

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.

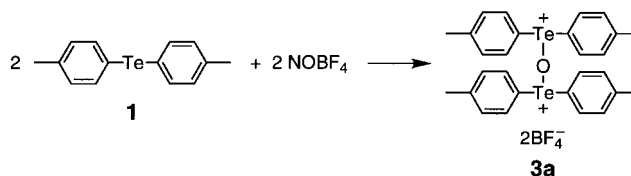
Insertion eines O-Atoms zwischen Te-Atome bei der Oxidation von Diaryltellurverbindungen mit NOBF₄ oder mit (CF₃SO₂)₂O/O₂: Bis[diaryltellur(IV)]-oxid-Dikationen**

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

Obwohl über σ -gebundene Dichalkogen-Dikationen, die durch intramolekulare Reaktionen unter Ausnutzung trans-anularer Effekte entstehen, schon sehr viel bekannt ist,^[1] wurde der Bindungsbildung durch intermolekulare Reaktionen viel weniger Aufmerksamkeit zuteil. Musker et al. haben darauf hingewiesen, daß das aus 1,5-Dithiacyclooctan und Nitrosyltetrafluorborat NOBF₄ (1 Äquiv.) hergestellte Radikalkation im festen Zustand unter Bildung eines intermolekularen Dithia-Dikations dimerisiert.^[2] Unser Ziel ist die Synthese eines Ditellura-Dikations, das intermolekular gebildet wird, und von Multitelluran-Dikationen;^[3] wir berichten hier über die Herstellung, die Kristallstruktur und die Eigenschaften des Bis[diaryltellur(IV)]-oxid-Dikations in **3**,^[4, 5] 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 NOBF₄ (1 Äquiv.) in wasserfreiem CH₂Cl₂/CH₃CN bei –40 °C unter Argon lieferte in 30 min quantitativ Bis[bis(4-methylphenyl)tellur(IV)]-oxid-bis(tetrafluoroborat) **3a** (Schema 1). Das ¹²⁵Te-NMR-Spektrum von in CD₃CN gelöstem **3a**



Schema 1. Synthese von **3a** aus **1** und NOBF₄.

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).

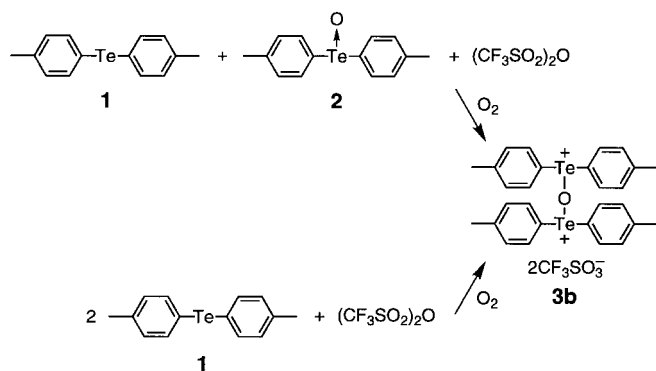
Bis[(halogeno)diaryltellur(IV)]-oxide mit vierfach koordinierten Te-Atomen werden im allgemeinen durch thermisches Dehydratisieren von Diaryltellur-hydroxid-halogeniden und deren Derivaten hergestellt.^[4–6] Die vorliegende Reaktion ist nicht von dieser Art. Sie verläuft unter wasserfreien und anaeroben Bedingungen bei –40 °C spontan. Die Reaktion führte in Gegenwart von H₂¹⁸O (2 Äquiv.) zu **3a**, dessen FAB-MS-Spektrum keine Hinweise auf den Einbau eines ¹⁸O-Atoms enthielt. Demzufolge könnte Stickstoffmonoxid NO, das bei der Redoxreaktion von **1** mit NOBF₄ 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.^[7, 8]

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(ClO₄)₂·6H₂O (1 Äquiv.) als Oxidationsmittel in CH₃CN 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 (Tf₂O, 1 Äquiv.) in wasserfreiem CH₃CN zwischen –40 °C und Raumtemperatur unter Sauerstoff in 1 h (Schema 2).^[9] Die Reaktion von **1** mit Tf₂O (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.

Schema 2. Synthese von **3b**.

von **3b** im ^{125}Te -NMR-Spektrum ($\delta = 1288.4$) der von **3a** nahezu gleich. Unter Argon führte keine der beiden in Schema 2 gezeigten Reaktionen zu **3b**, und daher ist molekularer Sauerstoff für die Bildung von **3b** wesentlich.^[10] Der folgende Mechanismus scheint plausibel zu sein: Die Reaktion von **2** mit TeF_6 kann zu einem Diaryl(trifluormethansulfonyl)telluronium-Salz^[11] oder zu Diaryltellurditriflat^[12] führen, das mit **1** intermolekular zu einem Ditellura-Dikation und zwei Molekülen Triflat reagiert. Durch Insertion von O_2 in das resultierende Ditellura-Dikation entsteht **3b**. Im anderen Fall kann die Reaktion von **1** mit TeF_6 , die zu einem Diaryl(trifluormethansulfonyl)telluronium-Salz^[13] führt, und die anschließende Reaktion mit dem zweiten Molekül von **1** das Ditellura-Dikation und Trifluormethansulfonat liefern, die beide durch O_2 zu **3b** oxidiert werden.

Die Struktur von **3b** im Kristall wurde röntgenstrukturanalytisch bestimmt und ist in Abbildung 1 gezeigt.^[14] Es fallen mehrere wichtige Ergebnisse auf. 1) Die Moleküle von **3b** bilden Paare um ein zwischen den Atomen O1 und O1' befindliches Inversionszentrum (Abb. 1b; die mit Strichen versehenen Atombezeichnungen kennzeichnen die symmetrieäquivalenten Atome, die durch die Symmetrieoperation $1 - x, -y, -z$ erhalten werden). Jedes der vier Gegenionen wechselwirkt über die O-Atome mit den Te-Atomen der gepaarten Dikationen, und die Abstände sind mit 2.64–2.98 Å erheblich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.60 Å) der beiden Elemente. 2) Jedes Te-Atom ist pseudooktaedrisch koordiniert. 3) Die Paare der Bis[diaryltellur(v)]-oxid-Dikationen sind in Säulen gestapelt, die ungefähr parallel zur a -Achse verlaufen. Die resultierenden Kanäle, die durch die Dikationen gebildet werden, sind von zwei Säulen der Triflat-Ionen besetzt.

In der vorliegenden Untersuchung haben wir gezeigt, daß es sich bei der Sauerstoffquelle, die bei chemischen Oxidationen von Diaryltellurverbindungen die dikationischen Spezies mit Te-O-Te-Brücke liefert, um NO und O_2 handeln kann.^[15]

Experimentelles

3a: Zu einer Lösung von **1** (0.56 mmol) in 2 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 gab man bei -40°C unter Argon eine Lösung von NOBF_4 (0.67 mmol) in 4 mL wasserfreiem CH_3CN . Die resultierende tiefrote Lösung wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt und wurde dabei blaßgelb. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedampft, wobei **3a** quantitativ als weißes Pulver entstand. Durch Umkristallisieren aus CH_3CN /Benzol erhielt man farblose Kristalle. Schmp. $155\text{--}160^\circ\text{C}$ (Zersetzung); ^1H -NMR (400 MHz,

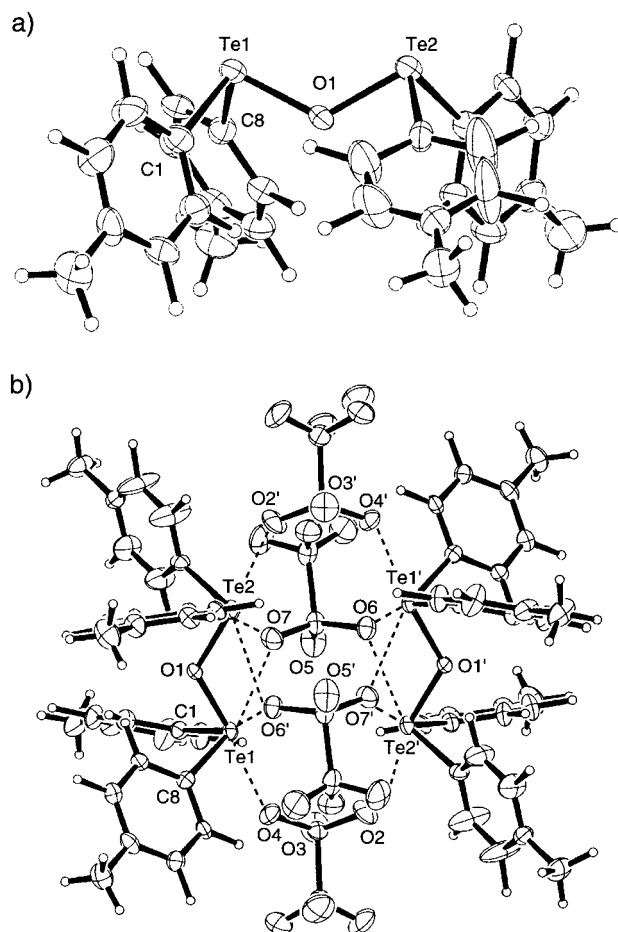


Abb. 1. a) ORTEP-Darstellung der Struktur von **3b** im Kristall (Schwungungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; der Übersichtlichkeit halber wurden die Gegenionen weggelassen). b) Ansicht eines Paares von **3b**-Molekülen mit Gegenionen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Te1-O1 1.937(6), Te1-O4 2.639(7), Te1-O6' 2.901(7), Te1-O7 2.898(7), Te2-O1 1.957(6), Te2-O2' 2.680(7), Te2-O6' 2.977(7), Te2-O7 2.922(8); Te1-O1-Te2 123.8(3), O1-Te1-C1 90.0(3), O1-Te1-C8 90.9(3), C1-Te1-C8 98.3(4), O4-Te1-O1 174.4(2), O7-Te1-C8 161.4(2), O6'-Te1-C1 160.2(2).

CD_3CN , 25°C): $\delta = 2.42$ (s, 6 H), 7.45, 7.65 (AB-q, $J = 7.9$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = 21.5$, 131.0, 131.9, 133.7, 145.0; ^{19}F -NMR (254 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = -150.7$; ^{125}Te -NMR (126 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = 1301.3$; FAB-MS (2-Nitrophenyloctylether als Matrix): m/z : 655 [$M^+ = (M - 2\text{BF}_4 + \text{F})^+$]; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{OTe}_2 \cdot 2\text{BF}_4$: C 41.55, H 3.49; gef.: C 41.53, H 4.08.

3b: Zu einer Suspension von **1** (0.12 mmol) und **2** (0.12 mmol) in 2 mL wasserfreiem CH_3CN gab man bei -40°C unter Sauerstoff Trifluormethansulfonsäureanhydrid (0.12 mmol). Die resultierende homogene, tiefrote Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt; dabei wurde sie blaßorangefarben. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedampft, wobei **3b** quantitativ als weißes Pulver anfiel. Durch Umkristallisieren aus CH_3CN bei -20°C erhielt man farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Schmp. $273\text{--}274^\circ\text{C}$ (Zersetzung); ^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = 2.42$ (s, 6 H), 7.45, 7.66 (AB-q, $J = 7.9$ Hz, 8 H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = 21.4$, 121.2 ($J_{\text{CF}} = 317.3$ Hz), 131.0, 131.6, 133.6, 144.8; ^{19}F -NMR (254 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = -79.7$; ^{125}Te -NMR (126 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = 1288.4$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{OTe}_2 \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3$: C 38.59, H 3.02; gef.: C 38.40, H 2.93.

Eingegangen am 3. September 1997 [Z10886]

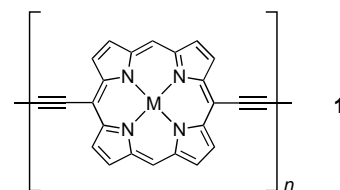
Stichwörter: Insertionen • Oxidationen • Stickstoffoxide • Tellur

- [1] a) W. K. Musker, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 200–206; b) H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1605–1618.
- [2] a) W. K. Musker, T. L. Wolford, P. B. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6416–6421; b) M. Tamaoki, M. Serita, Y. Shiratori, K. Itoh, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6052–6058.
- [3] H. Fujihara, Y. Takaguchi, T. Ninio, T. Erata, N. Furukawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2583–2584.
- [4] K. L. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, Gordon & Breach, New York, **1974**, S. 187–188.
- [5] a) C. S. Mancinelli, D. D. Titus, R. F. Ziolo, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 113–125; b) V. I. Naddaka, K. V. Avenasyan, M. L. Cherkinskaya, V. I. Minkin, *Zh. Org. Khim.* **1987**, *23*, 885–886; c) I. D. Sadekov, A. A. Maksimov, B. B. Rivkin, V. I. Minkin, *Zh. Obsch. Khim.* **1989**, *59*, 2015–2021; d) P. Magnus, M. B. Roe, V. Lynch, C. Hulme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1609–1610.
- [6] Die einzige Ausnahme beschreiben E. A. Meyers et al. Die Reaktion von Phenoxatellurin mit dessen Dinitrat in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur liefert Bisphenoxatelluronium-dinitrat: M. M. Mangion, M. R. Smith, E. A. Meyers, *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, *10*, 543–549.
- [7] Das Schicksal des N-Atoms von NO ist zur Zeit noch ungewiß. Das ESR-Spektrum des Reaktionsgemischs enthielt unter den gleichen Bedingungen keine Signale, wahrscheinlich wegen der Instabilität eines Radikalkations von **1** oder einer sehr schnellen Reaktion. Zum ähnlichen isolierbaren Te^{III} -Radikalkation von $\text{Te}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ siehe: M. Björqvinnsson, T. Heinze, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1671–1672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1677–1678.
- [8] Wir berichteten, daß 1,5-Ditelluracyclooctan, bei dem die beiden Te-Atome nebeneinanderliegen, mit NOBF_4 (2 Äquiv.) zum stabilen Ditellura-Dikation reagiert (H. Fujihara, T. Ninio, R. Akaishi, T. Erata, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4537–4540). Durch Dimerisierung zweier Radikalkationen von **1** kann bei der vorliegenden Reaktion auch intermolekular ein Ditellura-Dikation entstehen, das im deutlichen Unterschied hierzu wegen einer flexiblen Konformation sehr instabil wäre und daher mit NO zu **3a** reagieren könnte.
- [9] Die Reaktion von **2** mit TiF_4 (0.5 Äquiv.) lieferte **3b** in sehr geringer Ausbeute (ca. 16%). Dieser Unterschied könnte teilweise darauf zurückzuführen sein, daß die Reaktivität von **2** gegenüber einem Diaryl(trifluormethansulfonyloxy)telluronium-Salz, das zunächst gebildet werden könnte, geringer ist als die von **1**.
- [10] Beide Reaktionen wurden in CH_3CN ohne O_2 ESR-spektroskopisch verfolgt. Es traten jedoch keine ESR-Signale auf. Selbst wenn Radikalkationen entstünden, lägen sie nur in sehr niedrigen Konzentrationen vor.
- [11] Diphenylsulfoxid reagiert mit TiF_4 unter Bildung eines Diphenyl-(trifluormethansulfonyloxy)sulfonium-Salzes: B. A. Garcia, J. L. Poole, D. Y. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7597–7598.
- [12] Zu Diaryltellurumbis(trifluoracetat) siehe: Y. Takaguchi, H. Fujihara, N. Furukawa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 49–52.
- [13] Dimethylsulfid reagiert mit TiF_4 unter Bildung eines Dimethyl-(trifluormethansulfonyloxy)sulfonium-Salzes: V. G. Nenajdenko, P. V. Verlezkiy, A. B. Koldobskij, I. V. Alabugin, E. S. Balenkova, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2483–2486.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **3b**: Kristallabmessungen $0.15 \times 0.25 \times 0.30$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.318(4)$, $b = 18.319(7)$, $c = 14.871(4)$ Å, $\beta = 104.01(2)^\circ$, $V = 3520(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.76$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 51.9^\circ$. Rigaku-AFC-7R-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\omega/2\theta$ -Scan, $T = 253$ K, 5330 gemessene Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Absorptionskoeffizient 18.5 cm⁻¹, halbempirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans; Transmissionfaktoren 0.60–1.00), Direkte Methoden (SIR92), Programmpaket teXsan (1992), Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung (F), 2893 beobachtete Reflexe ($I > 3.0\sigma(I)$), 424 Parameter, Wasserstoffatome wurden in das Strukturmodell einbezogen, aber nicht verfeinert, $R = 0.036$, $R_w = 0.039$, Restelektronendichte 0.51 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100642“ 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).
- [15] Bei Verbindungen mit Elementen der Gruppe 15 (E = Sb, Bi) sind Insertionen von O_2 -Molekülen in die E-E-Bindung beschrieben worden: a) F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369; b) H. J. Breunig, T. Krüger, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 654–655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 615–617.

Verstärkte elektronische Konjugation in Porphyrin-Anthracen-Porphyrin-Ketten**

Peter N. Taylor, Andrew P. Wylie, Juhani Huuskonen und Harry L. Anderson*

Porphyrin-Polymere wie **1** (im Formelbild sind die Seitenketten nicht abgebildet) zeigen aufgrund ihrer starken elektronischen Konjugation ein ausgeprägtes nichtlineares opti-



sches (NLO-)Verhalten dritter Ordnung.^[1] Dies könnte bei der Entwicklung elektrooptischer Modulatoren für die Telekommunikation nützlich sein, aber selbst bei **1** ist der NLO-Koeffizient $\chi^{[3]}$ für praktische Zwecke zu klein. Wir suchen deshalb nach einem Zugang zu noch stärker konjugierten Porphyrin-Polymeren. Nach Müllen verkleinert der Einbau von 9,10-Anthrylen-Einheiten in konjugierten Polymeren die Bandlücke, indem der Energieunterschied zwischen der aromatischen und der chinoiden Grenzstruktur verringert wird.^[2] Daher sollte die Konjugation im Anthracen/Porphyrin-Polymer **2** stärker sein als in **1**, da die Anthrylen-Einheiten die Chinon/Kumulen-Grenzstruktur **3** stabilisieren. 9,10-Diethinylanthracen-Einheiten sind außerdem wegen ihrer intensiven Fluoreszenz und ihrer möglichen Elektrolumineszenz interessant, und es wurden bereits einige konjugierte Polymere mit solchen Einheiten synthetisiert.^[3] Wir zeigen hier anhand von Modell-Oligomeren, daß 9,10-Diethinylanthracen-Brücken eine stärkere Konjugation zwischen Por-

[*] Dr. H. L. Anderson, Dr. P. N. Taylor, A. P. Wylie, Dr. J. Huuskonen
Dyson Perrins Laboratory, University of Oxford
South Parks Road, GB-Oxford OX1 3QY (Großbritannien)
Fax: (+44) 1865-275674
E-mail: harry.anderson@chem.ox.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien), der Finnish Academy und der Emil Aaltonen Foundation gefördert. Wir danken dem EPSRC Mass Spectrometry Service in Swansea für die Anfertigung von FAB-Massenspektren, der Abteilung „Chemical Crystallography“ der University of Oxford (insbesondere Dr. D. J. Watkin) für die kristallographischen Arbeiten, Dr. Garry Rumbles für nützliche Diskussionen und die Fluoreszenzmessungen am Department of Chemistry des Imperial College in London, der Micromass UK Ltd. für die MALDI-TOF-Massenspektrometerzeit und Dr. R. T. Aplin für die Anfertigung der MALDI-TOF-Massenspektren.