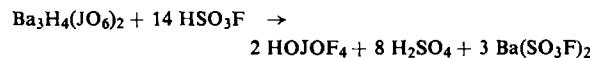


## Nachweis von Tetrafluoro-orthoperjodsäure — Joddioxidtrifluorid

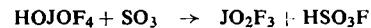
Von A. Engelbrecht und P. Peterfy [\*]

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



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

Bei Zugabe von  $\text{SO}_3$  (60-proz. Oleum) färbt sich das Gemisch gelb, und im Vakuum sublimiert daraus eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung  $\text{JO}_2\text{F}_3$  (Mol.-Gew., massenspektrometrisch 216),  $\text{Fp} = 41 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .



Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des geschmolzenen  $\text{JO}_2\text{F}_3$  zeigt zwei Dublett-Triplett-Systeme ( $\text{AB}_2$ -Spinsysteme) im Verhältnis  $\approx 3:1$ . Dies deutet (bei Annahme einer trigonal-bipyramidalen Grundstruktur des  $\text{JO}_2\text{F}_3$ ) ebenfalls auf die Anwesenheit von zwei Isomeren ( $\text{C}_{2v}$  und  $\text{C}_s$ ) hin. Die Unterscheidung, welche Dublett-Triplett-Kombination zu welchem Isomeren gehört, wird aufgrund von Untersuchungen an Alkyl- und Aryl-Fluorphosphoranen<sup>[4]</sup> 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  $\text{SF}_4$ -Derivaten angeführt<sup>[5]</sup>. Die relative Lage der Multipletts entspricht auch der Regel, daß die axialen Positionen durch die elektronegativsten 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  $\text{HOJOF}_4$ ; alle diese Resonanzlinien liegen zwischen denen von  $\text{JF}_7$ <sup>[6]</sup> und  $\text{JF}_5$ <sup>[7]</sup> und sehr nahe den Resonanzlinien des  $\text{OJF}_5$ <sup>[6]</sup>.

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten (56.4 MHz).

		Symm.	Typ	$^{19}\text{F}$ (ppm) [a]		$J_{\text{FF}}$ (Hz)
				axial	äqua-torial	
$\text{JF}_5$ [b]	rein	$\text{C}_{4v}$	$\text{AB}_4$	-138.4	- 89.8	85
$\text{JF}_7$ [b]	rein	—	—	—	-251	—
$\text{JOF}_5$ [b]	2:1 in $\text{JF}_5$	$\text{C}_{4v}$	$\text{AB}_4$	-189	-153	280
$\text{JO}_2\text{F}_3$	rein	$\text{C}_{2v}$	$\text{AB}_2$	-184	-146	180
$\text{JO}_2\text{F}_3$	rein	$\text{C}_s$	$\text{AB}_2$	-165	-147	210
$\text{HOJOF}_4$	1:2 in $\text{HSO}_3\text{F}$	$\text{D}_{2h}$	$\text{A}_4$	—	-146	—
$\text{HOJOF}_4$	3:2 in $\text{HSO}_3\text{F}$	$\text{C}_{4v}$	$\text{A}_2\text{B}_2$	-167	-145	221

[a] Externer Standard  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

[b] Gemessen gegen  $\text{SiF}_4$ , intern ( $\text{SiF}_4$ : 83.8 ppm gegen  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) [6].

### Arbeitsvorschrift:

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

$\text{JO}_2\text{F}_3$  entflammt bei Berührung brennbare organische Substanzen, wird von Wasser nur langsam benetzt und zu HF und  $\text{H}_5\text{JO}_6$  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. Gretner, 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. Muettterties, W. Mahler u. R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613 (1963).

- [5] E. L. Muettterties, 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. Muettterties 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 wohlbekannt. 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 Stof-

fen mit *N*-Methylpiperidinring — z. B. Skopolamin und Piperyldiglykolaten — 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