

Received: April 23, 1986; accepted: July 23, 1986

SYNTHESE DER MONOFLUORAMMONIUMSALZE $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$, $-\text{SbF}_6^-$,
 $-\text{AsF}_6^-$, $-\text{BF}_4^-$

Rolf MINKWITZ^{*}, Andreas LIEDTKE und Rüdiger NASS

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie,
Postfach 50 05 00, D-4600 Dortmund 50 (B. R. D.)

SUMMARY

The reaction of N-fluoroisopropylcarbamate in anhydrous HF yields the new monofluoroammonium salt $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$. This compound may be used for the synthesis of further monofluoroammonium salts with complex fluoroanions. Mass spectroscopic investigations of volatile monofluoroammonium salts give evidence for the presence of the yet unknown monofluorammine in the gaseous phase.

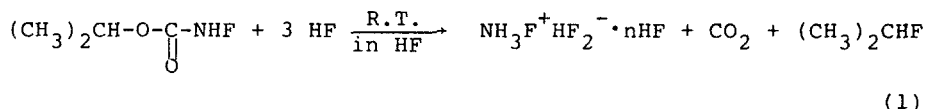
ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Reaktion von N-Fluorisopropylcarbammat mit absolut wasserfreiem Fluorwasserstoff entsteht das neue Monofluorammoniumsalz $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$. Diese Verbindung kann zur Synthese weiterer Monofluorammoniumsalze mit komplexen Fluoroanionen eingesetzt werden. Massenspektroskopische Untersuchungen von sublimierbaren Monofluorammoniumsalzen geben Hinweise für die Existenz des noch unbekanntes Monofluorammins in der Gasphase.

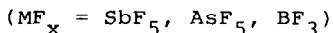
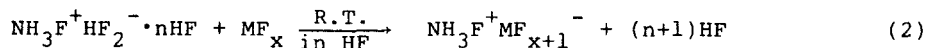
EINLEITUNG

Monofluorammoniumsalze werden bei der Reaktion von N-Fluoralkylcarbamaten mit starken Protonensäuren erhalten [1 - 3]. Während $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HSO}_4^-$ (H_o von $\text{H}_2\text{SO}_4 = -11$) nur in Lösung bekannt ist, können mit der stärker aciden HSO_3CF_3 ($H_o = -13,8$) und HSO_3F ($H_o = -15,0$) bei Zimmertemperatur stabile Salze isoliert werden. Da in der älteren Literatur der Hammett'sche H_o -Wert für reine HF mit $H_o = -11$ angegeben wird, war nicht zu erwarten, daß in diesem System N-Fluoralkylcarbamate zu einem stabilen $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$ reagieren würden.

In einer erst kürzlich publizierten Arbeit von O'DONNELL [4] wird jedoch der H_o -Wert von absolut reinem HF mit $H_o = -15,1$ angegeben, und dieses Ergebnis motivierte uns, die Darstellung eines $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$ gemäß Gl. 1 zu versuchen.

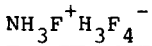


Untersuchungen zum Reaktionsverhalten dieses Hydrogenfluorids zeigen, daß es mit Lewis-Säuren weitere Salze mit komplexen Fluoroanionen (Gl. 2) bildet.



Da die Monofluorammoniumsalze im Hinblick auf die Existenz des unbekanntenen Monofluoramins NH_2F von besonderem Interesse sind [5, 6], wurde das Sublimationsverhalten dieser Salze auch massenspektroskopisch untersucht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION



Wasserfreie HF ist eine sehr starke Protonensäure [4, 7, 8], und sie reagiert mit N-Fluorisopropylcarbamat zu $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$. Die schon unterhalb von -20°C beginnende Decarboxylierung steht in Einklang mit ihrem H_0 -Wert von $-15,1$, und der Ablauf der Reaktion ist mit dem von HSO_3F vergleichbar.

Genauere Vorstellungen über die Zusammensetzung des komplexen Hydrogenfluoridanions ergeben sich aus den Reaktionen der Alkylammoniumfluoride $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}^+\text{F}^-$ ($n = 1 - 3$), einschließlich NH_4^+F^- , mit HF [9, 10]. Kationen, die zur Wasserstoffbrückenbindung mit dem Anion befähigt sind, bilden ein bei R. T. stabiles H_3F_4^- oder HF_2^- , während bei den Alkalimetallfluoriden je nach HF-Konzentration und Temperatur die ganze Palette der möglichen Hydrogenfluoride $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$ ($n = 1 - 4$) entstehen kann [11, 12, 13, 14]. Die hohe Lage der $\nu(\text{NF}) = 1008 \text{ cm}^{-1}$ im NH_3F^+ -Kation deutet darauf hin, daß das F-Atom nicht an einer Wechselwirkung zum Anion hin beteiligt ist. Im FNH_3^+ und CH_3NH_3^+ liegen damit vergleichbare Verhältnisse vor, und wir haben zwischen einem H_3F_4^- und HF_2^- zu unterscheiden. Da $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{H}_3\text{F}_4^-$ im Vakuum oberhalb von R. T. nur sehr wenig HF abspaltet und die Isolierung von $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$ aus HF in einem Temperaturbereich zwischen -78 und -30°C erfolgt, ist das Vorliegen des gleichen Anions zu erwarten und wird auch durch das IR-Spektrum bestätigt.

Für das H_3F_4^- Anion wird im $\text{NH}_3\text{F}^+\text{H}_3\text{F}_4^-$ eine starke Absorption bei 1840 cm^{-1} registriert, die nach Vergleich mit dem Spektrum von festem $\text{NH}_4^+\text{H}_3\text{F}_4^-$ [9] der H_3F -Streckschwingung zuzuordnen ist. Drei weitere schwache Banden bei 1155 , 1115 und 960 cm^{-1} liegen im $\delta(\text{FHF})$ -Bereich. Damit unterscheidet sich die Lage der Schwingungen des H_3F_4^- -Ions deutlich von der des HF_2^- -Ions. Dieses Ion ist durch eine intensive $\nu_{\text{as}}(\text{HF}_2)$ Bande zwischen 1450 und 1350 cm^{-1} und einer schwachen $\delta(\text{FHF})$ Bande zwischen 1280 und 1200 cm^{-1} charakterisiert [15, 16, 17].

Im Raman-Spektrum von $\text{NH}_3\text{F}^+\text{H}_3\text{F}_4^-$ wird nur $\nu(\text{NF})$ als intensive, breite Linie beobachtet, und im IR-Spektrum sind nach Tab. 1 die Frequenzen des Kations lagekonstant gegenüber schon bekannten Salzen dieses Typs und können eindeutig zugeordnet werden. Die bisher nicht zweifelsfreie Lage von $\delta(\text{HNF})$ liegt je nach Anion zwischen 1280 bis 1255 cm^{-1} [3].

TABELLE 1

IR- und Ramanfrequenzen des NH_3F^+ -Kations in verschiedenen Salzen in cm^{-1}

| $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$ | | $\text{NH}_3\text{F}^+\text{SO}_3\text{F}^-$ [3] | | $\text{NH}_3\text{F}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ [3] | | Zuordnung |
|---|---------|--|---------|---|---------|--|
| IR | Ra | IR | Ra | IR | Ra | |
| 3000 vs, br | | 3000 vs, br | | 3000 vs, br | | $\nu_{\text{as}}\text{NH}_3$ (E) |
| 2700 vs, br | | 2735 m | | 2720 vs, br | | $\nu_{\text{s}}\text{NH}_3$ (A_1) |
| 1586 vs, br | | 1587 m, br | | 1585 m, br | | $\delta_{\text{as}}\text{NH}_3$ (E) |
| n. b. | | 1537 m, br | | 1523 m, br | | $\delta_{\text{s}}\text{NH}_3$ (A_1) |
| 1278 m | | 1255 m | | 1262 s | | $\delta_{\text{H}_3}\text{NF}$ (E) |
| 1008 m | 1011 vs | 1012 m | 1012 vs | 1011 m | 1016 vs | $\nu(\text{NF})$ (A_1) |

n. b.: nicht beobachtet

Durch die Reaktion von $\text{NH}_3\text{F}^+\text{H}_3\text{F}_4^-$ mit SbF_5 , AsF_5 und BF_3 lassen sich weitere Monofluorammoniumsalze mit komplexen Fluor-anionen darstellen. Ihre Stabilität nimmt erwartungsgemäß in der Reihe $\text{SbF}_6^- > \text{AsF}_6^- > \text{BF}_4^-$ ab und ist mit der Acidität der Fluoridionenakzeptoren korrelierbar. Allgemein zersetzen sich jedoch diese Salze schon bei deutlich tieferen Temperaturen als die der starken Mineralsäuren, und deshalb wurden auch von ihnen wegen meßtechnischer Schwierigkeiten keine aussagekräftigen IR-Spektren erhalten.

Neben diesen präparativen Aspekten ist das $\text{NH}_3\text{F}^+\text{H}_3\text{F}_4^-$ auch von theoretischem Interesse, da nach einer ab initio Berechnung von KEIL und KUTZELNIGG [18] der Zerfall des hypothetischen NH_3F_2

in $\text{NH}_3\text{F}^+\text{F}^-$ gegenüber den in NH_3 und 2F begünstigt ist, während das homologe Phosphoran PH_3F_2 in Substanz existiert [19].

Massenspektren

Da einige Monofluorammoniumsalze $\text{NH}_3\text{F}^+\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{H}_3\text{F}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_3^-, \text{SO}_3\text{F}^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{ClO}_4^-$) im Hochvakuum sublimierbar sind, ist in der Gasphase ein Zerfall in das bisher unbekannte NH_2F und die korrespondierende Säure zu erwarten. Um diese Annahmen zu überprüfen, wurden die Komponenten bei der Sublimation massenspektroskopisch untersucht.

Bei einer Ionisierungsenergie von 16 eV wird in allen Fällen bei $m/e = 35$ erstmals der Molpeak von NH_2F mit 100 % Intensität für $\text{X}^- = \text{H}_3\text{F}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_3^-, \text{SO}_3\text{F}^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{ClO}_4^-$ neben Fragmenten der Säure HX beobachtet. Alle Verbindungen ergaben einen konstanten Massenstrom von NH_2F und Säure und eignen sich daher für weitere Untersuchungen zur Existenz von NH_2F .

Im 70 eV-Spektrum finden sich keine Hinweise mehr auf NH_2F ; es werden nur Fragmente der Säuren beobachtet.

NMR-Spektren

Die ^{19}F -NMR- und ^1H -NMR-Spektren von $\text{NH}_3\text{F}^+\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{H}_3\text{F}_4^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{BF}_4^-$) werden in wasserfreiem Fluorwasserstoff gemessen und sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Zwischen dem Fluorwasserstoff und dem NH_3F^+ -Kation auftretende Protonenaustauschprozesse können beim Arsenat und Antimonat durch Zugabe geringer Mengen AsF_5 bzw. SbF_5 unterdrückt werden [20, 21]. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der neuen Verbindungen stimmen mit den Werten der bekannten Monofluorammoniumsalze überein. Neben dem Dublett des NH_3F^+ -Kations wird im ^1H -NMR-Spektrum noch das Singulett des Fluorwasserstoffs bei +8,8 ppm beobachtet.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{NH}_3\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ zeigt nur ein Singulett bei -178 ppm, das auf einen rasch ablaufenden Fluoridionenaustausch zwischen HF , AsF_5 und AsF_6^- zurückzuführen ist

[20, 21]. Eine Probe von $\text{NH}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ in nicht angesäuertem HF ermöglicht die Beobachtung des SbF_6^- -Signals bei -130 ppm. Das BF_4^- -Signal des $\text{NH}_3\text{F}^+\text{BF}_4^-$ wird bei -140 ppm gemessen.

TABELLE 2

^1H - und ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen $\text{NH}_3\text{F}^+\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{H}_3\text{F}_4^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{SO}_3\text{F}^-$ [3])

| | $\text{NH}_3\text{F}^+\text{H}_3\text{F}_4^-$ | $\text{NH}_3\text{F}^+\text{BF}_4^-$ | $\text{NH}_3\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ | $\text{NH}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ | $\text{NH}_3\text{F}^+\text{SO}_3\text{F}^-$ [3] |
|-------------------------|---|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| $\delta(\text{d})$ | + 10,5 | + 10,3 | + 10,4 | + 10,4 | + 10,4 |
| $\varnothing(\text{q})$ | -112,0 | -111,5 | -113,5 | -112,8 | -113,1 |
| J_{HF} | 44,0 | 44,8 | 44,7 | 44,3 | 44,4 |

δ : ^1H -NMR, d: Dublett gegen TMS extern

\varnothing : ^{19}F -NMR, q: Quartett gegen CFCl_3 extern

J: Kopplungskonstante in Hz

- entspricht Hochfeldverschiebung

EXPERIMENTELLES

N-Fluorisopropylcarbamate [3, 22] und AsF_5 [23] werden nach bekannten Verfahren dargestellt. SbF_5 (Matheson) wird durch Destillation bei Normaldruck gereinigt und in einem Teflon-Hahn-Gefäß aufbewahrt. BF_3 (Bayer AG) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt. Wasserfreie HF wird nach [20] erhalten. Die Handhabung aller Verbindungen erfolgt in einer Edelstahlhochvakuumapparatur oder einer Glasapparatur mit Teflon-Hähnen und fettfreien Schlifffellen. Alle Teile der Edelstahlapparatur, die mit HF in Berührung kommen, werden zunächst mit ClF_3 passiviert und anschließend sorgfältig mit trockener HF gespült. Als Reaktionsgefäße werden 10 mm KEL-F-Rohre mit Hoke-Edelstahlventilen benutzt.

Das IR-Spektrum wurde mit dem Gerät 580 B der Firma Perkin-Elmer aufgenommen, das Raman-Spektrum mit dem Gerät T 800 der

Firma Coderg und einem Ar^+ -Laser, $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, von Spectra Physics. Zur Aufnahme des IR-Spektrums wurde das Salz $\text{NH}_3\text{F}^+\text{H}_3\text{F}_4^-$ bei $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum auf das 15 K kalte CsI-Fenster eines Helium-Verdampfer-Kryostaten sublimiert. Das Raman-Spektrum wurde analog mit einem speziellen Probenträger bei 77 K aufgenommen.

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden an einem R 32 der Firma Varian bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ von verdünnten Proben in 4 mm FEP-Röhrchen registriert. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte am CH 5 der Firma Finnigan.

Darstellung von $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$

0,5 g (4 mmol) N-Fluorisopropylcarbamat und 2,5 ml (125 mmol) wasserfreie HF werden bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ nacheinander in ein 10 mm KEL-F-Rohr kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf R. T. erwärmt und durch Rühren homogenisiert. Aufsteigende Gasblasen zeigen die einsetzende Decarboxylierung an. Ist keine Gasentwicklung mehr zu beobachten, wird auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und HF sowie entstandenes CO_2 und 2-Fluorpropan im Hochvakuum abgepumpt. Wenn ein feuchter, farbloser Feststoff entstanden ist, wird die Temperatur auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht und der obere Teil des KEL-F-Rohres mit einer gekühlten Manschette auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Hierdurch wird verhindert, daß größere Mengen $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$ abgepumpt werden.

$\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$ wird als farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff erhalten, der sich bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb einiger Stunden in NH_4^+F^- , HF und N_2 zersetzt. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 80 % bezogen auf eingesetztes N-Fluorisopropylcarbamat.

Darstellung von $\text{NH}_3\text{F}^+\text{AsF}_6^-$

230 mg (2 mmol) $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$ und 3 ml HF werden bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ nacheinander in eine KEL-F-U-Falle kondensiert. Es wird auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei sich $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$ in HF löst. Anschliessend werden bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 340 mg (2 mmol) AsF_5 hinzukondensiert. Dann wird langsam auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei die Reaktion sogleich einsetzt und $\text{NH}_3\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ ausfällt. Zur Vervollständigung der Reak-

tion wird bei dieser Temperatur noch 15 min gerührt. Die HF wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgepumpt, und es werden 450 mg (2 mmol) $\text{NH}_3\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ erhalten. $\text{NH}_3\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ ist ein farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, der sich oberhalb $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt.

Darstellung von $\text{NH}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$

Die Darstellung erfolgt wie oben beschrieben. Es werden 230 mg (2 mmol) $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$ in 4 ml HF mit 410 mg (1,9 mmol) SbF_5 umgesetzt und 510 mg (1,9 mmol) $\text{NH}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ erhalten. $\text{NH}_3\text{F}^+\text{SbF}_6^-$ ist ein farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, der sich oberhalb $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ rasch zersetzt.

Darstellung von $\text{NH}_3\text{F}^+\text{BF}_4^-$

Die Darstellung erfolgt wie beim $\text{NH}_3\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ beschrieben. Es werden 345 mg (3 mmol) $\text{NH}_3\text{F}^+\text{HF}_2^- \cdot n\text{HF}$ in 3 ml HF mit einem Überschuß BF_3 (10 mmol) umgesetzt und 332 mg (2,8 mmol) $\text{NH}_3\text{F}^+\text{BF}_4^-$ erhalten. $\text{NH}_3\text{F}^+\text{BF}_4^-$ ist ein farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, der sich oberhalb $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt.

DANK

Wir danken der Bayer AG, Leverkusen, und der Kali Chemie AG, Hannover, für Chemikalienspenden, und Herrn Prof. Dr. D. Naumann von der Universität Dortmund für die Möglichkeit, Direktfluorierungen durchzuführen.

LITERATUR

- 1 V. Grakauskas, A. H. Remanick und K. Baum, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 3839
- 2 V. Grakauskas, J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 3034
- 3 R. Minkwitz und R. Naß, Z. Naturforsch., 37b (1982) 1558
- 4 T. A. O'Donnell, J. Fluorine Chem., 25 (1984) 75
- 5 R. T. V. Kung und R. Roberts, J. Phys. Chem., 78 (1974) 1433

- 6 I. J. Solomon und J. N. Keith, US-NTIS Ad. Rep. 775 942, 6GA
- 7 R. J. Gillespie und T. E. Peel, Adv. Phys. Org. Chem., 9 (1971) 1
- 8 Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Fluorine Supplement Vol. 3, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982
- 9 I. Gennick, K. M. Harmon und M. M. Potvin, Inorg. Chem., 16 (1977) 2033
- 10 D. Mootz und W. Poll, Z. Naturforsch., 39b (1984) 290
- 11 J. S. Morrison und A. W. Jache, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 1821
- 12 G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 56 (1934) 1431
- 13 K. M. Harmon und I. Gennick, J. Mol. Struct., 38 (1977) 97
- 14 R. V. Winsor und G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 1500
- 15 A. Azman und A. Ocvisk, Spectrochim. Acta, 23A (1967) 1597
- 16 J. J. Rush, L. W. Schroeder und A. J. Melveger, Chem. Phys. Lett., 6 (1970) 533
- 17 P. Dawson, M. M. Hargreave und G. R. Wilkinson, Spectrochim. Acta, 31A (1975) 1055
- 18 F. Keil und W. Kutzelnigg, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 3623
- 19 F. Seel und K. Velleman, Z. Anorg. Allg. Chem., 385 (1971) 123
- 20 K. O. Christe, C. J. Schack und R. D. Wilson, Inorg. Chem., 14 (1975) 2224
- 21 K. O. Christe, Inorg. Chem., 14 (1975) 2822
- 22 V. Grakauskas und K. Baum, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 1679
- 23 G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 1, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1975