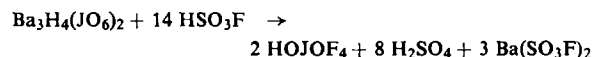


Nachweis von Tetrafluoro-orthoperjodsäure — Joddioxidtrifluorid

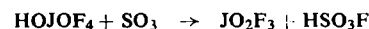
Von A. Engelbrecht und P. Peterfy^[*]

Setzt man — analog zur Darstellung von Pentafluoro-orthotellursäure aus einem Orthotellurat und Fluorsulfonsäure^[1,2] — $\text{Ba}_3\text{H}_4(\text{JO}_6)_2$ ^[3] mit HSO_3F im 20-fachen Überschuß um, so kann aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation bei vermindertem Druck eine Fraktion erhalten werden, die Tetrafluoro-orthoperjodsäure, HOJO_4 , und HSO_3F im Verhältnis 2:1 enthält.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt an, daß in diesem Gemisch bei 20°C sowohl die *cis*-(C_{2v}) als auch die *trans*-Form (D_{4h}) des pseudooktaedrischen Ions $[\text{JO}_4\text{F}_4]^-$ im ungefähren Verhältnis 3:1 vorliegen: Man beobachtet die für das Ion mit C_{2v} -Symmetrie geforderten zwei Triplets (mit geringer Intensitätsstörung 2. Ordnung) sowie ein dem bei höherer Feldstärke liegenden Triplet überlagertes Singulett, welches wir dem Isomeren mit D_{4h} -Symmetrie zuordnen. Es ist uns noch nicht gelungen, die überschüssige Fluorsulfonsäure von den beiden Isomeren und diese voneinander zu trennen.

Bei Zugabe von SO_3 (60-proz. Oleum) färbt sich das Gemisch gelb, und im Vakuum sublimiert daraus eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung JO_2F_3 (Mol.-Gew., massenspektrometrisch 216), $\text{Fp} = 41 \pm 0.5^\circ\text{C}$.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum des geschmolzenen JO_2F_3 zeigt zwei Dublett-Triplett-Systeme (AB_2 -Spinsysteme) im Verhältnis $\approx 3:1$. Dies deutet (bei Annahme einer trigonal-bipyramidalen Grundstruktur des JO_2F_3) ebenfalls auf die Anwesenheit von zwei Isomeren (C_{2v} und C_3) hin. Die Unterscheidung, welche Dublett-Triplett-Kombination zu welchem Isomeren gehört, wird aufgrund von Untersuchungen an Alkyl- und Aryl-Fluorophosphoranen^[4] möglich, wobei die Signale der axialen F-Atome immer bei wesentlich niedrigerer Feldstärke erscheinen als die der äquatorialen F-Atome; dieselbe Begründung wird bei Isomeren von SF_4 -Derivaten angeführt^[5]. Die relative Lage der Multipletts entspricht auch der Regel, daß die axialen Positionen durch die elektronegativen Liganden besetzt werden. Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmen die chemischen Verschiebungen der jeweiligen axialen sowie äquatorialen Fluoratome gut überein, auch für die beiden Isomeren von HOJO_4 ; alle diese Resonanzlinien liegen zwischen denen von JF_7 ^[6] und JF_5 ^[7] und sehr nahe den Resonanzlinien des OJF_5 ^[6].

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten (56.4 MHz).

		Symm.	Typ	$\delta^{19}\text{F}$ (ppm) [a]		J_{FF} (Hz)
				axial	äquatorial	
JF_5 [b]	rein	C_{4v}	AB_4	-138.4	-89.8	85
JF_7 [b]	rein	—	—	—	-251	—
JO_2F_3 [b]	2:1 in JF_5	C_{4v}	AB_4	-189	-153	280
JO_2F_3	rein	C_{2v}	AB_2	-184	-146	180
JO_2F_3	rein	C_3	AB_2	-165	-147	210
HOJO_4	1:2 in HSO_3F	D_{2h}	A_4	—	-146	—
HOJO_4	3:2 in HSO_3F	C_{4v}	A_2B_2	-167	-145	221

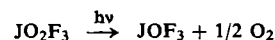
[a] Externer Standard CF_3COOH .

[b] Gemessen gegen SiF_4 , intern (SiF_4 : 83.8 ppm gegen CF_3COOH) [6].

Arbeitsvorschrift:

86 g $\text{Ba}_3\text{H}_4(\text{JO}_6)_2$ werden unter Eiskühlung langsam mit 200 g HSO_3F vereinigt und daraus 30 g HOJO_4 im Gemisch mit HSO_3F abdestilliert ($K_p = 46^\circ\text{C}/\approx 1$ Torr; Ausbeute 64%). Zur Umwandlung in JO_2F_3 wird in kleinen Portionen 60-proz. Oleum zugegeben und das jeweils gebildete JO_2F_3 sofort bei $30^\circ\text{C}/\approx 1$ Torr absublimiert. Ausbeute an JO_2F_3 etwa 24 g (80%).

JO_2F_3 entflammt bei Berührung brennbare organische Substanzen, wird von Wasser nur langsam benetzt und zu HF und H_2SO_6 hydrolysiert. Im direkten Sonnenlicht zersetzt es sich unter Abspaltung von Sauerstoff, teilweise als Ozon.



Eingegangen am 14. Juli 1969 [Z 60]

[*] Prof. Dr. A. Engelbrecht und P. Peterfy [**]
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)

[**] Wir danken Herrn Dr. J. Müller, München, für massenspektrometrische sowie Dr. W. Greiner, München, und Dr. J. Schantl, Innsbruck, für NMR-spektroskopische Messungen.

[1] A. Engelbrecht u. F. Sladky, *Mh. Chem.* 96, 159 (1965).

[2] A. Engelbrecht, W. Loreck u. W. Nehoda, *Z. anorg. allg. Chem.* 360, 88 (1968).

[3] H. H. Willard, *Inorg. Syntheses* 1, 171 (1939).

[4] E. L. Muetterties, W. Mahler u. R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 2, 613 (1963).

[5] E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer u. R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 3, 1298 (1964).

[6] N. Bartlett, S. Beaton, L. W. Reeves u. E. J. Wells, *Canad. J. Chem.* 42, 2531 (1964).

[7] E. L. Muetterties u. W. D. Phillips, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 1084 (1959).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neue Untersuchungen über psychotrope Stoffe

Von J. Th. Hackmann^[*]

Wie wichtig Umgebung und Erziehung für das Individuum sind, ist wohl bekannt. Viel schwieriger zu studieren und deshalb weniger bekannt ist der Einfluß von Neurohormonen, deren Bedeutung durch das Studium der psychotropen Stoffe wesentlich besser verständlich wurde. Es hat sich gezeigt, daß psychotrope Stoffe oftmals chemische Abarten von Neurohormonen sind, z. B. Psilocin. In mehreren Fällen, z. B. beim Wirkstoff von Haschisch (Cannabidiol), kennt man die entsprechenden Neurohormone noch nicht.

Auf die Bedeutung des Indolkerns in psychotropen Stoffen ist wiederholt hingewiesen worden. Den psychotropen Stoff-

fen mit *N*-Methylpiperidinring — z. B. Skopolamin und Piperidylglykolaten — sollte mehr Aufmerksamkeit zugewendet werden, denn gerade bei ihnen steht die scheinbare Realität der Halluzinationen stark im Vordergrund. Die Erscheinungen des Rausches kommen einigen Formen von Wahnsinn nahe. Ohne Zweifel werden diese durch biochemische Störungen im Gehirn (Transmethylierungen) hervorgerufen.

Beeinflußbar durch chemische Stoffe sind Instinkte, aber auch Empfindungen, deren Sitz sich im Hypothalamus befindet. Es ist von großer Bedeutung, die Stoffe zu kennen, welche bei elektrischer Reizung einer ausgewählten Region im Gehirn die Empfindungen auslösen. Derartige Effekte lassen sich bei allen Vertebraten erzielen; Voraussetzung ist nur, daß jeweils äquivalente Regionen im Gehirn elektrisch gereizt werden. Es sind mehrere Pflanzen bekannt, deren