

Dimethyl-tellur-bis(alkylxanthogenate)

M. WIEBER*, E. SCHMIDT und CH. BURSCHKA

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Man erhält Dimethyl-tellur-bis(alkylxanthogenate) des Typs $R_2Te(S_2COR')_2$ mit $R = CH_3$, sowie $R' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$, durch Umsetzung von Dimethyltellur-diiodid mit den stöchiometrischen Mengen der jeweiligen Natriumxanthogenate.

Ebenfalls führt eine Einschiebung von CS_2 in die Te–O-Bindung von Dimethyl-tellur-bis(alkoxyden) zu den Dimethyl-tellur-bis(alkylxanthogenaten). Die Röntgenstrukturanalyse von $(CH_3)_2Te(S_2COCH_3)_2$ zeigt, daß das Molekül im Kristall als ψ -pentagonale Bipyramide vorliegt.

Tellurium-Dimethyl-bis(alkylxanthates)

Abstract. Tellurium dimethyl-bis(alkylxanthates) of the type $R_2Te(S_2COR')_2$ with $R = CH_3$ and $R' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$ are obtained by reaction of tellurium dimethyldiiodide with freshly prepared sodium xanthates. Another preparative method is the insertion of CS_2 in tellurium dimethyl-bis(alkoxydes). The X-ray analysis of $(CH_3)_2Te(S_2COCH_3)_2$ shows, that in the crystal the molecule has a ψ -pentagonal bipyramidal configuration around tellurium.

Allgemeiner Teil

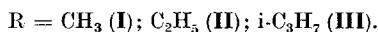
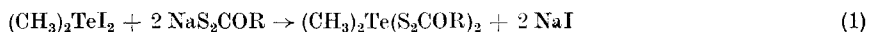
Organotellurxanthogenate des zweiwertigen Tellurs sind schon seit längerem bekannt und wurden erstmals von Foss 1952 synthetisiert und untersucht [1, 2]. Vom vierwertigen Tellur sind bisher nur einige wenige Dithiocarbamate des Typs $RTe(S_2CNR_2)_3$ und $R_2Te(S_2CNR_2)_2$ mit $R = \text{Alk.}, \text{Aryl}; R' = \text{Alk.}$ publiziert worden [3, 4].

Te^{IV} -Xanthogenat-Verbindungen sind bislang nicht bekannt. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Xanthogenate von Organometallaten der schwereren Va-Elemente Sb und Bi [5, 6, 12] sollte versucht werden, dabei gewonnene Erfahrungen auf ein Element der 6. Hauptgruppe, nämlich das Tellur, zu übertragen. Von besonderem Interesse war dabei

- wie sich dieses Element in seiner mittleren Oxydationsstufe IV gegenüber dem Reduktionsmittel Xanthogenat verhält und
- wie die Substitution eines $R-\overline{M} < (\overline{M} = \text{Sb}, \text{Bi})$ durch $R_2\overline{Te} <$ -Restes sich auf die strukturellen Eigenschaften der Verbindungen auswirken würde.

Darstellung. Zur Synthese von Dimethyl-tellur-bis(alkylxanthogenaten) stehen zwei Reaktionswege offen.

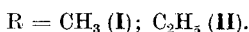
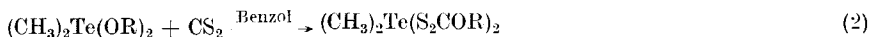
a) Umsetzung von Dimethyl-tellur-diiodid mit den Natriumsalzen der jeweiligen Xanthogensäuren.



Setzt man die in Gl. (1) aufgeführten Verbindungen bei 0°C unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß im entsprechenden Alkohol um, so erhält man Dimethyl-tellur-bis(alkylxanthogenate) als weiße bis gelbliche kristalline Feststoffe in guten Ausbeuten.

Bei der Umsetzung mit Natrium-tert-butylxanthogenat $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$ (IV) konnte die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9\text{-t})_2$ nur ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, da bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches Zersetzung eintrat.

b) Umsetzung von Dimethyl-tellur-bis(alkoxyden) mit Schwefelkohlenstoff. Einen weiteren Weg zur Darstellung von Dimethyl-tellur-bis(alkylxanthogenaten) bietet die CS_2 -Insertionsreaktion in Dimethyl-tellur-bis(alkoxyden) [7] bei Raumtemperatur.

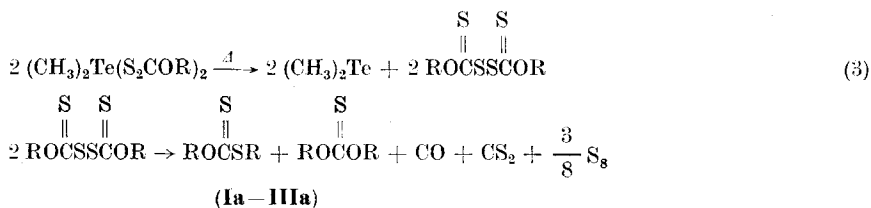


Nach Entfernung des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs unter reduziertem Druck können die Produkte I und II mit n-Pentan aus der Benzollösung ausgefällt werden.

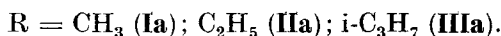
Eigenschaften. Die Verbindungen I–III liegen als weiße bis gelbliche, watteartige, kristalline Feststoffe vor. Sie lösen sich sowohl gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , als auch in Benzol, jedoch nicht in Ether, n-Pentan, Petrolether und ähnlichen Lösungsmitteln. In heißen Alkohollösungen wie CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zersetzen sich die Verbindungen nach einiger Zeit. Die Substanzen I–III sind begrenzte Zeit an der Luft handhabbar und zeigen scharfe endotherme Zersetzungspunkte (I 107°C, II 77°C, III 26°C).

Bei der thermischen Zersetzung unterliegen die Verbindungen I–IV einer internen Redoxreaktion, die unter Gasentwicklung (CS_2 , CO) zur Bildung von Dimethyltellurid und Zersetzungsprodukten der Dialkyl-dixanthogene, den Alkylxanthogensäurealkylestern und Monothiokohlensäure-O,O'-diestern führt [8, 9]. Alle Komponenten der Zersetzung konnten ^1H -NMR- bzw. massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Die vollständige Thermolyse geben Gl. (3) und (4) wieder:



Bei den vorliegenden Bedingungen konnte als Hauptprodukt neben Dimethyl-tellurid der jeweilige Alkylxanthogensäureester isoliert werden:



Strukturuntersuchungen und Diskussion

In der Klasse der Tellurverbindungen mit potentiell zweizähligen Liganden wie Xanthogenat und Dithiocarbamat gibt es mehrere Vertreter, deren Molekülstrukturen bekannt sind, darunter jedoch keine tellurorganischen Verbindungen. Um festzustellen, ob sich Parallelen zu früher von uns untersuchten Organobismutxanthogenaten [5, 10–12] ergeben, haben wir die Struktur von $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$ röntgenographisch aufgeklärt. Gelbe, transparente, säulenförmige Kristalle waren aus einer 50°C warmen gesättigten Lösung in absolutem Methanol zu erhalten.

Ein $0,1 \times 0,1 \times 0,4 \text{ mm}^3$ großes Exemplar wurde untersucht (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, Syntex-P2 $_1$ -Diffraktometer). Es ergab sich eine triklinische Zelle, deren Gitterkonstanten zu $a = 6,306(4)$, $b = 9,790(4)$, $c = 11,852(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 65,94(4)^\circ$, $\beta = 75,95(5)^\circ$, $\gamma = 90,04(4)^\circ$, ($V = 644,0(8) \text{ \AA}^3$) bestimmt wurden, basierend auf 24 zentrierten Reflexen im Bereich $2\theta = 20 - 24^\circ$. Eine Zelle bietet Raum für 2 Moleküle ($Z = 2$, $\varphi_{\text{calc.}} = 1,92 \text{ mg/mm}^3$).

Eine Vermessung der halben Reflexionssphäre im Bereich $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ergab 2222 Intensitäten, die nach der ψ -scan-Methode bezüglich Absorption korrigiert wurden ($\mu_{\text{Mo}} = 2,98 \text{ mm}^{-1}$). 1989 davon waren symmetrieunabhängig und 1890 erfüllten das Kriterium $I_{\text{obs}} \geq 3\sigma(I_{\text{obs}})$. Die Lösung der

Tabelle 1 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren in der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$

Atom	x	y	z	Beq [Å^2]
Te	0,00005(3)	0,44473(2)	0,23145(2)	3,133(11)
S1	0,14496(15)	0,68051(10)	0,00334(8)	3,863(40)
S2	-0,04094(16)	0,20401(10)	0,43746(10)	4,150(44)
S3	-0,29838(17)	0,73256(12)	0,13307(10)	4,815(49)
S4	-0,46203(18)	0,34336(12)	0,46324(11)	5,095(51)
O1	-0,39801(40)	0,06315(26)	0,59523(23)	4,185(119)
O2	-0,06914(45)	0,88651(29)	-0,10751(23)	4,729(130)
C1	-0,32057(57)	0,20116(38)	0,50379(32)	3,654(153)
C2	-0,62805(68)	0,03337(50)	0,66798(40)	5,188(205)
C3	-0,08634(58)	0,77335(37)	0,00811(32)	3,777(156)
C4	-0,24364(86)	0,98347(50)	-0,12257(46)	6,317(248)
C5	0,08990(67)	0,57714(41)	0,31891(34)	4,649(179)
C6	0,32028(62)	0,38323(41)	0,17544(35)	4,329(173)
H21	0,27537(0)	0,06783(0)	0,60609(0)	5,500(0)
H22	0,36281(0)	0,91779(0)	0,72875(0)	5,500(0)
H23	0,35185(0)	0,09838(0)	0,72168(0)	5,500(0)
H41	0,27474(0)	0,97664(0)	0,06366(0)	5,500(0)
H42	0,22877(0)	0,94838(0)	0,22244(0)	5,500(0)
H43	0,40815(0)	0,08836(0)	0,09093(0)	5,500(0)
H51	0,14185(0)	0,54242(0)	0,37926(0)	5,500(0)
H52	0,18054(0)	0,63055(0)	0,26497(0)	5,500(0)
H53	0,05000(0)	0,37500(0)	0,65000(0)	5,500(0)
H61	0,45000(0)	0,42500(0)	0,20000(0)	5,500(0)
H62	0,35484(0)	0,38780(0)	0,08826(0)	5,500(0)
H63	0,31028(0)	0,27492(0)	0,23556(0)	5,500(0)

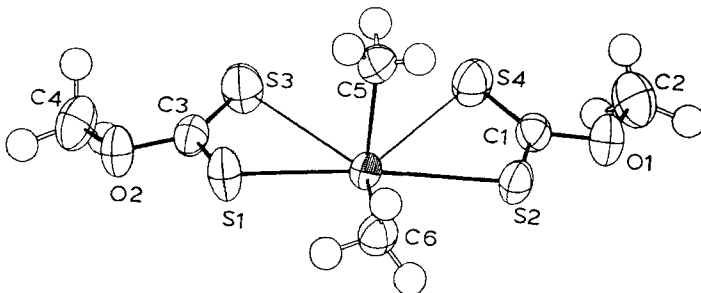
Tabelle 2 Auswahl der interatomaren Abstände (Å) und Winkel (Grad) mit geschätzter Standardabweichung in Klammern

Te—S1	2,680(1)	C5—Te—S1	88,9(1)
Te—S3	3,352(1)	C5—Te—S1	163,3(1)
Te—S2	2,566(1)	C5—Te—S2	91,1(1)
Te—S4	3,303(1)	C5—Te—C6	96,6(2)
Te—S1'	3,755(1)	C5—Te—S3	79,3(1)
Te—C5	2,111(4)	C5—Te—S4	85,1(1)
Te—C6	2,135(4)	S1—Te—S2	165,90(3)
C3—S3	1,642(4)	S3—Te—S4	75,96(3)
C3—S1	1,721(4)	S1—Te—S1'	75,17(3)
C3—O2	1,344(4)	S2—Te—S1'	105,56(3)
C1—S4	1,621(4)	C1—O1—C2	119,1(3)
C1—S2	1,743(4)	C3—O2—C4	118,4(3)
C1—O1	1,337(4)	S1—C3—S3	126,2(2)
O2—C4	1,450(6)	S2—C1—S4	125,6(2)
O1—C2	1,456(5)		

Struktur gelang in der Raumgruppe $P\bar{1}$ über Patterson- und Differenzfouriersynthesen. Nach Verfeinerung über mehrere least-squares-Zyklen (118 Parameter) konnten auch die Wasserstoffatome lokalisiert werden. Mit den in Tab. 1 angegebenen Koordinaten ergab sich abschließend ein R-Wert von $R_1 = 0,020$, $R_2 = 0,026$ für 1890 Reflexe. Eine Auswahl der resultierenden Abstände und Winkel enthält Tab. 2. Die Restelektronendichte enthielt nur Maxima $< 0,4 e/\text{Å}^3$. Alle Rechnungen erfolgten mit teilweise modifizierten Programmen des Systems Syntex-XTL unter Verwendung analytisch approximierter Formfaktoren für ungeladene Atome.

Wie Abb. 1 zeigt, ist die Anordnung der Liganden um das Zentralatom geprägt durch das vorhandene freie Elektronenpaar. Berücksichtigt man nur die 4 kürzesten Abstände, so ergibt sich für das Te-Atom eine ψ -trigonal bipyramidale Koordination, wobei S1 und S2 die axialen Positionen einnehmen, während C5, C6 und das freie Elektronenpaar die equatorialen Ecken besetzen. Auch bei Berücksichtigung der Abstoßung des freien Elektronenpaares erscheint der Winkel C5—Te—C6 mit $96,6(2)^\circ$ allerdings recht klein.

Auffällig ist es, daß sich die Atome S3 und S4 zusammen mit Te, S1, S2 und C6 bis auf eine maximale Abweichung von 0,1 Å in einer gemeinsamen Ebene an-

Abb. 1 ORTEP-Plot der Molekülstruktur von $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$

ordnen, auf der die Bindung Te—C5 nahezu senkrecht steht. Sieht man von der Möglichkeit ab, daß auch intermolekulare Packungseffekte hierfür verantwortlich sein könnten, so liegt wie bei den Bismutanen $\text{PhBi}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$ [12], $\text{CH}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ [10] und dem Stiban $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ [5] der Schluß nahe, daß sich die sterische Aktivität des freien Elektronenpaares vorzugsweise transständig zur Bindung Te—C5 entfaltet und als Koordinationspolyeder eine ψ -pentagonal bipyramidale Anordnung vorliegt. Hierin koordinieren die Atome S3 und S4 auch noch und die Liganden sind um die kurzen Te—S-Bindungen nicht frei drehbar.

Dies ist erstaunlich, da die Abstände Te—S mit 3,35 Å bzw. 3,30 Å bereits in den Bereich intermolekularer Abstände fallen, wie etwa bei $\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{S}_2\text{COi}-\text{C}_3\text{H}_7)$ [12], $\text{CH}_3\text{Bi}(\text{dtc})_2$ [11] oder $\text{Te}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$ [13].

Im Vergleich zu $\text{Te}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$ muß man weiterhin feststellen, daß die Einführung zweier Te—C-Bindungen an Stelle eines freien Elektronenpaares den begrenzten Ladungsausgleich innerhalb der Xanthogenat-Gruppe noch vermindert. Während sich die Te—S-Abstände unterschiedlicher Bindungsordnung im $\text{Te}(\text{S}_2\text{COME})_2$ nur um etwa 0,35 Å unterscheiden, findet man hier an entsprechender Stelle 0,67–0,74 Å, d. h., die Zweizähnigkeit des Liganden ist hier weniger ausgeprägt. Die Differenz zwischen den langen intramolekularen Abständen Te—S3 und Te—S4 zu dem kürzesten intermolekularen Abstand Te—S1' (3,755(1) Å) ist dementsprechend nur gering (etwa 0,4 Å). Möglicherweise ist der Unterschied von 0,11 Å zwischen den Bindungen Te—S1 und Te—S2 auf diese intermolekulare Annäherung zurückzuführen.

IR-Spektren

Nachdem mittels der Röntgenbeugung die Struktur der Verbindung im festen Zustand geklärt werden konnte, versuchten wir festzustellen, ob IR-Spektren in Lösung oder als KBr-Preßling auch eine Aussage über die hierbei vorliegende Koordination zulassen. Schwingungsspektren von Xanthogenatverbindungen wurden schon mehrfach beschrieben [14–18] und eine Aussage über die Zähigkeit der Liganden daraus abgeleitet. Deshalb sind die Fingerprintdaten der einzelnen Verbindungen im Experimentaltel angeben.

Eine eindeutige Zuordnung ist jedoch sehr schwierig, da in dem relevanten Bereich von 550 bis 1250 cm^{-1} neben den ν CS_2 , ν OCS , auch ν CO und ν OC -Schwingungen auftreten, die gegenseitig koppeln bzw. sich überlappen. Für eine Beschreibung des Bindungscharakters der Schwefelliganden am Zentralatom, sollte die Methode für vergleichbare Dithiocarbamatverbindungen von BONATI und UGO [19] Anwendung finden.

Sie erklärt den mono- bzw. bidentaten Bindungscharakter aus dem Vorliegen einer Dublett- bzw. Singulettbande für die ν_{as} CS_2 im Bereich von 1000 cm^{-1} . Demgemäß würden die gefundenen strukturellen Ergebnisse der röntgenographi-

schen Untersuchung und die IR-spektroskopischen Befunde der Verbindung I gut korrelieren, da das IR-Spektrum in Lösung (CCl_4) eine aufgespaltene Bande bei 1060, 1049 cm^{-1} , als KBr-Preßling bei 1047, 1036 cm^{-1} aufweist.

Allerdings bezeichnen neueste Publikationen [20] diese Methode jedoch als zu grob und nicht stichhaltig. Danach ist eine eindeutige Aussage über eine mono- oder bidentate Bindungsart der Schwefelatome am Tellur aus den IR-Spektren allein nicht möglich.

Massenspektren

Die Verbindungen I—III sind nur bei beginnender Zersetzung verdampfbar, so daß als höchster registrierter Massenpeak jeweils derjenige auftritt, welcher dem Molekülpeak minus einer Xanthogenateinheit entspricht. Es waren keine Peaks zu erkennen, die nicht den Verbindungen oder deren Zersetzungsprodukten entstammten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Inertgasatmosphäre ausgeführt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden an einem Varian T 60 bei Raumtemperatur aufgenommen. TMS bzw. Benzol diente als interner Standard. Bei den Schwefelanalysen fand die Methode nach SCHÖNIGER Anwendung. Der C,H-Gehalt wurde verbrennungsanalytisch bestimmt. Die Zersetzungspunkte erhielten wir durch Differential Thermoanalyse mittels eines Thermal-Analysers Mod. 990 Du Pont. Die Massenspektren wurden mit einem CH 7 Varian MAT Massenspektrographen erstellt.

Die IR-Messungen führten wir in Lösung und als KBr-Preßling an einem Perkin Elmer 397 bzw. 283 Spektrographen durch. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte kryoskopisch in Benzol.

Darstellung von Dimethyl-tellur-bis(alkylxanthogenaten)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) Zu einer Lösung aus 8,9 g (21,7 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{TeI}_2$ in 20 ml des entsprechenden absoluten Alkohols wird unter Eiskühlung die stöchiometrische Menge einer, aus Natriummetall, absolutem Alkohol und 3 ml abs. Schwefelkohlenstoff, frisch dargestellten Natriumxanthogenatlösung [21] langsam zugetropft. Nach erfolgter Zugabe rührt man eine Stunde bei Raumtemperatur. Der ausgefallene grauweiße Niederschlag (NaI) wird abgetrennt und das Filtrat unter reduziertem Druck fast bis zur Trockene schonend eingengt. Diesen Rohproduktückstand nimmt man in Benzol oder Chloroform auf, trennt vom Unlöslichen ab und fällt das Produkt mit n-Pentan oder Petroläther bei -30°C aus.

b) Man versetzt 20,0 mmol des entsprechenden Dimethyltellur-bis(alkoxyds) [7] in abs. Benzol mit dem fünffachen stöchiometrischen Überschuß an abs. Schwefelkohlenstoff und rührt bei $30-35^\circ\text{C}$ drei Stunden lang. Danach entfernt man den überschüssigen Schwefelkohlenstoff unter reduziertem Druck und fällt das Dimethyltellur-bis(alkylxanthogenat) mit n-Pentan aus der Benzollösung in der Kälte aus.

1. Dimethyl-tellur-bis(methylxanthogenat) (I). Allgemeine Arbeitsvorschrift a) oder b). $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_9\text{S}_4\text{Te}$ (370,9); Ausbeute 65% nach a); 49% nach b); Zers.-P. 107°C ; Te 35,3 (ber. 34,4); C 19,30 (19,41); H 3,12 (3,24); S 34,45 (34,47)%; $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta(\text{CH}_3-\text{Te})$ (s, 6H) = 1,98 ppm; $\delta(\text{CH}_3-\text{OCS}_2)$ (s, 6H) = 3,75 ppm; MS: m/e 265 ($(\text{CH}_3)_2\text{TeS}_2\text{COCH}_3^+$ 6%); ν_{as} CO u. ν_{as} CS_2 : 1262 w + 1218 m + 1198 s, 1148 m + 1132 m; $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$ COC + ν_{as} CS_2 : 1092 m + 1046 s + 1036 s; ν_{as} C—C: 847 w cm^{-1} .

2. Dimethyl-tellur-bis(ethylxanthogenat) (II). Allgemeine Arbeitsvorschrift a) oder b). $C_8H_{16}O_2S_4Te$ (399,6); Ausbeute 70% nach a); 56% nach b); Zers.-P. 77°C; Te 30,8 (ber. 31,9); C 24,04 (24,02); H 4,05 (4,00); S 31,92 (32,09)%; 1H -NMR (C_6H_6): $\delta(CH_3-Te)$ (s, 6H) = 2,00 ppm; $\delta(-CH_2-OCS_2)$ (q, 4H) = 4,39 ppm; $\delta(CH_3-CH_2OCS_2)$ (t, 6H) = 1,02 ppm; MS: m/e 279 ($(CH_3)_2TeS_2COC_2H_5^+$, 5%); $\nu_{as} CO + \nu_{as} CS_2$: 1260 w + 1218 m + 1198 s, 1134 m + 1108 m; $\nu_{as} + \nu_s COC + \nu_{as} CS_2$: 1089 m + 1044 s + 1032 s; $\nu_{as} C-C$: 850 w cm^{-1} .

3. Dimethyl-tellur-bis(isopropylxanthogenat) (III). Allgemeine Arbeitsvorschrift a). $C_{10}H_{20}O_2S_4Te$ (425,9); Ausbeute 62%; Zers.-P. 26°C; Te 28,9 (ber. 29,9); C 29,07 (28,18); H 4,75 (4,68); S 29,21 (30,11)%; 1H -NMR (CCl_4/TMS): $\delta(CH_3-Te)$ (s, 6H) = 2,50 ppm; $\delta(=CH-OCS_2)$ (m, 2H) = 5,60 ppm; $\delta(CH_3-CHOCS_2)$ (d, 12H) = 1,40 ppm; MS: m/e 293 ($(CH_3)_2TeS_2COi-C_3H_7^+$, 4%); $\nu_{as} CO + \nu_{as} CS_2$: 1251 s + 1205 s, 1175 m + 1140 m; $\nu_{as} + \nu_s COC + \nu_{as} CS_2$: 1085 s + 1035 sh + 1020 sh; $\nu_{as} C-C$: 860 w cm^{-1} .

Zersetzung der Verbindungen I–III

Die Verbindungen wurden trocken im Ölbad bis zu 110°C erhitzt. Die unter CS_2 - und CO-Gas-Entwicklung entstehenden öligen Flüssigkeiten wurden destillativ bei reduziertem Druck getrennt und als Dimethyltellurid sowie Alkylxanthogensäureester charakterisiert. Die Destillate stellen gelbliche klare leicht viskose Flüssigkeiten dar. Es verbleibt im Vorlagekolben ein schwarzer polymerer Rückstand, welcher nicht näher untersucht wurde.

4. Dimethylxanthogensäuremethylester (Ia). $C_3H_6OS_2$: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta(CH_3-O)$ (s, 3H) = 3,80 ppm; $\delta(CH_3-S)$ (s, 3H) = 2,42 ppm; MS: m/e 122 ($CH_3OC(S)SCH_3^+$, 30%).

5. Diethylxanthogensäureethylester (IIa). $C_6H_{10}OS_2$: 1H -NMR (CCl_4/TMS): $\delta(-CH_2-O)$ (q, 2H) = 4,60 ppm; $\delta(-CH_2-S-)$ (q, 2H) = 3,10 ppm; $\delta(CH_3-CH_2O)$ (t, 3H) = 1,40 ppm; $\delta(CH_3-CH_2S-)$ (t, 3H) = 1,33 ppm; MS: m/e 250 ($C_2H_5OC(S)SC_2H_5^+$, 35%).

6. Diisopropylxanthogensäureisopropylester (IIIa). $C_7H_{14}OS_2$: 1H -NMR (CCl_4/TMS): $\delta(=CH-O)$ (m, 1H) = 5,35 ppm; $\delta(=CH-S-)$ (m, 1H) = 4,00 ppm; $\delta(CH_3-CHO)$ (d, 6H) = 1,40 ppm; $\delta(CH_3-CHS)$ (d, 6H) = 1,39 ppm; MS: m/e 178 ($i-C_3H_7OC(S)SC_3H_7-i^+$, 32%).

7. Dimethyltellurid. C_2H_6Te : 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta(CH_3-Te)$ (s, 6H) = 1,89 ppm; MS: m/e 156, 158, 160 ($(CH_3)_2^{126}Te^+$, 24%; $(CH_3)_2^{128}Te^+$, 38%; $(CH_3)_2^{130}Te^+$, 40%).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- [1] FOSS, O.: Acta Chem. Scand. **6** (1952) 306.
- [2] COUCOUVANIS, D.: Progress in Inorg. Chem. **11** (1970) 233.
- [3] FOSS, O.: Acta Chem. Scand. **7** (1953) 227.
- [4] SRIVASTAVA, R. C.: Indian J. Chem. Sect. A **18A/3** (1979) 236.
- [5] WIEBER, M.; WIRTH, D.; BURSCHKA, CH.: Z. anorg. allg. Chem. **505** (1983) 141.
- [6] BAUDIS, U.; WIEBER, M.: Z. anorg. allg. Chem. **448** (1979) 79.
- [7] WIEBER, M.; KAUNZINGER, E.: J. Organomet. Chem. **129** (1977) 339.
- [8] ZEISE, W. C.: Liebigs Ann. Chem. **62** (1847) 375.
- [9] DEBUS, H.: Liebigs Ann. Chem. **75** (1850) 121.
- [10] BURSCHKA, CH.; WIEBER, M.: Z. Naturforsch. **34B** (1979) 1037.
- [11] WIEBER, M.; RÜDLING, H. G.; BURSCHKA, CH.: Z. anorg. allg. Chem. **470** (1980) 171.
- [12] BURSCHKA, CH.: Z. anorg. allg. Chem. **485** (1982) 217.
- [13] GRAVER, H.; HUSEBYE, S.: Acta Chem. Scand. **29A** (1975) 14.

- [14] HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B.: Spektroskopische Methoden in der org. Chemie, Stuttgart: Thieme Verlag 1979.
- [15] MATTES, R.; PANLEICKHOFF, G.: Spectrochim. Acta **29A** (1973) 1339.
- [16] GABLE, R. W.; HOSKINS, B. F.; STEEN, R. I.; WINTER, G.: Inorg. Chim. Acta **72** (1983) 173.
- [17] SCHWARZ, W.; MANN, G.; WEIDLEIN, J.: J. Organomet. Chem. **122** (1976) 303.
- [18] AGARWALA, U.; LAKSHMI; RAO, P. B.: Inorg. Chim. Acta 2/3 Sept. 1968.
- [19] BONATI, F.; UGO, R.: J. Organomet. Chem. **10** (1967) 257.
- [20] KELLNER, R.; NIKOLOV, G. St.; TRENDAFILOVA, N.: Inorg. Chim. Acta **84** (1984) 233.
- [21] ZEISE, W. C.: Jahresber. Fortschr. Chem. **3** (1824) 80; **16** (1837) 302.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1984.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. WIEBER, E. SCHMIDT und Dr. Ch. BURSCHKA,
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Am Hubland, D-8700 Würzburg