s,	450 s,	423 s,	408 m,
[Ni(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	636 st,		565 s,	520 s,		447 s,	419 s-m,	
[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	633 st,		558 s,	533 s,		446 s		408 m,
				519 s,				

a) Aufgenommen mit einem Beckman-Gerät IR 11 zwischen Polyäthylenfenstern.

b) l. c.<sup>24)</sup>.

c) Intensitäten: st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, (b) = breit.

d) flüssig.

Im längerwelligen Bereich (Tab. 3) sind bei den Pentafluorphenylmercapto-Komplexen insbesondere die Metall-Schwefel-Valenzschwingungen zu erwarten; sie sollten bei oder unterhalb 300/cm auftreten. So zeigen die Thiocyanato-Metallkomplexe (Me—SCN) die  $\nu(\text{Me—S})$ -Banden bei 300/cm<sup>24)</sup>. Für [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] und [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Pt(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] werden die Absorptionen um 330 und 300/cm versuchsweise den Me—S-Schwingungen zugewiesen. Bei den [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- und [Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-Verbindungen, die sicher Schwefelbrücken enthalten, sollten diese Schwingungen wie bei Me<sup>Cl</sup>—Me-Brücken bei kleineren Wellenzahlen liegen, was jedoch nicht beobachtet wird (Tab. 3). Das Auftreten von mehr als einer  $\nu(\text{Me—S})$ -Bande ist verständlich, da wegen der gewinkelten Me—S<sup>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></sup>-Gruppe nur eine geringe Molekülsymmetrie vorliegen dürfte.

Das IR-Spektrum der zweikernigen, diamagnetischen Verbindung [Fe(CO)<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sub>2</sub> zeigt die  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2090 m, 2064 sst, 2051 (sch), 2027 st und 2014/cm st (Lösung in n-Hexan), die gegenüber den CO-Schwingungen der Phenylverbindung [Fe(CO)<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub><sup>25)</sup> — bedingt durch den elektronenziehenden Effekt der Fluoratome — nach größeren Wellenzahlen verschoben sind. Aus der Anzahl der auftretenden  $\nu(\text{CO})$ -Banden läßt sich ableiten<sup>25b)</sup>, daß die Fe<sup>S</sup>—Fe-Anordnung nicht eben gebaut ist, wie für [Fe(CO)<sub>3</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> röntgenographisch bestätigt wurde<sup>26)</sup>.

Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für die Förderung unserer Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

<sup>24)</sup> D. Forster und D. M. L. Goodgame, Inorg. Chem. **4**, 715 (1965).

<sup>25)</sup> <sup>25a)</sup> S. F. A. Kettle und L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3890; <sup>25b)</sup> W. Hieber und W. Beck, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 265 (1960). Die früher angenommene Dissoziation von [Fe(CO)<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> in Benzol-Lösung konnte nicht bestätigt werden. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von [Fe(CO)<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sub>2</sub> in Lösung deutet auf das Vorliegen von zwei Isomeren hin (syn- und anti-Verbindung, vgl. R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. **4**, 1663 (1965).

<sup>26)</sup> L. F. Dahl und C. H. Wei, Inorg. Chem. **2**, 328 (1963).

mercapto-Metallverbindungen (650–150/cm; fest in Nujol)<sup>a)</sup>

	358 m,	310 st,	277 s,	217 st,	206 m,	196 m,	130 ss,	122 s		
	354 m,	312 st,		215 st,						
	361 s,	314 m,	277 s,	242 st,	225 m,	215 m,	190 m,			
		311 m,	293 st,	277 s,	250 s,	223 m–st,	191 m (b),	150 s,	119 s	
384 s–m,	333 m,	311 m,	293 st,	277 s,	250 s,	223 m–st,	191 m (b),	150 s,	119 s	
	335 m,	311 st,	304 st,				180 s (b),	152 m,	116 m	
379 s,	358 st,	333 m–st,	312 st,	307 st,	280 s,	234 st,	211 s,	178 s–m,	147 st,	116 m
		330 st,	312 m,	305 st,	278 s,	252 s,	229 m,	185 m,	150 s,	121 m

## Beschreibung der Versuche

Pentafluorphenol und Pentafluorphenol wurden von der Fa. Imperial Smelting Corporation Ltd., England, bezogen.

*Tetraäthylammonium- und Tetraphenylarsonium-tetrakis(pentafluorphenylmercapto)-kobalt(II)*: Zu einer konz. wäbr. Lösung von  $\text{CoSO}_4$  wird portionsweise und unter Schütteln eine Lösung von *Pentafluorphenol* in  $2n$  NaOH gegeben, bis die Lösung tiefgrün ist. Ein Überschuß von  $\text{Na}[\text{C}_6\text{F}_5\text{S}]$  ist zu vermeiden. Nach dem Filtrieren wird mit einer wäbr. Lösung von  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$  bzw.  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Br}$  gefällt. Gereinigt wird durch Umkristallisieren aus Aceton/Äther ( $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ -Salz) bzw. Äthanol/Petroläther ( $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -Salz). Die grünen Aceton-Lösungen versetzen sich allmählich unter Bildung von gelben, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslichen Substanzen.

*Nickel(II)-pentafluorphenylmercaptid*: 0.5 ccm (3.9 mMol) *Nickeltetracarbonyl* werden in einem Schlenk-Rohr in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit 1.5 ccm (11.8 mMol) *Pentafluorphenol* versetzt. Das Gemisch färbt sich nach kurzem Stehenlassen violett, wobei sich allmählich ein roter Niederschlag abscheidet. Nach 15 Stdn. wird dieser abfiltriert, ausgiebig mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die luftstabile Verbindung ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich und zersetzt sich erst oberhalb  $300^\circ$ .

*Palladium(II)-pentafluorphenylmercaptid*: Eine Lösung von 0.5 ccm (3.9 mMol) *Pentafluorphenol* in 2 ccm  $2n$  NaOH wird zu einer wäbr. Lösung von 450 mg (1.96 mMol) *Palladium(II)-nitrat* gegeben. Der ausgefallene, flockige Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Substanz ist nur teilweise in Aceton löslich (Zers.-P.  $>300^\circ$ ).

Tab. 4. Analysenwerte der dargestellten Pentafluorphenylmercapto-Metallkomplexe

Verbindung	% Ausb. *)	Mol.-Gew.	C		H		N		Me	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	62	456.9	31.54	31.00	—	—	—	—	12.84	12.2
$\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	80	1504.6	28.56	27.98	—	—	—	—	21.09	21.4
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	12	1163.4	41.30	41.47	3.46	3.58	2.40	2.43	9.14	9.4
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	80	1069.8	26.97	28.02	—	—	—	—	18.24	18.2 (Pt <sup>a)</sup> )
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	73	1252.1	38.37	38.30	3.22	3.13	2.23	2.45	15.58	15.2
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	43	1028.6	56.01	55.68	2.94	2.93	—	—	10.34	10.6 <sup>b)</sup>
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	20	1533.0 <sup>b)</sup>	46.97	47.03	1.97	2.14	—	—	13.88	13.2 <sup>c)</sup>
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	36	1117.8	51.58	52.50	2.70	2.96 <sup>e)</sup>	—	—	—	—
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	64	592.0	40.58	40.23	3.41	3.43	2.36	2.29	10.73	10.3
$\text{Ag}_2\text{SC}_6\text{F}_5$	80	307.9	23.47	23.68	—	—	—	—	35.14	34.6
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Ag}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	11	636.4	37.75	38.16	3.16	3.23	2.20	2.08	16.95	16.6
$\text{K}[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	60	633.6	22.74	22.37	—	—	—	—	30.99	30.7 (Au <sup>f)</sup> )
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$	35	725.5	33.10	33.55	2.78	2.84	1.92	1.78	27.15	27.2
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	72	1122.4	42.81	43.20	3.59	3.73	2.50	2.35	5.82	5.9
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Cd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	80	1169.4	41.09	41.17	3.45	3.52	2.39	2.29	9.61	9.4
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	90	1257.6	38.21	38.58	3.21	3.30	2.23	2.06	15.96	16.3
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	65	1115.5	43.03	42.24	3.61	3.45	2.51	2.31	—	—
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$	20	1621.3	53.29	53.05	2.49	2.76	—	—	3.63	3.3 <sup>g)</sup>
$[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{F}_5]_2$	30	677.8 <sup>h)</sup>	31.86	32.0	—	—	—	—	16.48	16.2 <sup>h)</sup>
$\text{W}(\text{OC}_6\text{F}_5)_6$	45	1281.8 <sup>k)</sup>	33.71	33.13	—	—	—	—	14.34	14.1

\*) Ausbeute an der reinen, umkristallisierten Verbindung.

a) K ber. 7.31, gef. 7.3. b) S ber. 6.23, gef. 6.1. c) S ber. 8.37, gef. 7.9. d) gef. 1550 (osmometr. in THF). e) S ber. 5.74, gef. 5.6. f) K ber. 6.17, gef. 6.1. g) S ber. 7.91, gef. 7.8. h) S ber. 9.46, gef. 9.8. i) gef. 664 (osmometr. in Benzol), k) gef. 1268 (osmometr. in Benzol).



*Tetraäthylammonium-tetrakis(pentafluorphenylmercapto)-palladat(II)*: Eine Lösung von 5.0 ccm (39.3 mMol) *Pentafluorathiophenol* in 20 ccm 2*n* NaOH wird tropfenweise unter Rühren mit einer wäbr. Lösung von 1.0 g (4.3 mMol) *Palladium(II)-nitrat* versetzt. Das ausgefallene  $[Pd(SC_6F_5)_2]_n$  wird durch Zentrifugieren entfernt. Im Filtrat fällt man den Mercapto-komplex mit einer Lösung von 1.0 g (4.7 mMol) *Tetraäthylammoniumbromid*. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton/Äther werden blutrote nadelige Kristalle erhalten, die in Aceton, THF löslich, in Äther, Benzol unlöslich sind.

*Kalium- und Tetraäthylammonium-tetrakis(pentafluorphenylmercapto)-platinat(II)*: Zu der Lösung von 5.0 ccm (39.3 mMol) *Pentafluorathiophenol* in 10 ccm 4*n* KOH wird eine Lösung von 2.0 g (4.8 mMol) *Kalium-tetrachloroplatinat(II)* in 20 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch wird unter Rühren auf 60° erhitzt, wobei gelboranges  $K_2[Pt(SC_6F_5)_4]$  ausfällt. Die Verbindung ist in Wasser, Aceton und Äther löslich; sie ist hygroskopisch; Aceton kann durch Trocknen i. Hochvak. nicht vollständig entfernt werden. Man reinigt am besten durch Umkristallisieren aus Äther/Petroläther in Stickstoffatmosphäre.

Durch Auflösen von  $K_2[Pt(SC_6F_5)_4]$  in Wasser und Fällen mit *Tetraäthylammoniumbromid* wird das *Tetraäthylammoniumsalz* erhalten, das aus Aceton/Äther umgefällt wird.

*Bis(triphenylphosphin)-bis(pentafluorphenylmercapto)palladium(II) und -platin(II)*: Eine Lösung von 1.0 g (2 mMol)  $Pd(SC_6F_5)_2$  und 1.6 g (6 mMol) *Triphenylphosphin* in Äthanol wird kurz auf 40–50° erwärmt. Nach einigen Stdn. scheiden sich orangefarbene Kristalle ab, die aus Petroläther umkristallisiert werden. Die in Petroläther, Aceton, Äthanol, Chloroform löslichen, nadeligen Kristalle schmelzen bei 176°.

Analog wird aus  $Na_2[Pt(SC_6F_5)_4]$  und  $P(C_6H_5)_3$  in Äthanol der gelbe *Platin(II)-Komplex*  $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(SC_6F_5)_2$  erhalten.

*Bis(μ-pentafluorphenylmercapto)-bis(pentafluormercapto-triphenylphosphin-palladium(II))*: Eine Lösung von 1.0 g (2 mMol)  $Pd(SC_6F_5)_2$  und 0.52 g (2 mMol)  $P(C_6H_5)_3$  in Äthanol wird 1/2 Stde. auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die erhaltenen rotbraunen Kristalle zur Entfernung des monomeren  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(SC_6F_5)_2$  mehrmals mit Petroläther gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Rote Kristalle, die bei 230–232° schmelzen und sich in Methylchlorid und THF gut lösen; in Äthanol und Petroläther sind sie schwerlöslich.

*Tetraäthylammonium-bis(pentafluorphenylmercapto)-cuprat(I)*: Zu einer Lösung von 5.0 ccm (39.3 mMol) *Pentafluorathiophenol* in 20 ccm 2*n* NaOH gibt man tropfenweise unter Rühren eine wäbr. Lösung von 1.0 g (4 mMol)  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Beim Zutropfen zunächst ausfallendes dunkles Kupferhydroxid löst sich beim Verrühren sofort wieder auf. Schließlich scheidet sich ein farbloser voluminöser Niederschlag aus, der als Bis(pentafluorphenyl)-disulfid identifiziert wurde (C ber. 37.03, gef. 36.38; Lit.-Schmp. 50–51°, gef. 51–52°). Im Filtrat wird der Mercaptokomplex mit einer Lösung von 1.0 g (4.7 mMol) *Tetraäthylammoniumbromid* in 10 ccm Wasser gefällt. Die Verbindung wird i. Hochvak. getrocknet und zweimal aus absol., N<sub>2</sub>-gesätt. Aceton/Äther umgefällt. Die erhaltenen hellbraunen, würfelartigen Kristalle sind in Aceton, THF löslich, in Äther, Benzol unlöslich. Die Lösungen zersetzen sich an der Luft rasch unter Dunkelfärbung.

*Silber(I)-pentafluorphenylmercaptid*: Zu einer Lösung von 1.0 ccm (7.8 mMol) *Pentafluorathiophenol* in 4 ccm 2*n* NaOH wird eine Lösung von 1.3 g (7.8 mMol) *Silbernitrat* in 20 ccm Wasser gegeben. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Lichtausschluß getrocknet. Die lichtempfindliche Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich (Zers.-P. >300°).

*Tetraäthylammonium-bis(pentafluorphenylmercapto)-argentat(I)*: Zu einer Lösung von 5.0 ccm (39.3 mMol) *Pentafluorathiophenol* in 20 ccm 2*n* NaOH gibt man tropfenweise unter Rühren solange *Silbernitratlösung* bis das beim Zutropfen ausfallende Silberpentafluorphenyl-

mercaptid beim Verrühren nicht mehr gelöst wird. Ein etwa vorhandener Niederschlag wird abgetrennt. Im Filtrat wird der Mercaptokomplex mit überschüss. *Tetraäthylammoniumbromid* gefällt. Nach dem Umfällen aus Aceton/Äther erhält man farblose, luft- und lichtbeständige Kristalle, die in Aceton, THF mäßig löslich, in Äther, Petroläther schwerlöslich sind.

*Kalium- und Tetraäthylammonium-bis(pentafluorphenylmercapto)-aurat(I)*: 3.0 g (15 mMol) *Goldpulver* werden in siedendem Königswasser gelöst. Wenn keine Stickoxide mehr entweichen, wird die äquiv. Menge *Kaliumchlorid* zugegeben. Überschüss. Salzsäure wird durch mehrmaliges Einengen i. Vak. bis zur Trockne entfernt. Das zurückbleibende  $K[AuCl_4]$  wird in 30 ccm Wasser gelöst und tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 10 ccm (78.5 mMol) *Pentafluorphenol* in 40 ccm 2n KOH gegeben. Hierbei fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der durch Nebenprodukte orange gefärbt ist. Durch mehrmaliges Umfällen aus Äther/Petroläther erhält man farblose nadelige Kristalle von  $K[Au(SC_6F_5)_2]$ . Sie sind löslich in Aceton, THF, Äther, schwerlöslich in Benzol und Petroläther.

Das Tetraäthylammoniumsalz wird aus einer wäßrigen Lösung von  $K[Au(SC_6F_5)_2]$  mit  $[(C_2H_5)_4N]Br$  erhalten. Reinigung durch Umfällen aus Aceton/Äther. Die farblosen schuppigen Kristalle sind in Aceton, THF, löslich, in Äther, Petroläther unlöslich.

*Tetraäthylammonium-tetrakis(pentafluorphenylmercapto)-zinkat(II)*: Zu einer Lösung von 5.0 ccm (39.3 mMol) *Pentafluorphenol* in 20 ccm 2n NaOH gibt man tropfenweise unter Rühren eine wäßr. Lösung von 1.5 g (5.2 mMol)  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  in 50 ccm Wasser. Man filtriert von etwa vorhandenem Zinkhydroxid ab; aus dem Filtrat wird der Komplex durch Zugabe einer wäßr. Lösung von *Tetraäthylammoniumbromid* gefällt, ausgiebig mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Zur Reinigung wird aus absol. Aceton/Äther umgefällt. Die kristalline Substanz zersetzt sich bei Raumtemperatur selbst in  $N_2$ -Atmosphäre innerhalb von wenigen Stdn. unter Orangefärbung.

*Tetraäthylammonium-tetrakis(pentafluorphenylmercapto)-cadmat(II)*: Darstellung wie vorstehend aus  $CdSO_4$ . Die farblosen nadeligen Kristalle sind in Aceton löslich, in THF, Äther und Benzol schwerlöslich.

*Tetraäthylammonium-tetrakis(pentafluorphenylmercapto)-mercurat(II)*: Zu einer Lösung von 5.0 ccm (39.3 mMol) *Pentafluorphenol* in 20 ccm 2n NaOH gibt man tropfenweise unter Rühren solange gesätt. *Quecksilber(II)-chloridlösung*, bis sich der beim Zutropfen zunächst ausfallende Niederschlag beim Verrühren nicht mehr löst. Es wird filtriert und im Filtrat der Komplex mit *Tetraäthylammoniumbromid* gefällt. Die aus Aceton/Äther kommenden farblosen Nadeln sind in Aceton löslich, in THF, Äther und Benzol schwerlöslich.

*Bis( $\mu$ -pentafluorphenylmercapto)-bis(tricarbonyleisen)*: In einem Schlenk-Rohr mit aufgesetztem Rückflußkühler werden unter Stickstoffatmosphäre (Hg-Ventil) 1.0 g (2 mMol) *Triisendodecacarbonyl* und 1.0 ccm (7.8 mMol) *Pentafluorphenol* 2–3 Stdn. auf ca. 80° erhitzt. Die anfangs grüne Lösung färbt sich unter Gasentwicklung rot. Das überschüss. *Pentafluorphenol* wird i. Vak. entfernt, der rote Rückstand mit wenig kaltem Petroläther (40–80°) gewaschen und aus heißem Petroläther umkristallisiert: Tiefrote Kristalle vom Schmp. 140–145°, die sich in Hexan, Benzol und THF gut lösen.

*Wolfram-hexakis(pentafluorphenoxid)*: 0.36 g (0.9 mMol) *Wolframhexachlorid* werden in einem Schlenk-Rohr unter  $N_2$ -Schutz mit 1.6 g (8.7 mMol) *Pentafluorphenol* in der Schmelze bei 50° umgesetzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Das überschüss. *Pentafluorphenol* wird durch Sublimation bei 100° i. Hochvak. entfernt, wobei der Kühlfinger des Sublimationsrohres mit Methanol/Trockeneis gekühlt wird. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem Petroläther erhält man metallglänzende Nadeln vom Schmp. 173°, die sich mit roter Farbe in Benzol, Äthanol, Aceton gut, in Hexan mäßig lösen.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten an den festen Verbindungen wurde nach der früher beschriebenen Methode<sup>27)</sup> durchgeführt. In Tab. 5 sind  $\chi_g$  in  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  und  $\chi_{\text{Mol}}$  in  $\text{cm}^3\text{Mol}^{-1}$  angegeben.  $\chi_{\text{Mol}}^{\text{P}}$  ist die aus den Pascalschen Inkrementen berechnete Molsuszeptibilität. Die übrigen Komplexe wurden in Lösung nach der NMR-Methode<sup>28)</sup> auf Diamagnetismus geprüft.

Tab. 5. Magnetische Messungen an Pentafluorphenylmercapto-Metallkomplexen

$T$ [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{P}} \cdot 10^6$	$\mu/\mu_0$
<i>[As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Co(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]</i>				
296	4.586 ± 6%	7439	-752	4.46
195	6.947 ± 2%	11269		4.41
77	18.200 ± 3%	29519		4.50
Θ = -6°K; μ = 4.45 ± 0.05 B. M.				
<i>Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub></i>				
291	-1.037 ± 8%	-473	-212	
195	-1.485 ± 8%	-678		
77	-0.094 ± 15%	-43		
<i>Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub></i>				
293	-0.413 ± 8%	-208	-225	
195	-0.743 ± 20%	-375		
77	-0.339 ± 10%	-171		

<sup>27)</sup> W. Hieber und J. G. Floss, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 (1957).

<sup>28)</sup> H. P. Fritz und K. Schwarzahans, J. organometal. Chem. **1**, 208 (1964).