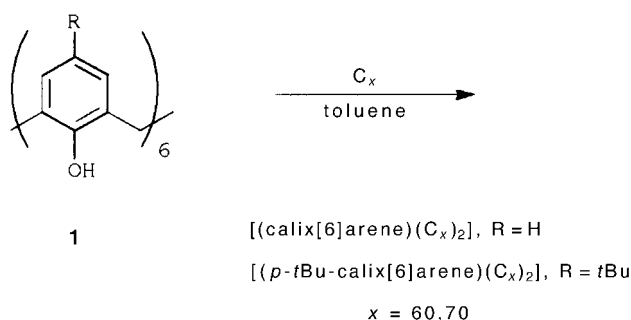


## C<sub>60</sub>- und C<sub>70</sub>-Verbände in den zangenartigen Hohlräumen von Calix[6]aren\*\*

Jerry L. Atwood,\* Leonard J. Barbour,  
Colin L. Raston und Ida B. N. Sudria

Die Herstellung von Supramolekülen unter Verwendung elektronenarmer Fullereene ist für das Kristall-Engineering, für die Synthese neuartiger Nanostrukturen sowie für die Entwicklung der Wirt-Gast-Chemie zur Reinigung von Fullerenen von Bedeutung.<sup>[1–17]</sup> Wirtmoleküle, die definierte, gleichwohl schwache Komplexe mit C<sub>60</sub> und/oder C<sub>70</sub> bilden sind Calix[5]-, Calix[6]- und Calix[8]arene,<sup>[5–11]</sup> Cyclotrivertatrylen (CTV),<sup>[14, 15]</sup>  $\gamma$ -Cyclodextrin<sup>[16]</sup> und Azakronenether.<sup>[17]</sup> Zwei Komplexe aus dem steifen, tassenförmigen CTV und C<sub>60</sub> konnten strukturell charakterisiert werden, und in beiden liegen lokale Wirt-Gast-Strukturen vor, in denen die Moleküle nach der Art von auf Sockeln ruhenden Bällen aneinander gebunden sind, wobei Fulleren-Fulleren-Wechselwirkungen in den Strukturen dominieren. Bei Calix[6]- und Calix[8]arenen lassen sich die lokalen Strukturen schwer voraussagen,<sup>[11]</sup> da die Calixarenmoleküle durch Torsionen entlang der C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>Ar</sub>-Bindungen vor der Komplexbildung bereits bestimmte Strukturen einnehmen könnten.

Die Calix[6]arene **1** (R = H, *t*Bu) bilden fullerenreiche Komplexe mit C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub>, die als 1:2-Komplexe isoliert werden konnten (Schema 1). Die Synthese von zwei dieser



Schema 1. Reaktion von Calixarenen mit C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub>.

Verbindungen ist beschrieben worden,<sup>[6]</sup> und die beiden neuen Verbindungen  $[(p\text{-}t\text{Bu-Calix}[6]\text{arene})(C_{60})_2]$  und  $[(\text{Calix}[6]\text{arene})(C_{70})_2]$  wurden auf ähnliche Weise in analysenreiner Form, aber in konzentrierteren Toluollösungen hergestellt. Von den vier Komplexen ließen sich zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle nur von  $[(\text{Calix}[6]\text{arene})$ -

(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>] und  $[(\text{Calix}[6]\text{arene})(C_{70})_2]$  erhalten.<sup>[18a]</sup> Diese wurden durch kontrolliertes Verdampfen von 1:1-Mischungen aus Toluol und Dichlormethan gezüchtet, in denen je 5 mg des Fulleren und des Calixarens gelöst waren. Dabei entstanden in mehreren Tagen große schwarze Kristalle, während die Mischungen an Dichlormethan verarmten. Dichlormethan blockiert die Komplexbildung von Calixarenen mit C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> wahrscheinlich durch die Bildung symmetrischer nichtklassischer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H-Atomen des Lösungsmittels und den  $\pi$ -Elektronenwolken der aromatischen Calixarenringe.<sup>[6, 7]</sup> Calix[6]aren unterscheidet beim Komplexbilden kaum oder gar nicht zwischen C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub>, *p*-*t*Bu-Calix[6]aren hingegen bindet bevorzugt C<sub>70</sub>. Dekomplexiert man mit Dichlormethan, wird C<sub>70</sub> mit bis zu 95 % Reinheit erhalten.

Die Komplexe  $[(\text{Calix}[6]\text{arene})(C_{60})_2]$  und  $[(\text{Calix}[6]\text{arene})(C_{70})_2]$  sind trotz der anisotropen Form von C<sub>70</sub> isostrukturell und kristallisieren beide in der Raumgruppe P4<sub>2</sub>2<sub>1</sub>. Die Calixarenmoleküle liegen in einer Doppelkegelkonformation vor, wobei jeder der beteiligten flachen Hohlräume von einem Fullerenmolekül besetzt ist. Die Gesamtanordnung ähnelt den Backen einer Zange, die zwei benachbarte Kugeln/Ellipsoide einklemmen (Abb. 1).

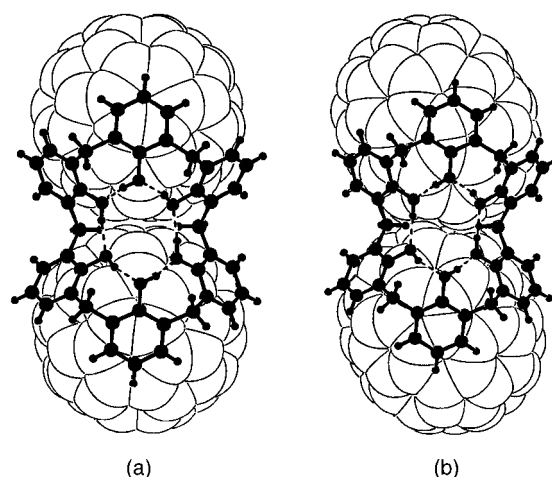


Abb. 1. Ansicht der Strukturen von  $[(\text{Calix}[6]\text{arene})(C_{60})_2]$  (a) und  $[(\text{Calix}[6]\text{arene})(C_{70})_2]$  (b) von der Unterseite des Calixarendoppelkegels. Die Atome und Bindungen der Calixarenmoleküle sind in Kugel-Stab-Darstellung, die der Fullereene als van-der-Waals-Oberflächen gezeichnet. Wasserstoffbrückenbindungen sind mit unterbrochenen Linien angedeutet.

In beiden Strukturen sind die Fullerenmoleküle unsymmetrisch über den Hohlräumen der bindenden Calixarene angeordnet. Das Zentrum des C<sub>60</sub>-Moleküls weist zu den nächstgelegenen Ringzentren Abstände von 7.06(7), 6.91(7) und 6.65(8) Å auf. In der Struktur des Komplexes mit C<sub>70</sub> zeigt die Hauptachse des ellipsenförmigen C<sub>70</sub>-Moleküls nicht zum Calixarenhohlraum. Das C<sub>70</sub>-Zentrum hat zu den nächstgelegenen Ringzentren Abstände von 6.85(6), 7.23(7) und 7.46(7) Å.

Jedes Fullerenmolekül befindet sich in der Nähe von sechs anderen Fullerenmolekülen und zwar in der Form, daß dessen Zentrum die gemeinsame Spitze zweier Fulleren-Tetraeder bildet; diese so angeordneten Fullerenmoleküle sind weniger als 11 Å voneinander entfernt. Die eckenverknüpften Tetra-

[\*] Prof. J. L. Atwood, Dr. L. J. Barbour  
Department of Chemistry, University of Missouri-Columbia,  
Columbia, MO 65211 (USA)  
Fax: (+1) 573-884-9606  
E-mail: chemja@showme.missouri.edu

Prof. C. L. Raston, I. B. N. Sudria  
Department of Chemistry, Monash University  
Clayton, Melbourne, Victoria 3168 (Australien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council, vom Department of Industry, Science and Tourism (Australien) und von der National Science Foundation (USA) gefördert. Wir danken Dr. Charles L. Barnes für Hilfe bei der Lösung der Kristallstruktur des C<sub>60</sub>-Komplexes.

eder bilden eine dreidimensionale Anordnung, die von Calix[6]aren- und Solvensmolekülen durchsetzt ist. Die Abstände zwischen unabhängigen Zentren sind 10.04(7), 10.11(7), 10.21(8) und 10.76(7) Å bei der C<sub>60</sub>- und 10.53(7), 10.56(8), 10.60(7) und 10.66(8) Å bei der C<sub>70</sub>-Verbindung. Die Abstände zwischen den Calixaren- und den Fullerenmolekülen sind etwas größer, als die typischen Abstände für entsprechende van-der-Waals-Wechselwirkungen, was auch für die Abstände zwischen den Fullerenmolekülen der Supramoleküle und für die der Fullerenüberstruktur gilt. Alle Hydroxygruppen der Calixarenmoleküle befinden sich auf einer Seite des Moleküls und sind peripher um den Doppelkegel angeordnet. Diese Anordnung ähnelt der in Strukturen von festem *p*-*t*Bu-Calix[6]aren.<sup>[19]</sup> Die OH-Streckschwingungsbanden beider Calix[6]aren-Fulleren-Komplexe verschieben sich von ca. 3260 zu 3080 cm<sup>-1</sup>, was auf eine erhebliche Zunahme der Zahl an Wasserstoffbrückenbindungen unter den Hydroxygruppen hinweist. Dagegen verschieben sich die OH-Streckschwingungsbanden der *p*-*t*Bu-Calix[6]aren-Komplexe beider Fullerene nicht signifikant relativ zum nichtkomplexierten Calixaren.

In Lösung könnten Fulleredimerisierungen, die durch den polarisierenden Einfluß der Calix[6]aren-Zangen bedingt werden, zu größeren Supramolekülen höherer Ordnung führen, deren Strukturen möglicherweise einigen der hier beschriebenen Strukturen ähneln und/oder micellenartige Formen annehmen, in denen ein zentraler Kern aus Fullerenen von einer Schicht aus Calixarenmolekülen bedeckt ist. Toluollösungen aus C<sub>60</sub> und diesen Calixarenen in den 5.4 nm großen Poren eines mesoporösen Silicats weisen eine Absorptionsbande bei 450 nm auf, die Elektronenübergängen zwischen Fullerenmolekülen zugeordnet wurden.<sup>[13]</sup> Banden dieser Art konnten mit C<sub>70</sub> nicht festgestellt werden, obwohl spektroskopischen Ergebnissen zufolge C<sub>70</sub>-Moleküle in Acetonitril/Toluol-Lösungen aggregieren.<sup>[20]</sup>

Es scheint, als ob in Gegenwart von Calix[6]aren und *p*-*t*Bu-Calix[6]aren die Dimerisierung von Fullerenen gegenüber isolierten, in nur einer Calixarenöffnung befindlichen Fullerenen bevorzugt ist. Eine derartige Wechselwirkung würde einige der Wasserstoffbrückenbindungen brechen. Dies ist bei Calix[5]aren-Komplexen von C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> nicht der Fall, bei denen generell die Kegelkonformation bevorzugt ist.<sup>[21, 22]</sup>

Unsere Ergebnisse sind ein wichtiger Fortschritt bei der Entwicklung supramolekularer Verbände, die auf calixarenvermittelten Fulleren-Fulleren-Bindungen beruhen. Weiterhin haben sie Auswirkungen auf das Design von Wirtmolekülen für Fullere und andere große Cluster wie ikosaedrische Carborane, bei denen vor kurzem die erste Wirt-Gast-Verbindung beschrieben wurde.<sup>[23]</sup>

Eingegangen am 23. Oktober 1997 [Z11073]

**Stichwörter:** Calixarene • Fullere • Supramolekulare Chemie

[1] M. M. Olmstead, A. S. Ginwalla, B. C. Noll, D. S. Tinti, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7737–7745, zit. Lit.

[2] a) D. M. Eichhorn, S. Yang, W. Jarrell, T. F. Baumann, L. S. Beall, A. J. P. White, D. J. Williams, G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *J. Chem.*

*Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1703–1704; b) L. Y. Chaing, J. W. Swirczewski, K. Liang, J. Millar, *Chem. Lett.* **1994**, 981–984.

[3] C. L. Raston in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 777–787.

[4] a) O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1339–1351; b) O. Ermer, C. A. Robke, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10077–10082.

[5] T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 288–290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 259–260.

[6] J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Nature* **1994**, *368*, 229–232.

[7] T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1994**, 699–702.

[8] R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, G. H. Nachttegaal, A. P. M. Kentgens *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6965–6966.

[9] T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 249–252.

[10] W. M. Williams, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 531–532.

[11] C. L. Raston, J. L. Atwood, P. J. Nichols, I. B. N. Sudria, *Chem. Commun.* **1996**, 2615–2616.

[12] K. Araki, K. Akao, A. Ikeda, T. Suzuki, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 73–76.

[13] A. Drljaca, C. Kepert, C. L. Raston, C. A. Sandoval, T. D. Smith, L. Spiccia, *Chem. Commun.* **1997**, 195–196.

[14] J. W. Steed, P. C. Junk, J. L. Atwood, M. J. Barnes, C. L. Raston, R. S. Burkhalt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10346–10347.

[15] J. L. Atwood, M. J. Barnes, M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1996**, 1449–1450.

[16] a) T. Andersson, G. Westman, G. Stenhagen, M. Sundahi, O. Wennerstrom, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 597–600; b) Z. Yoshida, H. Takekuma, S. Takekuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1658–1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1597–1599.

[17] F. Diederich, J. Effing, U. Jonas, L. Jullien, T. Plesnivý, H. Ringsdorf, C. Thilgen, D. Weinstein, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1683–1686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1599–1602.

[18] a) Kristallstrukturanalyse von [(Calix[6]aren)(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>]·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>: Kristallabmessungen 0.20 × 0.20 × 0.15 mm<sup>3</sup>, tetragonal, Raumgruppe P4<sub>2</sub>/2<sub>1</sub>, *a* = *b* = 18.8262(6), *c* = 25.6416(12) Å, *V* = 9088.0(6) Å<sup>3</sup>, *ρ*<sub>ber.</sub> = 1.586 g cm<sup>-3</sup>, λ(MoKα) = 0.71070 Å, *T* = 173 K, 49 124 Reflexe, davon 9311 unabhängige in der Verfeinerung. Die abschließende Verfeinerung gegen *F*<sup>2</sup> konvergierte mit *R*<sub>1</sub> = 0.1193 (*wR*<sub>2</sub> = 0.2821) für 6309 unabhängige Reflexe (*I* > 2σ(*I*), 1.34 ≤ θ ≤ 26.40°), 788 Parameter und 90 Beschränkungen. Maximale Reste elektronendichte 0.49 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>. – Kristallstrukturanalyse von [(Calix[6]aren)(C<sub>70</sub>)<sub>2</sub>]·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>: Kristallabmessungen 0.50 × 0.40 × 0.30 mm<sup>3</sup>, tetragonal, Raumgruppe P4<sub>2</sub>/2<sub>1</sub>, *a* = *b* = 19.5897(7), *c* = 26.1122(14) Å, *V* = 10020.7(7) Å<sup>3</sup>, *ρ*<sub>ber.</sub> = 1.598 g cm<sup>-3</sup>, λ(MoKα) = 0.71070 Å, *T* = 173 K, 58 301 Reflexe, davon 11 096 unabhängige in der Verfeinerung. Die abschließende Verfeinerung gegen *F*<sup>2</sup> konvergierte mit *R*<sub>1</sub> = 0.1260 (*wR*<sub>2</sub> = 0.3911) für 8628 unabhängige Reflexe (*I* > 2σ(*I*), 1.30 ≤ θ ≤ 27.16°), 884 Parameter und 105 Beschränkungen. Die maximale Reste elektronendichte betrug 0.61 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>. – Die Strukturen wurden unter Verwendung des Siemens-SHELX-TL-Programmpakets gelöst und verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, während Wasserstoffatome auf berechneten Lagen eingeführt wurden, wobei ihre Temperaturfaktoren auf 1.2mal größere Werte als die der an sie gebundenen Atome festgesetzt wurden. Differenz-Elektronendichtekarten konnten die Atomlagen aller Fullerenatome entnommen werden, die im letzten Strukturmodell berücksichtigt und mit voller Besetzung verfeinert wurden. Allerdings wurden während aller Verfeinerungsstadien schwache Peaks für die Elektronendichten festgestellt, die über die Oberflächen der Fullerenmoleküle verteilt waren. Dies weist auf eine geringe Fehlordnung hin, die nicht modelliert wurde. Ein weiterer Hinweis auf Fullerenfehlordnungen waren die negativen Werte für die anisotropen Temperaturfaktoren einiger Fullerenatome. Die Bindungslängen zwischen Fullerenatomen wurden auf Werte von 1.45(1) Å für die 6:5-Ringverbindungen und 1.38(1) Å für die 6:6-Ringverbindungen festgesetzt.<sup>[18b]</sup> Ein auf einer zweizähligen Drehschneise befindliches Toluolmolekül wurde in beiden Strukturen lokalisiert. Wegen Fehlordnungen konnte die Methylgruppe des Toluolmoleküls in der Struktur des C<sub>60</sub>-Komplexes nicht lokalisiert werden, und daher wurden für dieses Molekül keine Wasserstoff-

atome eingeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100886“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). b) M. Fedurco, M. Olmstead, W. R. Fawcett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 390–392.

- [19] a) M. Halit, D. Oehler, M. Perrin, A. Thozet, R. Perrin, J. Vicens, M. Bourakhoudar *J. Inclusion Phenom.* **1988**, *6*, 613–623; b) G. D. Andreotti, F. Ugozzoli, A. Casnati, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, *Gazz. Chim. Ital.* **1989**, *119*, 47–50; c) P. Thuery, N. Keller, M. Lance, J.-D. Vigner, M. Nierlich, *J. Inclusion Phenom.* **1995**, *20*, 373–397.  
 [20] Y. P. Sun, C. E. Bunker, *Nature* **1993**, *365*, 398.  
 [21] T. Harada, S. Shinkai *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 2231–2242.  
 [22] J. W. Steed, C. P. Johnson, C. L. Barnes, R. K. Juneja, J. L. Atwood, S. R. Reily, R. L. Hollis, P. H. Smith, D. L. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11426–11433.  
 [23] R. J. Blanch, M. Williams, G. D. Fallon, M. G. Gardiner, R. Kaddour, C. L. Raston, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 520–522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 504–506.

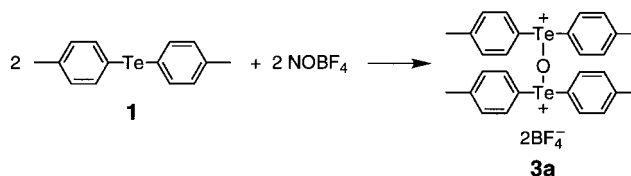
## Insertion eines O-Atoms zwischen Te-Atome bei der Oxidation von Diaryltellurverbindungen mit NOBF<sub>4</sub> oder mit (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>: Bis[diaryltellur(IV)]-oxid-Dikationen\*\*

Kenji Kobayashi, Nobuo Deguchi, Ernst Horn und Naomichi Furukawa\*

Obwohl über  $\sigma$ -gebundene Dichalkogen-Dikationen, die durch intramolekulare Reaktionen unter Ausnutzung trans-anularer Effekte entstehen, schon sehr viel bekannt ist,<sup>[1]</sup> wurde der Bindungsbildung durch intermolekulare Reaktionen viel weniger Aufmerksamkeit zuteil. Musker et al. haben darauf hingewiesen, daß das aus 1,5-Dithiacyclooctan und Nitrosyltetrafluorborat NOBF<sub>4</sub> (1 Äquiv.) hergestellte Radikalkation im festen Zustand unter Bildung eines intermolekularen Dithia-Dikations dimerisiert.<sup>[2]</sup> Unser Ziel ist die Synthese eines Ditellura-Dikations, das intermolekular gebildet wird, und von Multitelluran-Dikationen;<sup>[3]</sup> wir berichten hier über die Herstellung, die Kristallstruktur und die Eigenschaften des Bis[diaryltellur(IV)]-oxid-Dikations in **3**,<sup>[4, 5]</sup> das erstmals offenbar dadurch entstand, daß ein Sauerstoffatom aus einem Stickstoffmonoxid- oder aus einem Disauerstoffmolekül durch chemisch unterschiedliche Oxida-

tionen von Diaryltellurverbindungen zwischen zwei Telluratome eingebaut wurde.

Die Umsetzung von Bis(4-methylphenyl)tellurid **1** mit NOBF<sub>4</sub> (1 Äquiv.) in wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN bei –40 °C unter Argon lieferte in 30 min quantitativ Bis[bis(4-methylphenyl)tellur(IV)]-oxid-bis(tetrafluoroborat) **3a** (Schema 1). Das <sup>125</sup>Te-NMR-Spektrum von in CD<sub>3</sub>CN gelöstem **3a**



Schema 1. Synthese von **3a** aus **1** und NOBF<sub>4</sub>.

zeigt ein Signal bei  $\delta = 1301.3$ , das relativ zu dem von **1** um 646 ppm tieffeldverschoben ist. Diese ausgeprägte Tieffeldverschiebung ist charakteristisch für eine kationische Spezies. Im FAB-MS-Spektrum von **3a** ist das Stammsignal des Moleküls  $M^+$  bei  $m/z$  655 enthalten [ $M^+ = (M - 2BF_4 + F)^+$ ]. Die Verbindung **3a** reagierte unter Argon mit Thiophenol (4 Äquiv.) quantitativ zu **1** und Diphenyldisulfid. Die Umsetzung von **3a** mit Natronlauge lieferte quantitativ Bis(4-methylphenyl)tellur-oxid **2**. Diese Ergebnisse bestätigen zweifellos die Bildung von **3a** mit der dikationischen Te-O-Te-Brücke, in der die Te-Atome dreifach koordiniert sind (Schema 1).

Bis[(halogeno)diaryltellur(IV)]-oxide mit vierfach koordinierten Te-Atomen werden im allgemeinen durch thermisches Dehydratisieren von Diaryltellur-hydroxid-halogeniden und deren Derivaten hergestellt.<sup>[4–6]</sup> Die vorliegende Reaktion ist nicht von dieser Art. Sie verläuft unter wasserfreien und anaeroben Bedingungen bei –40 °C spontan. Die Reaktion führte in Gegenwart von H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (2 Äquiv.) zu **3a**, dessen FAB-MS-Spektrum keine Hinweise auf den Einbau eines <sup>18</sup>O-Atoms enthielt. Demzufolge könnte Stickstoffmonoxid NO, das bei der Redoxreaktion von **1** mit NOBF<sub>4</sub> entsteht, die Quelle des Sauerstoffatoms in **3a** sein. So würde ein Radikalkation von **1** oder das entsprechende, durch Dimerisierung gebildete Ditellura-Dikation mit NO zu **3a** reagieren.<sup>[7, 8]</sup>

Die Hypothese, daß NO die Sauerstoffquelle ist, wurde durch die Reaktion von **1** mit dem NO-Syntheseäquivalent Ethylnitrit (1 Äquiv., 10 Gew.-% in Ethanol) in Gegenwart von Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1 Äquiv.) als Oxidationsmittel in CH<sub>3</sub>CN unter Argon teilweise bestätigt, wobei quantitativ eine ähnliche dikationische Te-O-Te-verbrückte Spezies entstand.

Das ähnliche dikationische Bis[diaryltellur(IV)]-oxid-ditriplat **3b** erhielt man quantitativ durch Umsetzen eines 1:1-Gemisches aus **1** und **2** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf<sub>2</sub>O, 1 Äquiv.) in wasserfreiem CH<sub>3</sub>CN zwischen –40 °C und Raumtemperatur unter Sauerstoff in 1 h (Schema 2).<sup>[9]</sup> Die Reaktion von **1** mit Tf<sub>2</sub>O (0.5 Äquiv.) unter den gleichen Bedingungen lieferte ebenfalls quantitativ **3b**. Es ist nicht zu erwarten, daß das Triflat-Ion in Lösung als Gegenion die Te-Atome koordiniert, da die chemische Verschiebung

[\*] Prof. Dr. N. Furukawa, Dr. K. Kobayashi, N. Deguchi, Dr. E. Horn  
 Department of Chemistry and Tsukuba Advanced Research Alliance  
 Center, University of Tsukuba  
 Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)  
 Fax: (+81) 298-53-4313  
 E-mail: furukawa@staff.chem.tsukuba.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Nr. 07404035) sowie von der University of Tsukuba (TARA-Projekt) gefördert.