

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

Werner Storzer^a, Dietmar Schomburg^a, Gerd-Volker Rösenthaller^{*b}
und Reinhard 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

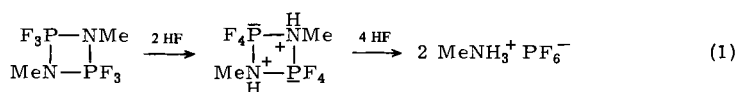
Eingegangen am 15. März 1982

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 $^{14}\text{N}\text{--H}$, $^{14}\text{N}\text{--P-F(cis)}$ 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. $^{14}\text{N}\text{--H}$, $^{14}\text{N}\text{--P-F(cis)}$, and $^{14}\text{N}\text{--P}$ coupling constants are found in the ^1H , ^{19}F , and ^{31}P NMR spectra.

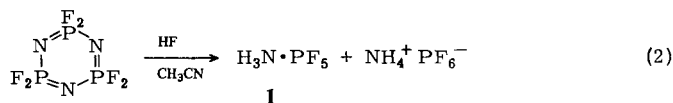
Phosphorpentafluorid bildet als Lewissäure 1:1-Komplexe mit Donormolekülen wie z. B. primären¹⁾, sekundären²⁾, tertiären³⁾ Aminen und Alkylphosphanen⁴⁾. Ein Addukt $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$, wie es bei tiefen Temperaturen für Siliciumtetrafluorid⁵⁾ gefunden wurde, ist bisher nur als erste 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 Diaminotrifluorphosphoran und nicht näher identifizierte Feststoffe⁸⁾. Aminotetrafluorphosphoran⁹⁾ konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. Im Rahmen unserer Untersuchungen an Aminophosphoranen^{10,11)} haben wir die Umsetzung von Phosphorpentafluorid mit Ammoniak wiederholt. Außerdem erschien es aussichtsreich, durch eine Abbaureaktion, wie sie für das Diazadiphosphetidin $[\text{F}_3\text{P}=\text{NMe}]_2$ 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 Diaminotrifluorphosphoran 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 Difluorosphaphazens $(\text{F}_2\text{P}=\text{N})_3$ 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 $\text{N}-\text{P}-\text{F}(\text{cis})$ -Bindungswinkel sind etwas kleiner als 90°C (Mittelwert 88.3°C), die $\text{F}(\text{cis})-\text{P}-\text{F}(\text{trans})$ -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 $\text{N}-\text{P}$ -Bindung die Elektrophilie stärker zu Stickstoff hin verschoben ist als in den $\text{P}-\text{F}$ -Bindungen zu den Fluoratomen.

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

Bindungslängen (Å)			
$\text{F}(2)-\text{P}$	1.589(1)	$\text{F}(3)-\text{P}$	1.600(1)
$\text{F}(4)-\text{P}$	1.599(1)	$\text{F}(1)-\text{P}$	1.581(1)
$\text{F}(5)-\text{P}$	1.592(1)	$\text{N}-\text{P}$	1.842(2)
$\text{H}(1)-\text{N}$	1.00(5)	$\text{H}(2)-\text{N}$	0.75(5)
$\text{H}(3)-\text{N}$	0.84(5)		
Bindungswinkel ($^\circ$)			
$\text{F}(3)-\text{P}-\text{F}(2)$	176.8(1)	$\text{F}(4)-\text{P}-\text{F}(2)$	90.4(1)
$\text{F}(4)-\text{P}-\text{F}(3)$	89.3(1)	$\text{F}(1)-\text{P}-\text{F}(2)$	92.3(1)
$\text{F}(1)-\text{P}-\text{F}(3)$	90.8(1)	$\text{F}(1)-\text{P}-\text{F}(4)$	91.3(1)
$\text{F}(5)-\text{P}-\text{F}(2)$	90.3(1)	$\text{F}(5)-\text{P}-\text{F}(3)$	89.8(1)
$\text{F}(5)-\text{P}-\text{F}(4)$	176.4(1)	$\text{F}(5)-\text{P}-\text{F}(1)$	92.3(1)
$\text{N}-\text{P}-\text{F}(2)$	88.7(1)	$\text{N}-\text{P}-\text{F}(3)$	88.2(1)
$\text{N}-\text{P}-\text{F}(4)$	88.3(1)	$\text{N}-\text{P}-\text{F}(1)$	178.9(1)
$\text{N}-\text{P}-\text{F}(5)$	88.2(1)		

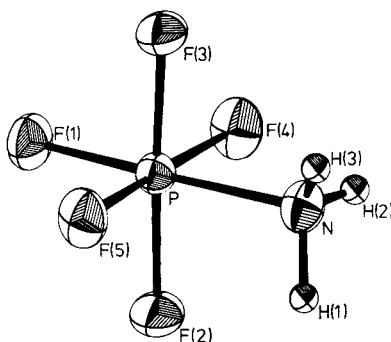
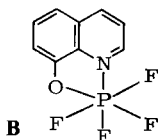
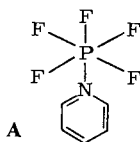


Abb. 1. Molekülstruktur von 1

Die Bindung des Ammoniak-Stickstoffatoms zu Phosphor ist kürzer als bisher in der Literatur beschriebene Bindungslängen des hexakoordinierten Phosphors: P – N in 1 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:

$$\begin{aligned} \text{F}(4) \cdots \text{H}(3') & 2.35 \text{ Å}, \text{N} - \text{H}(3') \cdots \text{F}(4) \quad 151^\circ \\ \text{F}(5) \cdots \text{H}(1'') & 2.18 \text{ Å}, \text{N} - \text{H}(1'') \cdots \text{F}(5) \quad 157^\circ \end{aligned}$$

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 NPF_5 (Symmetrie C_{4v}) bzw. H_3NP (Symmetrie C_{3v}), so sind im ersten Fall wie bei SF_5Cl ²¹⁾ acht IR-aktive Schwingungen möglich [ν_{PN} (A_1), $\nu_{\text{PF}(\text{trans})}$ (A_1), $\nu_{\text{s, P-F(cis)}}$ (A_1), π_{PF_4} (A_1), $\nu_{\text{as, PF(cis)}}$ (E), $\rho_{\text{PF}(\text{trans})}$ (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 $\delta_{\text{as,NH}}$ bzw. $\delta_{\text{s,NH}}$ -Schwingungen; vermutlich bewirken Gittereffekte²²⁾ die Aufspaltung von $\delta_{\text{s,NH}}$. Die P–F-Valenzschwingungen [$\nu_{\text{as,PF(cis)}}$, $\nu_{\text{PF(trans)}}$] treten bei 990 und 845 cm^{-1} auf. Letztere Absorption ist sehr stark und breit und kann ebenfalls mit $\nu_{\text{S,PF(cis)}}$ und ρ_{NH} ²²⁾ zusammenfallen. ν_{PN} wird auch der breiten Bande bei 845 cm^{-1} zugeordnet, für $[\text{H}_3\text{NPO}_3^-]$ findet man 830 cm^{-1} ²⁴⁾.

Verbindung **1** wurde durch ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren (siehe Tab. 2) charakterisiert. Das Protonenspektrum bei 100 bzw. 360 MHz besteht aus drei breiten Signalen gleicher Fläche im Abstand $^1J_{\text{H}_{14}\text{NH}} = 51.2$ Hz. Die mittlere Linie zeigt wegen geringerer Linienbreite Feinstruktur (Dublett von Quintetts mit $^2J_{\text{PH}} = 8.3$ und $^3J_{\text{F(cis)H}} = 4.5$ 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 Abkühlungs-experimente, 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 $^1J_{\text{H}_{14}\text{NH}}$ entspricht einem Wert von 71.5 Hz für $^1J_{\text{H}_{15}\text{NH}}$ ²⁶⁾ und einem s-Charakter der Stickstoffbindungen von 24.8% (nahezu ideale sp^3 -Hybridisierung)²⁶⁾.

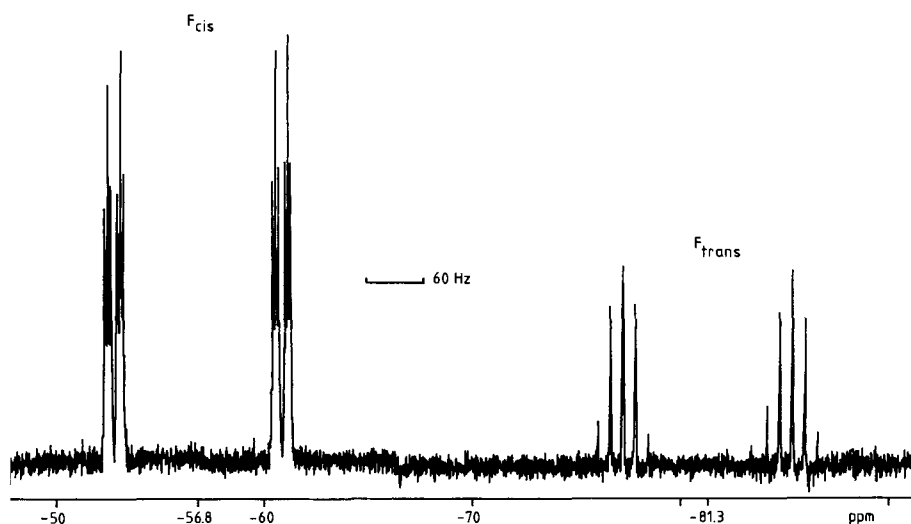
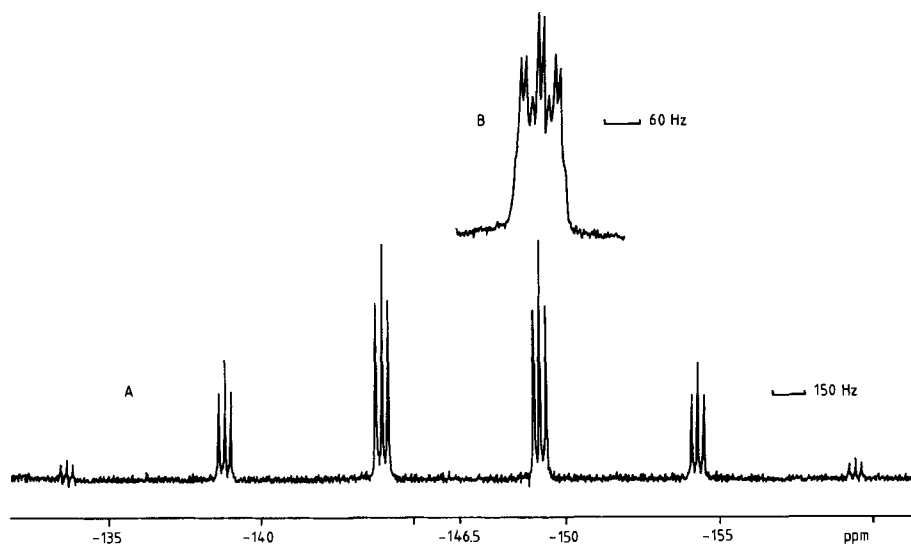
Tab. 2. ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten von **1** (δ in ppm, J in Hz; gesättigte Lösung in CD_3CN)

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

^{a)} Hochfeld von TMS, CCl_3F und 85proz. H_3PO_4 negativ angegeben.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 2) zeigt wegen zweier unterschiedlicher Fluoratome, F(cis) und F(trans), zwei Dubletts, durch $^1J_{\text{PF(cis)}}$ und $^1J_{\text{PF(trans)}}$ charakterisiert, von denen das zu tieferem Feld gelegene (F(cis)) unter $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -Bedingungen zusätzlich durch die F(cis)-F(trans)- und ^{14}N -F(cis)-Kopplungen²⁷⁾ in Dubletts von Triplets aufgespalten ist. Das zu höherem Feld gelegene Dublett (F(trans)) wird durch Wechselwirkung mit vier cis-Fluoratomen in Quintetts aufgespalten. Kopplungen ^{14}N -F(trans) und H-F(trans) werden nicht beobachtet. Auch bei den Anionen CH_3PF_5^- ²⁸⁾ und HPF_5^- ²⁹⁾ sind $^3J_{\text{HF(trans)}}$ bzw. $^2J_{\text{HF(trans)}}$ sowie bei $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{PF}_5$ ⁴⁾ $^1J_{\text{PF(trans)}}$ offensichtlich wegen der Winkelabhängigkeit der Kopplungswerte³⁰⁾ Null.

Bei den δ_{F} - und $^1J_{\text{PF}}$ -Werten der Addukte $\text{Me}_n\text{NH}_{3-n} \cdot \text{PF}_5$ (Tab. 3) wird ein interessanter Trend deutlich: In der Reihe $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ bis $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ 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 protonentkoppelt, 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 $^1J_{\text{PF}(\text{trans})}$ und $^1J_{\text{PF}(\text{cis})}$ nur um 1.5 Hz unterscheiden, wird kein Dublett von Quintetts beobachtet. Durch die Kopplung ^{14}N -P entstehen wie im Falle ^{14}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)

	$^{19}\text{F}(\text{trans})$ $\delta^{\text{a})}$	$^1J_{\text{PF}}$	$^{19}\text{F}(\text{cis})$ $\delta^{\text{a})}$	$^1J_{\text{PF}}$
$\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{PF}_5^{32)}$	-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
$\text{MeNH}_2 \cdot \text{PF}_5^{1)\text{b})}$	-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}N -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, $\beta = 92.30(1)^\circ$, $Z = 4$, $D_x = 2.473$ g · cm⁻³. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Typ STADI 4) im Θ - 2Θ -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 Besetzungsfaktoren 71(3):29(3).) Die Wasserstoffatome wurden mit dem Besetzungsfaktor 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 Zuverlässigkeitsfaktor von $R = 0.026$. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab ein größtes Elektronendichtemaximum von $0.30 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ 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-1,3,5,2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-triazatriphosphorin 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 ($\nu_{\text{as,NH}}$, E), 3190 st ($\nu_{\text{s,NH}}$, A₁), 1613 m ($\delta_{\text{as,NH}}$, E), 1430 st, 1420 st ($\delta_{\text{s,NH}}$, E), 990 sst ($\nu_{\text{as,PF(cis)}}$, E), 845 sst ($\nu_{\text{PF(trans)}}$, A₁; ρ_{NH} , E; $\nu_{\text{s,PF(cis)}}$, A₁), 723 schw (ν_{PN} , A₁), 561 m (π_{PF}), 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. Rösenthaller, W. Storzer und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, Teil B **35**, 1125 (1980).
- 11) G.-V. Rösenthaller, W. Storzer und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **19**, 579 (1982).
- 12) W. Meindl und K. Utvary, *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. Rösenthaller, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **110**, 1887 (1977).
- 18) H. Bode und H. Closen, *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 (Herausg.), *Nitrogen NMR*, S. 79 ff, Plenum Press, London, New York 1973.
- 26) Nach $^1J(^{14}\text{N}, \text{X}) = -0.713 \text{ } ^1J(^{15}\text{N}, \text{X})$; B. E. Mann in R. K. Harris und B. E. Mann (Herausg.), *NMR and the Periodic Table*, S. 96 ff., Academic Press, London, New York, San Francisco 1978.
- 27) Vergleichswerte für $^2J_{\text{N-F}}$ 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 $^1J_{\text{PF}}$, 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) $^1J_{\text{N-P}}$ -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]