

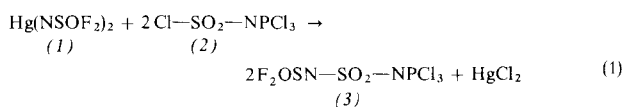
- [44] H. H. G. Jellinek u. K. Juznic, *Phys. Status Solidi A* 2, 837 (1970); H. H. G. Jellinek u. A. K. Chatterjee, *ibid.* A4, 173 (1971).
- [45] J. F. Laurent u. J. Bénard, *C. R. Acad. Sci.* 241, 1204 (1955); *J. Phys. Chem. Solids* 7, 218 (1958).
- [46] G. H. Frischat, *Z. Angew. Phys.* 22, 281 (1967); *Ber. Deut. Keram. Ges.* 44, 232 (1967).
- [47] G. H. Frischat, *Ber. Deut. Keram. Ges.* 48, 441 (1971).
- [48] I. Zaplatynsky, *J. Appl. Phys.* 35, 1358 (1964).
- [49] B. J. Wiensch u. T. Vasilos, *J. Amer. Ceram. Soc.* 47, 63 (1964).
- [50] B. J. Wiensch u. T. Vasilos, *J. Amer. Ceram. Soc.* 49, 433 (1966).
- [51] A. E. Paladino, L. G. Rubin u. J. S. Waugh, *J. Phys. Chem. Solids* 26, 391 (1965).
- [52] W. H. Rhodes u. W. D. Kingery, *J. Amer. Ceram. Soc.* 49, 521 (1966).
- [53] R. T. P. Whipple, *Phil. Mag.* 45, 1225 (1954).
- [54] T. Suzuoka, *J. Phys. Soc. Jap.* 19, 839 (1964).
- [55] H. S. Levine u. C. J. MacCallum, *J. Appl. Phys.* 31, 595 (1960).
- [56] A. D. LeClaire, *Brit. J. Appl. Phys.* 14, 351 (1963).
- [57] J. Cabane, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* 59, 1123, 1135 (1962).
- [58] A. Hässner u. G. Voigt, *Z. Metallk.* 59, 559 (1968).
- [59] C. M. Libanti u. F. Dymont, *Acta Met.* 11, 1263 (1963).
- [60] M. Aucouturier, O. Pinheiro Ribeiro de Castro u. P. Lacombe, *Acta Met.* 13, 125 (1965).
- [61] G. H. Frischat, *Naturwissenschaften* 53, 610 (1966).
- [62] E. W. Hart, *Acta Met.* 5, 597 (1957).
- [63] A. Hässner, *Phys. Status Solidi* 11, K15 (1965); *Neue Hütte* 12, 161 (1967).
- [64] A. Hässner, L. Ehrhardt, G. Engelmann u. B. Epler, *Neue Hütte* 12, 286 (1967).
- [65] T. S. Lundy u. J. I. Federer, *Trans. AIME* 224, 1285 (1962).
- [66] R. N. Ghostagore, *Phys. Rev.* 155, 603 (1967).
- [67] P. G. Shewmon in: *Fundamental Phenomena in the Materials Sciences. Vol. 3. Surface Phenomena.* Plenum Press, New York 1966, S. 111ff.
- [68] C. E. Birchenall u. J. M. Williams in [67], S. 133ff.
- [69] G. Neumann u. J. M. Neumann: *Surface Self-Diffusion of Metals.* Diffusion Information Center, Solothurn 1972.
- [70] G. H. Frischat, *Glastech. Ber.* 44, 93 (1971).
- [71] G. H. Frischat in: *Amorphous Materials.* Wiley-Interscience, London 1972, S. 235ff.
- [72] G. H. Frischat, *J. Amer. Ceram. Soc.* 51, 528 (1968).
- [73] A. D. Smigelkas u. E. O. Kirkendall, *Trans. AIME* 171, 130 (1947).
- [74] H. Wever, *Angew. Chem.* 75, 309 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 288 (1963).
- [75] R. H. Doremus, *J. Phys. Chem.* 68, 2212 (1964).
- [76] G. H. Frischat, *J. Mater. Sci.* 6, 1229 (1971).
- [77] G. H. Frischat u. U. Eichhorn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [78] F. M. Ernsberger, *Glass Ind.* 47, 422, 481, 542 (1966).
- [79] H. Schröder u. G. Gliemeroth, *Naturwissenschaften* 57, 533 (1970).
- [80] L. S. Darken, *Trans. AIME* 185, 435 (1959).
- [81] A. K. Varshneya u. A. R. Cooper, *J. Amer. Ceram. Soc.* 55, 312 (1972).
- [82] J. Nölting, *Angew. Chem.* 82, 498 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 489 (1970).
- [83] J. Bardeen u. C. Herring in: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals.* Wiley, New York 1952, S. 261ff.
- [84] L. W. Barr u. A. D. LeClaire, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1, 109 (1964).
- [85] K. Compaan u. Y. Haven, *Trans. Faraday Soc.* 52, 786 (1956); 54, 1498 (1958).
- [86] R. J. Friauf, *Phys. Rev.* 105, 843 (1957).
- [87] A. S. Miller u. R. J. Maurer, *J. Phys. Chem. Solids* 4, 196 (1958).
- [88] R. Steiger, *Chimia* 18, 306 (1964).
- [89] M. D. Weber u. R. J. Friauf, *J. Phys. Chem. Solids* 30, 407 (1969).
- [90] J. P. Gracey u. R. J. Friauf, *J. Phys. Chem. Solids* 30, 421 (1969).
- [91] Y. Haven u. B. Verkerk, *Phys. Chem. Glasses* 6, 38 (1965).
- [92] N. L. Peterson, L. W. Barr u. A. D. LeClaire, zitiert in [93].
- [93] L. W. Barr, J. N. Mundy u. A. H. Rowe in: *Amorphous Materials.* Wiley-Interscience, London 1972, S. 243ff.
- [94] B. A. Thompson u. R. L. Strong, *J. Phys. Chem.* 67, 594 (1963).
- [95] C. Zener in: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals.* John Wiley, New York 1952, S. 289ff.
- [96] L. W. Barr, J. A. Morrison u. P. A. Schroeder, *J. Appl. Phys.* 36, 624 (1965).
- [97] P. Süptitz, *Phys. Status Solidi* 12, 555 (1965).
- [98] H. Bakker, *Phys. Status Solidi* 28, 569 (1968).
- [99] S. J. Rothman, N. L. Peterson u. J. T. Robinson, *Phys. Status Solidi* 39, 635 (1970).
- [100] G. Borchardt u. H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem. N. F.* 74, 265 (1971).
- [101] B. Ilschner, *Festkörperprobleme* 10, 415 (1970).
- [102] R. J. Charles, *J. Appl. Phys.* 32, 1115 (1961).
- [103] B. Lengyel u. Z. Boksay, *Z. Phys. Chem.* 241, 36 (1969).

ZUSCHRIFTEN

Sulfonyl-bis(imidoschwefeloxiddifluorid) aus Trichlorphosphazo-sulfonyl-imidoschwefeloxiddifluorid^[**]

Von Christof Jäckh und Wolfgang Sundermeyer^[*]

Durch Umsetzung von Quecksilber-bis(imidoschwefeloxiddifluorid) (1)^[1] mit Elementhalogeniden ist uns schon die Darstellung zahlreicher, mit anderen Methoden zuvor nicht zu-



[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer und Dipl.-Chem. C. Jäckh
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 274

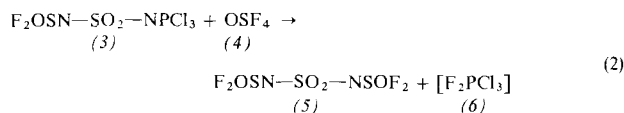
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Die Aufklärung des Reaktionsverlaufs verdanken wir den massenspektrometrischen Messungen von Herrn Dr. R. Geist.

gänglicher Imidoschwefeloxiddifluoride gelungen^[2, 3]. (1) reagiert auch mit Trichlorphosphazo-sulfonylchlorid (2)^[4] quantitativ zu Trichlorphosphazo-sulfonyl-imidoschwefeloxiddifluorid (3).

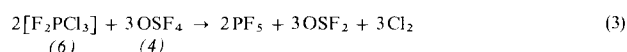
0.1 mol (1) und 0.2 mol (2) werden in 200 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff 9 h auf 70°C erhitzt. Nach Abkühlen wird das Quecksilberchlorid unter Luftausschluß abgetrennt (G3-Fritte) und das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Reines (3) bleibt als gelbliche, viskose Flüssigkeit zurück, welche hydrolyseempfindlich ist und sich während der Destillation bei 0.01 Torr oberhalb 100°C zersetzt. Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse und ihr Massenspektrum identifiziert: m/e = 320/318/316/314 Molekül-Ion (rel. Int. 0.09/2.7/7.3/6.4%), 283/281/279 F₂OSN—SO₂—NPCI₂ (0.08/5.5/6.4), 220/218/216/214 SO₂—NPCI₃ (5.5/34.6/98/100), 164 F₂OSN—SO₂ (5.5), 150 NPCl₃ (5.5), 115 NPCl₂ (3.6), 100 NSOF₂ (3.7), 80 NPCl (9.1), 67 OSF (10.9), 66 PCI (3.6), 64 SO₂ (9.0), 62 NSO (5.5), 48 SO (7.3), 46 SN (14.5) und 45 NP (5.3). Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei –45.8 ppm in CFCl₃ (ext. Standard), das IR-Spektrum Banden

bei 1415, 1365, 1240, 1190, 880, 850, 775, 630, 600, 555, 540 und 510 cm^{-1} .

Weder die Reaktion von Sulfonylchlorid mit (1), noch die von Sulfamid sowie zweifach symmetrisch silyliertem Sulfamid oder von $\text{F}_2\text{OSN}-\text{SO}_2-\text{NCO}^{[3]}$ mit Schwefeloxidtetrafluorid (4)^[5] führten bisher zu Sulfonyl-bis(imidoschwefeloxiddifluorid) (5). Durch Spaltung der Trichlorphosphazogruppe in (3) mit OSF_4 konnten wir nunmehr (5) erhalten.



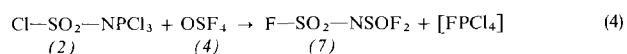
Dabei entsteht vermutlich (6), das jedoch mit (4) weiterreagiert, wie aus der Bestimmung der Nebenprodukte hervorgeht.



Demnach sollte ein entsprechender Überschuß an (4) die Ausbeute von (5) verbessern, was aber nicht zutrifft.

Erhitzt man 0.1 mol (3) mit 0.1 mol (4) in einem 100-ml-Autoklaven 10 h auf 80°C, zieht nach Abkühlen auf Normaltemperatur die flüchtigen Produkte in eine Kühlfalle ab und destilliert sie zusammen mit der im Autoklaven verbliebenen Flüssigkeit, so erhält man mit geringer Ausbeute (7.5%) etwa 2 g (5), $K_p=49^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$. – Identifiziert wurde die Substanz durch Elementaranalyse und das Massenspektrum: $m/e=266/264$ Molekül-Ion (rel. Int. 2.7/14.5%), 166/164 $\text{F}_2\text{OSN}-\text{SO}_2$ (10.9/100), 100 NSOF_2 (9.1), 86 OSF_2 (1.8), 83 SO_2F (1.6), 67 SOF (12.8), 64 SO_2 (1.8), 48 SO (2.7) und 46 SN (2.7). Der Übergang 264→164 wird durch ein metastabiles Signal bei 101.9 belegt. – Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist bei -46.2 ppm in CFCl_3 (ext. Standard) ein Singulett auf, die Banden des IR-Spektrums erscheinen bei 1435, 1265, 1090, 880, 815, 730, 708, 695, 550 und 532 cm^{-1} .

Einen Hinweis auf den Reaktionsverlauf nach Gl. (2) und auf die Bildung von Fluorphosphoranen wie (6) ergab auch die Umsetzung von Triphenylphosphazo-Derivaten, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^[6] oder $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit OSF_4 , wobei sich statt Triphenyl-oxophosphoran das Triphenyl-difluorophosphoran bildet. Die Übertragung dieser Reaktion auf Trichlorphosphazo-Derivate erschließt nunmehr eine weitere Methode zur Darstellung von Imidoschwefeloxiddifluoriden. So reagiert z. B. (2) mit (4) nach



zu Fluorsulfonyl-imidoschwefeloxiddifluorid (7)^[7].

Eingegangen am 11. Dezember 1973 [Z 4]

[1] K. Seppelt u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. 82, 931 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 905 (1970).

[2] W. Sundermeyer, A. Roland u. K. Seppelt, Angew. Chem. 83, 443 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 419 (1971).

[3] A. Roland u. W. Sundermeyer, Z. Naturforsch. 27b, 1102 (1972).

[4] A. V. Kirsanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1950, 426; Chem. Abstr. 45, 1503d (1951).

[5] A. Roland, Dissertation, Universität Heidelberg 1972.

[6] W. Lidy, unveröffentlichte Versuche.

[7] O. Glemser, H. W. Roesky u. P. R. Heinze, Angew. Chem. 79, 723 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 710 (1967).

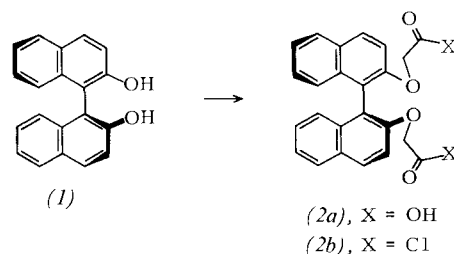
Chirale makrobicyclische und makrotricyclische Liganden^[**]

Von Bernard Dietrich, Jean-Marie Lehn und Jacques Simon^[*]

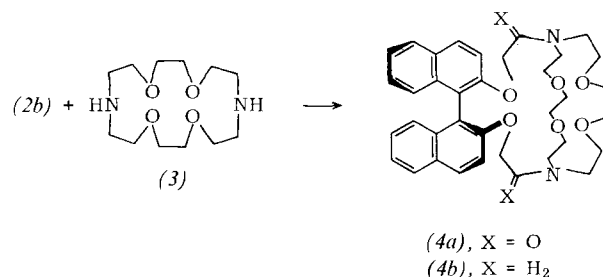
Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Kationen^[1] bilden mit makrocyclischen^[2], makrobicyclischen^[1,3] und makrotricyclischen Liganden^[4-6] Einschlußkomplexe vom Kryptat-Typ^[3]. Die Entwicklung von Molekül-Rezeptoren, welche andere Moleküle erkennen können, ist der nächste Schritt auf dem Weg zu synthetischen Liganden, die ein gegebenes Substrat-Molekül selektiv komplexieren^[5,6]. Ein interessanter Spezialfall ist die Entwicklung von optisch aktiven Verbindungen, die sich als *chirospezifische Molekül-Rezeptoren* eignen; das sind Verbindungen, die bei der Komplexbildung einen optischen Antipoden eines Substrats bevorzugen.

Kürzlich sind optisch aktive makrocyclische Aminoäther^[7] und Polyäther-Liganden^[8,9] beschrieben worden; die letztgenannten zeigen deutliche Selektivität bei der Komplexbildung chiraler Verbindungen^[9]. Solches Verhalten kennt man auch von den natürlichen makrocyclischen Cyclodextrinen^[10].

Wir berichten hier über die Synthese und einige Eigenschaften der chiralen makrobicyclischen und makrotricyclischen Moleküle (4) und (6), die sich als Liganden für Metall-Ionen^[1,3,6] und für Moleküle^[6] eignen. Die Binaphthyl-Gruppe wurde wie bei den kürzlich synthetisierten chiralen makrocyclischen Polyäthern^[8,9] als Chiralitätszentrum gewählt. Sie verleiht dem Molekül nicht nur Chiralität und Lipophilie, sondern ermöglicht auch eine einfache Darstellung und Enantiomeren-trennung^[11]. Weitere chirale Gruppen könnten zu ähnlichen Zwecken benutzt werden^[12].



Optisch aktives (S)-(-)-1,1'-Bi-2-naphthol (1) [$F_p=206^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{25}=-40^\circ$ ($c=0.5$ in THF); -39.6° ($c=1.05$ in THF)^[11]] wurde durch Trennung seiner enantiomeren Phosphorsäure-Derivate mit Cinchonin^[11] erhalten und aus Toluol umkristallisiert. Die Kondensation von (1) mit Bromessigsäure in siedendem Methanol in Gegenwart von Kaliumcarbonat ergab die optisch aktive Dicarbonsäure (2a) [F_p (Racemat) $\approx 210^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{25}=-36^\circ$ ($c=0.22$ in Aceton); Ausb. 95%]. Das Dichlorid (2b) wird aus (2a) und Oxalylchlorid in Benzol



[*] Dr. B. Dietrich, Prof. Dr. J.-M. Lehn und J. Simon
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal, F-67 Strasbourg (Frankreich)
ERA 265 du C.N.R.S.

[**] Molekül-Rezeptoren, 3. Mitteilung. - 2. Mitteilung: [6]. Teilweise vorge-tragen auf dem First Fall Organic Chemistry Meeting der American Chemical Society, Okt. 1973, North Falmouth, Mass.