

Darstellung und Strukturbestimmung von Ammoniak-Phosphorpentafluorid (1/1)

Werner Storzer^a, Dietmar Schomburg^a, Gerd-Volker Röschenthaler *^b
und Reinhart Schmutzler^a

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig, und
Fachbereich 2 der Universität Bremen^b, Postfach 330440, D-2800 Bremen 33

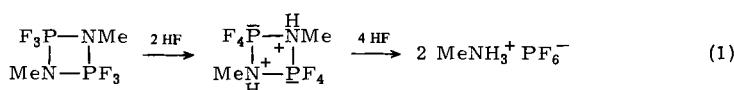
Eingegangen am 15. März 1982

Das Addukt $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ (**1**) wird in 8proz. Ausbeute bei der Reaktion von H_3N mit PF_5 und in 41proz. Ausbeute durch Umsetzung von wasserfreiem HF mit $(\text{F}_2\text{P} = \text{N})_3$ erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt eine nur wenig verzerrte oktaedrische Geometrie mit einem P–N-Bindungsabstand von 1.842 Å. Aus den ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren können die Kopplungen $^{14}\text{N}-\text{H}$, $^{14}\text{N}-\text{P}(cis)$ und $^{14}\text{N}-\text{P}$ entnommen werden.

Synthesis and X-Ray Structure Analysis of Ammonia-Phosphorus Pentafluoride (1/1)

The adduct $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ (**1**) is obtained in 8% yield from the reaction of NH_3 with PF_5 , in 41% yield, however, from HF and $(\text{F}_2\text{P} = \text{N})_3$. The x-ray structure analysis shows only slightly distorted octahedral geometry at phosphorus with a P–N bond length of 1.842 Å. $^{14}\text{N}-\text{H}$, $^{14}\text{N}-\text{P}(cis)$, and $^{14}\text{N}-\text{P}$ coupling constants are found in the ^1H , ^{19}F , and ^{31}P NMR spectra.

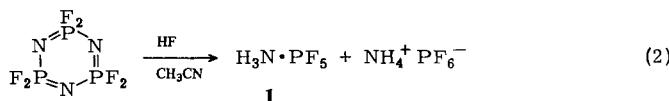
Phosphorpentafluorid bildet als Lewissäure 1:1-Komplexe mit Donormolekülen wie z. B. primären¹⁾, sekundären²⁾, tertiären³⁾ Aminen und Alkylphosphanen⁴⁾. Ein Addukt $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$, wie es bei tiefen Temperaturen für Siliciumtetrafluorid⁵⁾ gefunden wurde, ist bisher nur als erste Zwischenstufe bei der Ammonolyse von Phosphorpentafluorid postuliert worden⁶⁾. Schon vor mehr als hundert Jahren wurde eine Verbindung $2\text{PF}_5 \cdot 5\text{NH}_3$ beschrieben⁷⁾ und in einer späteren Arbeit die Reihe $n\text{NH}_3 \cdot \text{PF}_5$ ($n = 1, 2, 3, 4$)⁶⁾, die ohne weitere Charakterisierung aus den Ergebnissen von Druckmessungen abgeleitet wurde. Eine Gasphasenreaktion zwischen Ammoniak und Phosphorpentafluorid im Molverhältnis 2:1 bzw. 3:1 ergab neben Ammoniumhexafluorophosphat Diaminotri fluorophosphoran und nicht näher identifizierte Feststoffe⁸⁾. Aminotetrafluorophosphoran⁹⁾ konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. Im Rahmen unserer Untersuchungen an Aminophosphanen^{10,11)} haben wir die Umsetzung von Phosphorpentafluorid mit Ammoniak wiederholt. Außerdem erschien es aussichtsreich, durch eine Abbaureaktion, wie sie für das Diazadiphosphhetidin $[\text{F}_3\text{P} - \text{NMe}]_2$ gefunden wurde¹²⁾ [Gl. (1)], das Addukt $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ herzustellen



Experimentelle Ergebnisse

Bei der Umsetzung von Phosphorpentafluorid mit Ammoniak im Molverhältnis 1:1 (Reaktionszeit 5 Minuten) wurden neben Diaminotrifluorophosphoran und Ammoniumhexafluorophosphat mit 8% Ausbeute (bezogen auf umgesetztes Phosphorpentafluorid) das Addukt $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ (**1**) erhalten. $\text{NH}_4^+ \text{PF}_6^-$ und **1** konnten von $(\text{H}_2\text{N})_2\text{PF}_3$ durch die geringere Flüchtigkeit, **1** von $\text{NH}_4^+ \text{PF}_6^-$ durch die bessere Löslichkeit in Diethylether abgetrennt werden.

Wesentlich größere Ausbeuten an **1** (41%) lieferte jedoch die Reaktion des trimeren Difluorophosphazens $(\text{F}_2\text{P}=\text{N})_3$ mit wasserfreiem Fluorwasserstoff [Gl. (2)].



Weiteres Produkt war Ammoniumhexafluorophosphat. Verbindung **1** ist ein farbloser, in Ether, Acetonitril und überraschenderweise unzersetzt in Wasser löslicher Feststoff, der bei $160^\circ\text{C}/0.01$ Torr sublimiert wie Addukte von Phosphorpentafluorid mit Methylamin und Dimethylamin.^{1,2)}.

Diskussion der Molekülstruktur von **1**

Bindungslängen und -winkel von **1** sind in Tab. 1 aufgelistet¹³⁾. Die Bindungsgeometrie an Phosphor kann als ein nur wenig verzerrter Oktaeder beschrieben werden. Die N – P – F(*cis*)-Bindungswinkel sind etwas kleiner als 90°C (Mittelwert 88.3°C), die F(*cis*) – P – F(*trans*)-Winkel entsprechend etwas größer (Abb. 1).

Diese Verzerrung, die auch in anderen Addukten des pentakoordinierten Phosphors beobachtet wird^{14,15)}, macht deutlich, daß in der dativen N – P-Bindung die Elektronendichte stärker zu Stickstoff hin verschoben ist als in den P – F-Bindungen zu den Fluoratomen.

Tab. 1. Bindungslängen und -winkel von **1**

Bindungslängen (Å)			
F(2) – P	1.589(1)	F(3) – P	1.600(1)
F(4) – P	1.599(1)	F(1) – P	1.581(1)
F(5) – P	1.592(1)	N – P	1.842(2)
H(1) – N	1.00(5)	H(2) – N	0.75(5)
H(3) – N	0.84(5)		

Bindungswinkel (°)			
F(3) – P – F(2)	176.8(1)	F(4) – P – F(2)	90.4(1)
F(4) – P – F(3)	89.3(1)	F(1) – P – F(2)	92.3(1)
F(1) – P – F(3)	90.8(1)	F(1) – P – F(4)	91.3(1)
F(5) – P – F(2)	90.3(1)	F(5) – P – F(3)	89.8(1)
F(5) – P – F(4)	176.4(1)	F(5) – P – F(1)	92.3(1)
N – P – F(2)	88.7(1)	N – P – F(3)	88.2(1)
N – P – F(4)	88.3(1)	N – P – F(1)	178.9(1)
N – P – F(5)	88.2(1)		

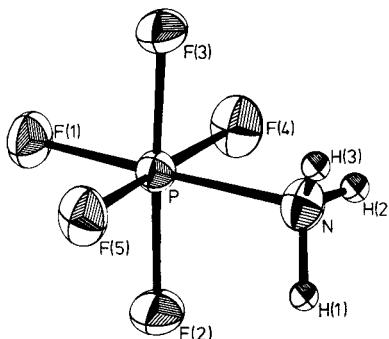


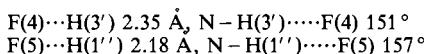
Abb. 1. Molekülstruktur von 1

Die Bindung des Ammoniak-Stickstoffatoms zu Phosphor ist kürzer als bisher in der Literatur beschriebene Bindungslängen des hexakoordinierten Phosphors: P – N in 1.842(2) Å, in **A**¹⁴⁾ 1.885(4) Å und in **B**¹⁵⁾ 1.911(4) Å. Einen Wert von 1.77 Å findet man in $[\text{H}_3\text{NPO}_3]^-$, dem Monoanion der Amidophosphorsäure¹⁶⁾. Bei P – N(ax)-Bindungen des pentakoordinierten Phosphors werden Längen von ca. 1.74 Å beobachtet¹⁷⁾.



Die Bindung des Phosphors zum *trans*-ständigen Fluor ist kürzer als die zu den *cis*-ständigen (1.581 Å im Vergleich zu 1.589 – 1.600 Å). In PF_6^- wurden ähnliche Bindungslängen bestimmt¹⁸⁾ (1.58 Å), die nur wenig länger als die axialen P – F-Bindungen von PF_5 ¹⁹⁾ (1.577(5) Å) sind.

Eine N – H-Bindung ist ekliptisch zu einer P – F-Bindung angeordnet. Der Torsionswinkel für H(2) – N – P – F(4) von 0.7°C sowie der kurze Abstand H(2)…F(4) 2.20 Å lassen auf eine attraktive H-F-Wechselwirkung schließen (vgl. die Summe der Van der Waals-Radien von 2.55 Å²⁰⁾). Auch die intermolekularen H…F-Abstände sind teilweise sehr kurz:



In $[\text{H}_3\text{NPO}_3]^-$ sind intermolekulare N – H…O-Abstände ebenfalls recht kurz (2.84 Å)¹⁶⁾.

Spektroskopische Untersuchungen

Betrachtet man für $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ das Gerüst NPF₅ (Symmetrie C_{4v}) bzw. H₃NP (Symmetrie C_{3v}), so sind im ersten Fall wie bei SF_5Cl ²¹⁾ acht IR-aktive Schwingungen möglich [ν_{PN} (A_1), $\nu_{\text{PF(trans)}}$ (A_1), $\nu_{\text{s, P-F(cis)}}$ (A_1), π_{PF_4} (A_1), $\nu_{\text{as,PF(cis)}}$ (E), $\rho_{\text{PF(trans)}}$ (E), ρ_{PN} (E), $\rho_{\text{PF(cis)}}$], im zweiten Fall sechs IR-aktive Schwingungen [$\nu_{\text{as,NH}}$ (E), $\nu_{\text{s,NH}}$ (A_1), $\delta_{\text{as,NH}}$ (E), $\delta_{\text{s,NH}}$ (A_1), ρ_{NH} (E), ν_{PN} (A_1)]. Im Vergleich zu dem Addukt $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ ²²⁾ lassen sich

die Absorptionen bei 3250 und 3190 cm⁻¹ den antisymmetrischen und symmetrischen N – H-Valenzschwingungen zuordnen, die im Vergleich mit jenen von Ammoniak zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind²³⁾. Die Banden bei 1613 und 1430/1420 cm⁻¹ sind $\delta_{\text{as},\text{NH}^-}$ bzw. $\delta_{\text{s},\text{NH}^-}$ -Schwingungen; vermutlich bewirken Gittereffekte²²⁾ die Aufspaltung von $\delta_{\text{s},\text{NH}^-}$. Die P – F-Valenzschwingungen [$v_{\text{as},\text{PF}(cis)}$, $v_{\text{PF}(trans)}$] treten bei 990 und 845 cm⁻¹ auf. Letztere Absorption ist sehr stark und breit und kann ebenfalls mit $v_{\text{s},\text{PF}(cis)}$ und ρ_{NH} ²²⁾ zusammenfallen. v_{PN} wird auch der breiten Bande bei 845 cm⁻¹ zugeordnet, für [H₃NPO₃⁻] findet man 830 cm⁻¹²⁴⁾.

Verbindung 1 wurde durch ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren (siehe Tab. 2) charakterisiert. Das Protonenspektrum bei 100 bzw. 360 MHz besteht aus drei breiten Signalen gleicher Fläche im Abstand $^1J_{14\text{NH}} = 51.2$ Hz. Die mittlere Linie zeigt wegen geringerer Linienbreite Feinstruktur (Dublett von Quintetts mit $^2J_{\text{PH}} = 8.3$ und $^3J_{\text{F}(cis)\text{H}} = 4.5$ Hz). Das Auftreten von drei Signalen ist wohl darauf zurückzuführen, daß durch Komplexbildung der elektrische Feldgradient der Elektronenhülle des Stickstoffs sehr klein und die Quadrupolrelaxationszeit relativ lang wird²⁵⁾. Aufwärm- und Abkühlungsexperimente, um Linienformen durch Verlängerung oder Verkürzung der Quadrupolrelaxationszeit zu verändern, konnten wegen der schlechten Löslichkeit von 1 in geeigneten und dann sehr niedrig siedenden Lösungsmitteln nicht durchgeführt werden. Der Wert von 51.2 Hz für $^1J_{14\text{NH}}$ entspricht einem Wert von 71.5 Hz für $^1J_{15\text{NH}}$ ²⁶⁾ und einem s-Charakter der Stickstoffbindungen von 24.8% (nahezu ideale sp³-Hybridisierung)²⁶⁾.

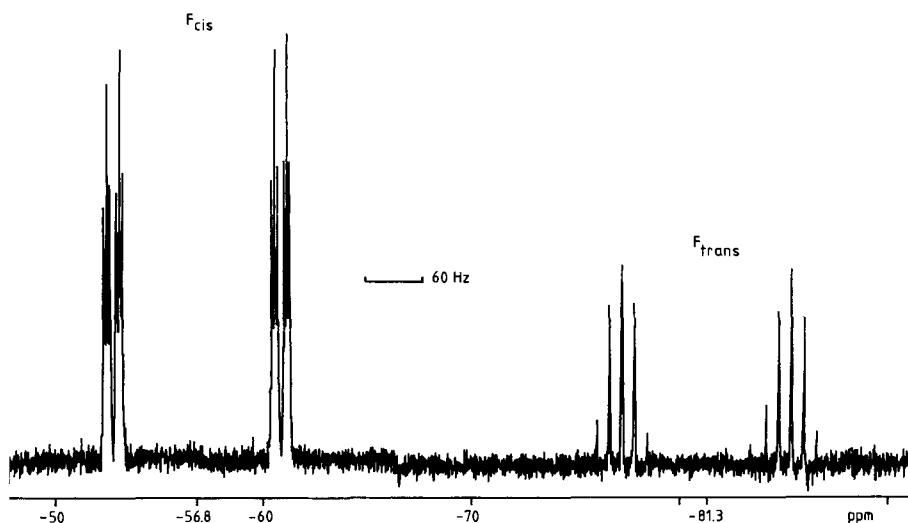
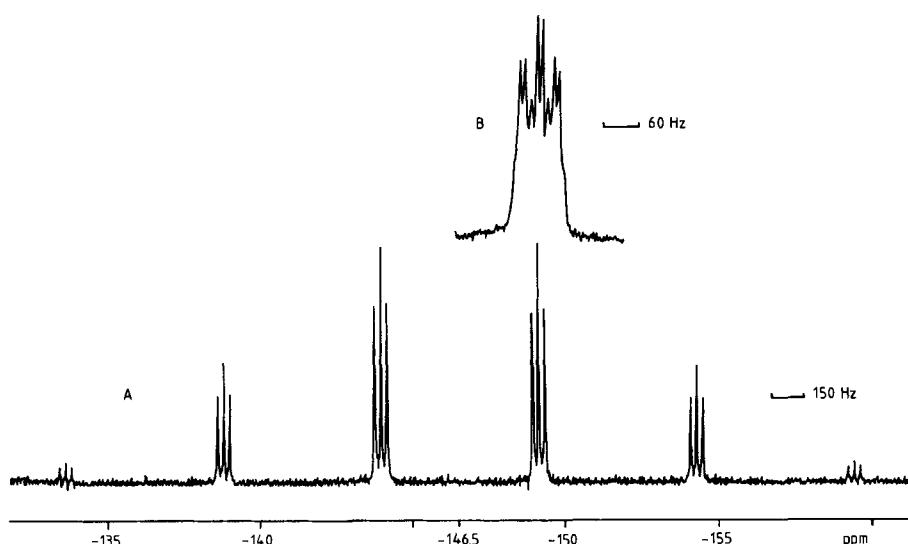
Tab. 2. ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten von 1 (δ in ppm, J in Hz; gesättigte Lösung in CD₃CN)

¹ H a)	¹⁹ F a)		³¹ P a)
	F(cis)	F(trans)	
δ = +5.81	δ = -56.8(4F)	-81.3 (1F)	δ = -146.5
$^1J_{14\text{NH}} = 51.2$	$^1J_{\text{PF}} = 761.1$	762.5	$^1J_{\text{FP}} = 761.6$
$^2J_{\text{PH}} = 8.3$	$^2J_{14\text{NF}} = 11.8$		$^1J_{14\text{NP}} = 31.5$
$^3J_{\text{F}(cis)\text{H}} = 4.5$	$^3J_{\text{HF}} = 4.5$		$^2J_{\text{HP}} = 8.2$
		$^2J_{\text{FF}} = 56.0$	

a) Hochfeld von TMS, CCl₃F und 85proz. H₃PO₄ negativ angegeben.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum (Abb. 2) zeigt wegen zweier unterschiedlicher Fluoratome, F(cis) und F(trans), zwei Doublets, durch $^1J_{\text{PF}(cis)}$ und $^1J_{\text{PF}(trans)}$ charakterisiert, von denen das zu tieferem Feld gelegene (F(cis)) unter ¹⁹F/¹H-Bedingungen zusätzlich durch die F(cis)-F(trans)- und ¹⁴N-F(cis)-Kopplungen²⁷⁾ in Doublets von Triplets aufgespalten ist. Das zu höherem Feld gelegene Dublett (F(trans)) wird durch Wechselwirkung mit vier cis-Fluoratomen in Quintetts aufgespalten. Kopplungen ¹⁴N-F(trans) und H-F(trans) werden nicht beobachtet. Auch bei den Anionen CH₃PF₅⁻²⁸⁾ und HPF₅⁻²⁹⁾ sind $^3J_{\text{HF}(trans)}$ bzw. $^2J_{\text{HF}(trans)}$ sowie bei Me₃P · PF₅⁴⁾ $^1J_{\text{PF}(trans)}$ offensichtlich wegen der Winkelabhängigkeit der Kopplungswerte³⁰⁾ Null.

Bei den δ_F- und $^1J_{\text{PF}}$ -Werten der Addukte Me_nNH_{3-n} · PF₅ (Tab. 3) wird ein interessanter Trend deutlich: In der Reihe Me₃N · PF₅ bis H₃N · PF₅ nehmen die Verschiebungswerte der cis-Fluoratome und die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PF}(cis)}$ dem Betrag nach ab [für 1 ist $^1J_{\text{PF}(cis)} \approx ^1J_{\text{PF}(trans)}$], während die entsprechenden Werte für trans-Fluor sich nur unwesentlich ändern.

Abb. 2. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 1 bei 94.15 MHzAbb. 3. ^{31}P -NMR-Spektrum von 1 bei 145.72 MHz (A protonenentkoppelt, B nicht entkoppelt)

Die freien Elektronenpaare der *cis*-Fluoratome sind wohl wegen der durch die Abnahme der Basizität von Me_3N nach H_3N^{31} geringer werdenden Elektronendichte an Phosphor mehr zur Rückbindung befähigt, was eine Entschirmung bewirkt.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein Sextett von Triplets auf. Da sich die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PF(trans)}}$ und $^1J_{\text{PF(cis)}}$ nur um 1.5 Hz unterscheiden, wird kein Dublett von Quintetts beobachtet. Durch die Kopplung $^{14}\text{N-P}$ entstehen wie im Falle $^{14}\text{N-F}(cis)$

Tab. 3. ^{19}F -NMR-Daten von $\text{Me}_n\text{NH}_{3-n} \cdot \text{PF}_5$ ($n = 0 - 3$; δ in ppm, J in Hz)

	$^{19}\text{F}(trans)$ $\delta^a)$	$^1J_{\text{PF}}$	$^{19}\text{F}(cis)$ $\delta^a)$	$^1J_{\text{PF}}$
$\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ ³²⁾	-82.0	733.0	-71.2	838.0
$\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{PF}_5$ ²⁾	-79.7	752.0	-70.3	808.0
$\text{MeNH}_2 \cdot \text{PF}_5$ ^{1)b)}	-80.0	759.0	-64.0	780.0
$\text{H}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ ³³⁾	-81.3	762.5	-56.8	761.1

a) Hochfeld von CCl_3F negativ angegeben. – b) Als $2\text{MeNH}_2 \cdot \text{PF}_5$ formuliert.

und $^{14}\text{N}-\text{H}$ drei Linien, deren Form bei gegebener „natürlicher“ Linienbreite im wesentlichen von der Quadrupolrelaxationszeit bestimmt wird²⁵⁾. Zu $^1J_{14\text{NP}} = 31.5$ Hz gibt es unseres Wissens nur einen Vergleichswert³⁴⁾ von 60.0 Hz in F_2PNCS .

Rechnet man $^1J_{14\text{NP}}$ um in $^1J_{15\text{NP}}$ ²⁶⁾, so ergibt sich ein Wert von 44.2 Hz, der, mit einem negativen Vorzeichen versehen, einem P(3s)-Charakter der P – N-Bindung von weniger als 25% entspricht³⁵⁾.

Prof. Dr. D. Leibfritz und Dipl.-Chem. G. Hasselkuß sowie Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim, sei für die Aufnahme von NMR-Spektren gedankt.

Experimenteller Teil

Analyse: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – IR-Spektrum: Spektrometer IR 4260 der Fa. Beckman als KBr-Preßling (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach). – NMR: Spektrometer XL-100 und WH-360 der Firmen Varian und Bruker bei 100.00 bzw. 360.00 MHz (^1H ; Standard TMS), bei 94.15 bzw. 338.68 MHz (^{19}F ; Standard CFCl_3), bei 40.5 bzw. 145.72 MHz (^{31}P ; Standard 85proz. H_3PO_4). Es wurden gesättigte Lösungen in CD_3CN verwendet.

Röntgenstrukturanalyse von 1, $\text{F}_5\text{H}_3\text{NP}$ ¹³⁾: Das Addukt kristallisiert monoklin, $P2_1/n$ mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 8.565(1)$, $b = 9.263(1)$, $c = 4.845(1)$ Å, $\beta = 92.30(1)$ °, $Z = 4$, $D_x = 2.473$ g · cm⁻³. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Typ STADI 4) im $\Theta-2\Theta$ -Betrieb ($3^\circ \leq 2\Theta < 55^\circ$) unter Verwendung von Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit betrug 3°/min.

Von den 887 gemessenen Reflexen wurden 821 ($F \geq 2.5\sigma(F)$) zur Verfeinerung verwendet. Eine Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (Gauß-numerisches Verfahren, $\mu = 6.19$ cm⁻¹ für Mo- K_α) wurde angebracht. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Die NH_3 -Gruppe zeigte eine Fehlordnung, die einer Rotation von ca. 65° um die P – N-Achse entspricht. (Verhältnis der Besetzungs faktoren 71(3) : 29(3).) Die Wasserstoffatome wurden mit dem Besetzungs faktor 0.7 frei verfeinert, die anderen an den aus der Differenz-Fourier-Synthese ermittelten Positionen festgehalten. Die Wasserstoffatome bekamen einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor, die anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zu einem Zuverlässigs faktor von $R = 0.026$. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab ein größtes Elektronendichthe maximum von $0.30 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ 0.75 Å vom Stickstoffatom entfernt auf der P – N-Bindungsachse. Die Lageparameter der Atome sind aus Tab. 4 zu entnehmen.

Tab. 4. Lageparameter der Atome und anisotrope Temperaturfaktoren von **1** ($\text{\AA} \cdot 10^3$) in der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*{}^2 + U_{22}k^2b^*{}^2 + U_{33}l^2c^*{}^2 + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P	0.24929 (4)	0.11479 (4)	0.10478 (9)	20 (0)	20 (0)	20 (0)	0 (0)	1 (0)	-1 (0)
F (2)	0.2513 (1)	0.0070 (1)	-0.1516 (2)	48 (1)	32 (1)	28 (1)	-10 (0)	6 (0)	-8 (0)
F (3)	0.2539 (1)	0.2278 (1)	0.3533 (2)	41 (1)	31 (1)	25 (1)	-7 (0)	5 (0)	-4 (0)
F (4)	0.1177 (1)	0.2098 (1)	-0.0516 (2)	26 (1)	40 (1)	37 (1)	10 (1)	-4 (0)	5 (0)
F (1)	0.1211 (1)	0.0218 (1)	0.2503 (2)	33 (1)	33 (1)	34 (1)	4 (0)	7 (0)	-9 (0)
F (5)	0.3882 (1)	0.0264 (1)	0.2539 (2)	31 (1)	36 (1)	37 (1)	11 (1)	-2 (0)	8 (0)
N	0.3975 (2)	0.2247 (2)	-0.0623 (3)	28 (1)	30 (1)	28 (1)	3 (1)	3 (1)	-4 (1)
H (1)	0.466 (5)	0.160 (5)	-0.172 (9)						
H (2)	0.355 (5)	0.280 (5)	-0.148 (10)						
H (3)	0.461 (4)	0.270 (4)	0.041 (11)						

Die üblichen Vorsichtsmaßnahmen für die Handhabung von feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. Verbindung **1** wurde auf zwei Wegen dargestellt.

Ammoniak-Phosphorpentafluorid (1/1) (1)

a) In einem Gefäß aus dickwandigem Glas mit Spindelhahn wurden i. Vak. bei -196°C 2.6 g (20 mmol) Phosphorpentafluorid und 0.4 g (20 mmol) Ammoniak vereinigt, innerhalb von 5 min auf Raumtemp. erwärmt und 1.0 g (38%) Phosphorpentafluorid abkondensiert und weitere flüchtige Bestandteile (0.5 g $(\text{H}_2\text{N})_2\text{PF}_3$) über 3 h im Hochvak. abgepumpt. Der farblose Rückstand (2.0 g) wurde mit Acetonitril ausgewaschen. Es gingen 0.80 g in Lösung, davon 0.20 g **1** (8%, bezogen auf umgesetztes PF_5) und 0.60 g Ammoniumhexafluorophosphat (Mengenverhältnisse durch Integration aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum). **1** sublimiert bei $160^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

b) In einer Polyethylenflasche mit Claisen-Aufsatz, der mit Rückflußkühler und Serumkappe ausgestattet war, wurde die Lösung von 28.0 g (0.10 mmol) 2,2,4,4,6,6-Hexafluor-1,3,5,2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -triaza-triphosphorin in 40 ml Acetonitril auf -15°C gekühlt, und 20.0 g (1.0 mmol) wasserfreier Fluorwasserstoff wurden aus einer Spritze langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt. Eine heftige Reaktion setzte ein. Nach deren Abklingen wurden 5.0 g Kaliumfluorid zur Bindung überschüssigen Fluorwasserstoffs zugesetzt, es wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Ether extrahiert. Nach Abziehen des Ethers blieben 20.0 g (0.14 mmol, 41%) **1** zurück. – IR: 3250 m ($\nu_{\text{as},\text{NH}_3}$, E), 3190 st ($\nu_{\text{s},\text{NH}_3}$, A₁), 1613 m ($\delta_{\text{as},\text{NH}_3}$, E), 1430 st, 1420 st ($\delta_{\text{s},\text{NH}_3}$, E), 990 sst ($\nu_{\text{as},\text{PF}(cis)}$, E), 845 sst ($\nu_{\text{PF}(trans)}$, A₁; ρ_{NH_3} , E; $\nu_{\text{s},\text{PF}(cis)}$, A₁), 723 schw (ν_{PN} , A₁), 561 m (π_{PF_4}), 532 m, 435 m.

$\text{F}_5\text{H}_3\text{NP}$ (143.0) Ber. H 2.11 F 66.43 P 21.66 Gef. H 2.07 F 65.10 P 21.75

¹⁾ J. S. Harman und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. A **1970**, 1138.

²⁾ D. H. Brown, G.-W. Fraser und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. A **1966**, 171.

³⁾ E. L. Muetterties, T. A. Bither, F. W. Farlow und D. D. Coffman, J. Inorg. Nucl. Chem. **16**, 52 (1960).

⁴⁾ C. W. Schultz und R. W. Rudolph, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1898 (1971).

⁵⁾ B. S. Ault, Inorg. Chem. **20**, 2817 (1981).

⁶⁾ S. Johnson, Ph. D. Thesis, Purdue University 1953.

⁷⁾ T. E. Thorpe, Chem. News **32**, 232 (1876); Proc. Roy. Soc. (London) **25**, 122 (1876); Liebigs Ann. Chem. **182**, 201 (1876).

⁸⁾ M. Lustig und H. W. Roesky, Inorg. Chem. **9**, 1289 (1970).

- 9) A. H. Cowley und J. R. Schweiger, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4179 (1973).
 10) G.-V. Röschenthaler, W. Storzer und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, Teil B **35**, 1125 (1980).
 11) G.-V. Röschenthaler, W. Storzer und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **19**, 579 (1982).
 12) W. Meindl und K. Utváry, *Monatsh. Chem.* **110**, 129 (1979).
 13) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50269, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 14) W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1402.
 15) K.-P. John, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1841.
 16) D. W. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **17**, 671 (1964).
 17) Siehe z.B. J. A. Gibson, G.-V. Röschenthaler, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **110**, 1887 (1977).
 18) H. Bode und H. Clossen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **265**, 229 (1951).
 19) K. W. Hansen und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **4**, 1775 (1965).
 20) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 249, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
 21) J. E. Griffith, *Spectrochim. Acta, Part A* **23**, 2145 (1967).
 22) J. Goubeau und H. Mitschelen, *Z. Physik. Chem. N. F.* **14**, 61 (1958).
 23) F. P. Reding und D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.* **19**, 594 (1951).
 24) E. Steger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **309**, 304 (1961).
 25) J. M. Lehn und J. P. Kintzinger in M. Witanowski und G. A. Webb (Herausgl.), *Nitrogen NMR*, S. 79 ff, Plenum Press, London, New York 1973.
 26) Nach $^1J(^{14}N, X) = -0.713 \cdot ^1J(^{15}N, X)$; B. E. Mann in R. K. Harris und B. E. Mann (Herausgl.), *NMR and the Periodic Table*, S. 96 ff., Academic Press, London, New York, San Francisco 1978.
 27) Vergleichswerte für $^2J_{^{14}NF}$ sind 33 Hz bei FCN (*J. Mason* und *W. van Bronswijk*, *Chem. Commun.* **1969**, 35) bzw. 37 Hz für *cis*-N₂F₂ (*J. H. Noggle*, *J. D. Baldeschweiler* und *C. B. Colburn*, *J. Chem. Phys.* **57**, 182 (1962)).
 28) W. Stadelmann, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **385**, 142 (1971).
 29) A. H. Cowley, P. J. Wisian und M. Sanchez, *Inorg. Chem.* **16**, 1451 (1977).
 30) L. Lunazzi und S. Brownstein, *J. Magn. Res.* **1**, 119 (1968).
 31) Basizität in der Gasphase. Siehe hierzu M. M. Kroeger und R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3250 (1981).
 32) K.-P. John und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, Teil B **29**, 730 (1974).
 33) Da der Unterschied zwischen den δ_F -Werten [F(*cis*), F(*trans*)] groß ist gegen $^1J_{PF}$, ist kein AB₄X-Spektrum (siehe R. K. Harris und K. J. Packer, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3077) wie im Falle von Me₃N · PF₅ (siehe Lit. ³²) zu beobachten.
 34) H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **100**, 2142 (1967).
 35) $^1J_{^{15}NP}$ -Werte ändern Vorzeichen und Betrag entsprechend der Hybridisierung an Phosphor: F₃P = ¹⁵N-PF₂ + 93, F₃P = ¹⁵N-PF₂ - 53 und F₃P(¹⁵NH₂)₂ - 81 Hz; siehe J. R. Schweiger, A. H. Cowley, E. A. Cohen, P. A. Kroon und S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7122 (1974), und dort zitierte Literatur.

[74/82]