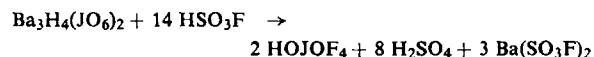


Nachweis von Tetrafluoro-orthoperjodsäure — Joddioxidtrifluorid

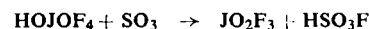
Von A. Engelbrecht und P. Peterfy^[*]

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, HOJOF_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 $[\text{OJOF}_4]^-$ 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 Triplett 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-Fluorphosphoranen^[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 elektronegativeren 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 HOJOF_4 ; alle diese Resonanzlinien liegen zwischen denen von JF_7 ^[6] und JF_5 ^[7] und sehr nahe den Resonanzlinien des OJF_5 ^[6].

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 Stoffen

		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	—
JOF_3 [b]	2:1 in JF_3	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
HOJOF_4	1:2 in HSO_3F	D_{2h}	A_4	—	-146	—
HOJOF_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 HOJOF_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_5JO_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. 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).

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

Extrakte interessante Wirkungen verursachen. Dem Organiker wird empfohlen, die Inhaltsstoffe von *Solanum gayanum*, *Myrothamnus moschatus*, *Cineraria aspera*, *Latua venenosa*, *Hydnocarpus venenata* usw. zu untersuchen.

Es ist merkwürdig, daß nach dem Erfolg von *Rauwolfia serpentina* der Arzneischatz der indischen Volksmedizin nicht genauer studiert worden ist, verfügt er doch u.a. über Produkte, von denen behauptet wird, daß sie das Gedächtnis fördern und die deshalb bei geistig behinderten Kindern verwendet werden. Die Prüfung einiger dieser Produkte bei Ratten hat gezeigt, daß in diesen Behauptungen tatsächlich Wahrheit steckt. Hier liegt ein breites und bedeutendes Arbeitsgebiet.

[GDCh-Ortsverband Aachen, am 24. Juni 1969] [VB 210]

[*] Prof. Dr. J. Th. Hackmann
Technische Hochschule Twente,
Abt. Chemische Technologie
Enschede (Niederlande), Postfach 217

Organometall-Sandwich-Komplexe von f-Elementen

Von A. Streitwieser jr. [*]

Im Ferrocen ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Fe wird die wesentliche Bindung auf die Überlappung des höchsten besetzten MOs der beiden parallelen Cyclopentadienylringe mit einem unbesetzten Orbital des Zentralatoms zurückgeführt. Es sind zwei von diesen entarteten Orbitalen vorhanden; in jedem teilt eine senkrechte Knotenebene die Wellenfunktion in vier Teile, deren Symmetrie ein Überlappen mit den entsprechenden d_{xz} - und d_{yz} -Atomorbitalen des Eisens erlaubt.

Wird diese Vorstellung auf das nächsthöhere Homologe — Ringe mit zehn π -Elektronen — angewendet, so haben die höchsten besetzten MOs zwei orthogonale senkrechte Knotenebenen, die ein achtlappiges f_{xyz} - oder $f_{z(x^2-y^2)}$ -Orbital des zentralen Metallatoms für ein befriedigendes symmetrie-

erlaubtes Überlappen erfordern. Solche zugänglichen f-Atomorbitale sollten bei den Lanthanoiden und besonders bei den Actinoiden, z. B. beim Uran, zu finden sein. Um dieses Konzept zu prüfen, ist das Cyclooctatetraen-dianion ein geeignetes cyclisches 10 π -Elektronensystem. Fischer hat schon früher [1] die Möglichkeit diskutiert, daß der Sandwich-Komplex $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ wegen der Beteiligung der f-Orbitale stabil sein könnte.

Die Reaktion des Cyclooctatetraen-dianions mit UCl_4 in THF erzeugt blaugrüne Kristalle, die gegen Wasser und wäßrige Säure oder Lauge stabil sind. Das Reaktionsprodukt kann sublimiert und aus Benzol oder Toluol umkristallisiert werden. Es ist pyrophor; eine kontrollierte Luftoxidation liefert Uranoxide und Cyclooctatetraen. Das Massenspektrum zeigt als Molekülion $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^+$; das Fragmentierungsverhalten deutet auf eine ferrocen-ähnliche Sandwich-Struktur hin. Die Röntgenstrukturanalyse [2] bestätigt diese Struktur mit planaren achthgliedrigen Ringen in D_{8h} -Konfiguration.

Eine Übersicht über die mögliche Elektronenverteilung zeigt, daß alle infrage kommenden Molekülorbitale der beiden Ringe mit π -Elektronen eine Symmetrie haben, die ein Überlappen mit geeigneten Atomorbitalen des Urans ermöglicht. Die relative Stabilität des Komplexes gegen Hydrolyse — verglichen mit ähnlichen Sandwich-Komplexen des Cyclooctatetraen-dianions mit einigen Übergangsmetallen, die von Breil und Wilke [3] dargestellt wurden — legt es nahe, die stärkere Bindung in der Uranverbindung durch Einbeziehung der f-Orbitale zu erklären.

[GDCh-Ortsverband Darmstadt,
am 30. Juni 1969]

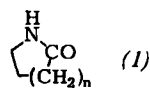
[VB 208]

[*] Prof. Dr. A. Streitwieser jr.
Department of Chemistry
University of California
Berkeley, Calif. 94720 (USA)

- [1] R. D. Fischer, *Theoret. chim. Acta* 1, 418 (1963).
[2] A. Zalkin u. K. N. Raymond, noch unveröffentlicht.
[3] H. Breil u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 78, 942 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 898 (1966).

RUNDSCHAU

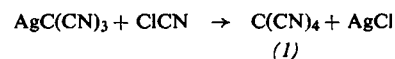
Das Assoziationsgleichgewicht der Lactame (1) in Tetrachlorkohlenstoff untersuchten C. Y. S. Chen und C. A. Swenson durch Messung der Extinktionen der N—H-Valenzschwingungen im Bereich 3000—3500 cm^{-1} . Die bezüglich der Peptidbindung *cis*-konfigurierten Lactame (1), $n = 1-4$, bilden sämtlich cyclische Dimere. Für die Dissoziationsenthalpien der Dimeren wurde



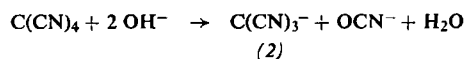
n	1	2	3	4
ΔH	6.37	5.90	5.52	6.33
(kcal/mol)				

gefunden. Die höheren Enthalpien für (1), $n = 1$ und 4, werden durch geringere bzw. höhere Polarität der Carbonylbindung als bei (1), $n = 2$ und 3, erklärt, wie sie auch aus der Lage der CO-Valenzschwingungen hervorgeht. Beides führt zu einem größeren Energiegewinn bei der Dimerisierung. Das Lactam (1), $n = 5$, kommt sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Form vor; die vorwiegende assoziierte Form ist ebenfalls das cyclische Dimer der *cis*-Form mit einer Dissoziationsenthalpie von etwa 6 kcal/mol. / *J. phys. Chem.* 73, 1363 (1969) / —Hz. [Rd 79]

Tetracyanmethan (1) synthetisierte erstmals E. Mayer durch Umsetzung von Tricyanmethylsilber mit Chlorcyan im Bombenrohr bei 100 °C:



Das kristalline (1) löst sich gut in aprotischen Lösungsmitteln, sublimiert bei 60 °C und zersetzt sich ab 160 °C. Wie das IR-Spektrum zeigt, hat (1) vier gleichwertige CN-Gruppen (Punktgruppe T_d). Bei alkalischer Hydrolyse reagiert (1) wie ClCN, das eine positivere CN-Gruppe enthält, unter Bildung von Tricyanmethyl-Anion (2) und Cyanat:



Bei der sauren Hydrolyse entsteht ebenfalls (2) als Hauptprodukt. (1) liefert mit LiCl in Acetonitril quantitativ Tricyanmethyl-Li und ClCN und dürfte sich wie ClCN als Cyanierungsmittel eignen. / *Mh. Chem.* 100, 462 (1969) / —Ma. [Rd 72]

Die photochemische Umwandlung ungesättigter 1,2-Diketone in cyclische Verbindungen untersuchten R. Bishop und N. K. Hamer. Bei der Photolyse β,γ - und γ,δ -ungesättigter acyclischer 1,2-Diketone in Pentan-Lösung unter N_2 mit $\lambda > 380$ nm entstanden 5-Oxabicyclo[2.1.1]hexan-2-one, wobei zu-