

Martin Dräger und Gerhard Gattow

Über Chalkogenocarbonate, XLVI¹⁾

Darstellung und spektroskopische Eigenschaften einiger Dimethyltrichalkogenocarbonate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität, 65 Mainz

(Eingegangen am 20. Januar 1971)

Methyljodid reagiert mit der wäßrigen Lösung eines leicht löslichen CSe_3^{2-} -Salzes zu Dimethyltriselenocarbonat und mit der wäßrigen Lösung eines leicht löslichen CS_2Se^{2-} -Salzes zu einem Gemisch aus Dimethyltrithiocarbonat, *S*.*Se*-Dimethyl-dithiomonoselenocarbonat und *Se*.*Se'*-Dimethyl-monothiodiselenocarbonat. Alle vier Ester bilden in flüssiger Phase ein Gemisch aus *cis-cis*- und *cis-trans*-Konformeren.

On Chalcogenocarbonates, XLVI¹⁾

Synthesis and Spectroscopic Data of Some Dimethyl Trichalcogenocarbonates

By reaction of methyl iodide with an aqueous solution of a readily soluble salt CSe_3^{2-} dimethyl triselenocarbonate is obtained and by reaction with an aqueous solution of a readily soluble salt CS_2Se^{2-} a mixture of dimethyl trithiocarbonate, *S*.*Se*-dimethyl dithiomonoselenocarbonate, and *Se*.*Se'*-dimethyl monothiodiselenocarbonate. The fluid phases of all these esters are mixtures of *cis-cis*- and *cis-trans*-conformers.

1.1- und 1.2-Dithiolat-Chelate von Übergangsmetallen mit ungesättigten Dithiolat-Liganden sind in jüngster Zeit häufig bearbeitet worden, wozu auf drei kürzlich erschienene Übersichtsartikel verwiesen sei²⁻⁴⁾. Der Schwerpunkt der Bearbeitung



betrifft hierbei stets die Wechselwirkung Metallatom-Ligand, während strukturelle Untersuchungen der freien, nicht an Übergangsmetalle koordinierten Dithiolatliganden vergleichsweise seltener durchgeführt wurden. Im Rahmen von Untersuchungen zur Struktur von derartigen weniger stark durch ein Zentralatom beeinflussten Dithiolatliganden und ihren Selenanalogen stellten wir als strukturchemische Modellsubstanzen auch eine Reihe von einfachen Methylestern her. Hier sollen Darstellung und spektroskopische Daten einiger Dimethyltrichalkogenocarbonate beschrieben werden.

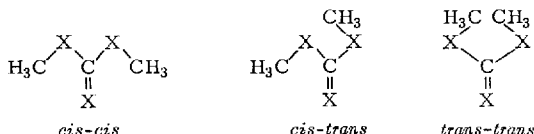
¹⁾ XLV. Mittell.: G. Gattow und R. Engler, *Naturwissenschaften* **58** 53 (1971).

²⁾ J. A. McCleverty, *Progress Inorg. Chem.* **10**, 49 (1968).

³⁾ D. Coucouvanis, *Progress Inorg. Chem.* **11**, 233 (1970).

⁴⁾ R. Eisenberg, *Progress Inorg. Chem.* **12**, 295 (1970).

Für die beiden seit langem bekannten Grundverbindungen $\text{XC}(\text{XCH}_3)_2$ Dimethylcarbonat ($\text{X} = \text{O}$) und Dimethyltrithiocarbonat ($\text{X} = \text{S}$) besteht auf Grund der nicht völlig freien Drehbarkeit um die $\text{C}-\text{X}$ -Einfachbindung des planaren CX_3 -Grundgerüsts die Möglichkeit, in drei stereoisomeren Konformationen aufzutreten.



IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen zeigten für Dimethylcarbonat⁵⁾ stets nur das Vorliegen der *cis-cis*-Konformation, während Dimethyltrithiocarbonat⁶⁾ in flüssiger Phase und Lösung als Gemisch aus *cis-cis*- und *cis-trans*-Konformation, in kristalliner fester Phase nur als *cis-cis*-Verbindung vorkommt. Monomeres Dimethyltriselenocarbonat ($\text{X} = \text{Se}$) stellte erstmals *Henriksen*⁷⁾ durch Umsetzung von CSe_2 mit Methyljodid in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von KOH her; von uns bereits früher durchgeführte Darstellungsversuche⁸⁾ hatten nur ein ätherunlösliches polymeres Öl ergeben (vgl. unten).

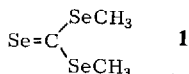
Die vier möglichen gemischten Ester — *O,O'*-Dimethyl-monothiocarbonat⁹⁾, *O,S*-Dimethyl-monothiocarbonat¹⁰⁾, *O,S*-Dimethyl-dithiocarbonat¹¹⁾, *S,S'*-Dimethyl-dithiocarbonat¹²⁾ — sind alle seit langem bekannt, während selenhaltige gemischte Dialkyltrichalkogenocarbonate bisher nur sporadisch bearbeitet^{13–20)} und einfache Dimethylester noch nicht dargestellt wurden.

1. Dimethyltriselenocarbonat

Die Darstellung des Dimethyltriselenocarbonats (**1**) erfolgte durch Umsetzen von Methyljodid zum einen mit einer wäßrigen BaCSe_3 -Suspension⁸⁾ (Arbeitsvorschrift 1) und zum anderen mit einer frisch aus CSe_2 und Na_2Se hergestellten wäßrigen Lösung von Na_2CSe_3 ⁸⁾ (Arbeitsvorschrift 2). Die Ausbeuten bei Arbeitsvorschrift 1 sind gering, da sich neben monomerem ätherlöslichen **1** auch eine nicht mehr ätherlösliche polymere Flüssigkeit bildet, deren Gegenwart die weitere Polymerisation der mono-

- 5) *B. Collingwood, H. Lee und J. K. Wilmshurst*, Austral. J. Chem. **19**, 1637 (1966).
- 6) *K. Herzog, E. Steger, P. Rosmus, S. Scheithauer und R. Mayer*, J. molecular Struct. **3**, 339 (1969).
- 7) *L. Henriksen*, Acta chem. scand. **21**, 1981 (1967).
- 8) *G. Gattow und M. Dräger*, Z. anorg. allg. Chem. **348**, 229 (1966).
- 9) *M. Délepine*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **150**, 876 (1910).
- 10) *M. Délepine*, Bull. Soc. chim. France [4] **7**, 726 (1910).
- 11) *I. B. Douglas und W. J. Evers*, J. org. Chemistry **29**, 419 (1964).
- 12) *I. B. Douglas und G. H. Warner*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6070 (1956).
- 13) *N. I. Zemlyanskii, N. M. Chernaya und V. V. Turkevich*, Zhur. obshei. Khim. **37**, 495 (1967), C. A. **67**, 53817m (1967).
- 14) *A. Rosenbaum*, J. prakt. Chem. [4] **37**, 200 (1968).
- 15) *K. A. Jensen, J. B. Carlsen, A. Holm und P. H. Nielsen*, Acta chem. scand. **17**, 550 (1963).
- 16) *K. A. Jensen und A. Holm*, Acta chem. scand. **18**, 2417 (1964).
- 17) *K. A. Jensen, P. A. A. Frederiksen und L. Henriksen*, Acta chem. scand. **24**, 2061 (1970).
- 18) *M. L. Shankaranarayana*, Acta chem. scand. **24**, 2065 (1970).
- 19) *K. A. Jensen und U. Anthoni*, Acta chem. scand. **24**, 2055 (1970).
- 20) *R. Mayer und A. K. Müller*, Z. Chem. **4**, 384 (1964).

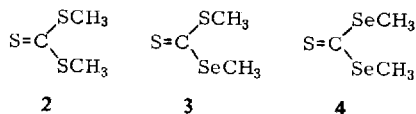
meren Verbindung initiiert, so daß nach eintägigem Stehenlassen eines nicht gereinigten Produkts nur noch polymere Substanz vorhanden ist. Bei Vorversuchen zur Darstellung erhielten wir nur polymere Flüssigkeit und beschrieben Dimethyltriselenocarbonat deshalb fälschlich als ätherunlöslich⁸⁾.



1 ist eine dunkelrote, viskose, Glas nicht benetzende Flüssigkeit von unangenehmem, Benommenheit hervorrufendem Geruch, die in völlig reinem Zustand bei Raumtemp. stabil ist, durch Verunreinigung mit ihrem Polymeren aber zu rasch fortschreitender Polymerisation angeregt wird. Die Polymerisation scheint über noch mit dem Monomeren mischbare Dimere und Trimere zu einer höherpolymeren, in keinem der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel mehr löslichen Flüssigkeit zu führen, aus der nach mehreren Tagen ein schwarzer Feststoff ausfällt. Monomeres **1** erstarrt nicht kristallin, sondern glasig-viskos; beim Erhitzen unter Atmosphärendruck erfolgt schnelle Zersetzung.

2. *S*.*Se*-Dimethyl-dithiomonoselenocarbonat (**3**) und *Se*.*Se'*-Dimethyl-monothiodiselenocarbonat (**4**)

Bei Reaktion des $\text{CS}_2\text{Se}^{2-}$ -Ions²¹⁾ mit Methyljodid in wäßriger Lösung entsteht ein Gemisch aus Dimethyltrithiocarbonat (**2**), *S*.*Se*-Dimethyl-dithiomonoselenocarbonat (**3**) und *Se*.*Se'*-Dimethyl-monothiodiselenocarbonat (**4**), das nur gaschromatographisch sauber getrennt werden kann. Das $\text{CS}_2\text{Se}^{2-}$ -Ion wird in Form einer frisch hergestellten wäßrigen Lösung von $\text{Na}_2\text{CS}_2\text{Se}$ ²²⁾ eingesetzt; bei Versuchen zur Umsetzung des Bariumsalzes waren die Ausbeuten stets nur minimal.



Die Ester **3** und **4** stellen bei Raumtemperatur stabile, viskose, Glas nicht benetzende Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch dar. Die Struktur des orangefarbenen Esters **3** lieferte das Massenspektrum (häufigstes Fragment $\text{SC}-\text{SCH}_3^+$) und das ^1H -NMR Spektrum (Singulett für SCH_3 , Singulett für SeCH_3 mit ^{77}Se -Satelliten). Das Massenspektrum des orangefarbenen Esters **4** (häufigstes Fragment CSSeCH_3^+) spricht nicht eindeutig für eine *Se*.*Se'*-Dimethylstruktur; vorhandenes $\text{C}-\text{SCH}_3^+$ kann durch Methylwanderung entstanden sein; ein Indiz ist das Vorhandensein von CSSe^+ und das völlige Fehlen von CSe_2^+ . Einen eindeutigen Beweis für die *Se*.*Se'*-Dimethylstruktur gibt dagegen das ^1H -NMR-Spektrum mit einem einzigen Singulett und ^{77}Se -Satelliten der relativen Intensität 7.8% (theor. 8.2%).

²¹⁾ H. Seidel, Naturwissenschaften **52**, 539 (1965).

²²⁾ G. Gattow und M. Dräger, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

3. IR-Spektren

Von den Estern **1** bis **4** wurden IR-Spektren im Bereich 4000 – 33/cm aufgenommen. Die Ester **3**, **4** und **1** bilden ebenso wie **2**⁶⁾ in flüssiger Phase ein Gemisch aus *cis-cis*- und *cis-trans*-Konformeren, das für den Ester **1** beim „glasig-viskosen“ Erstarren erhalten bleibt, während die übrigen drei Ester in fester Phase nur noch das *cis-cis*-Konformere enthalten. Nach Normalschwingungsanalysen in kartesischen Verückungskordinaten und inneren Koordinaten und durch Vergleich mit dem schon weitgehend zugeordneten Spektrum des Esters **2**⁶⁾ war eine nahezu vollständige Zuordnung der erhaltenen Absorptionsbanden möglich²³⁾. Die getroffenen Zuordnungen enthält die Tabelle.

Wir danken der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* für die Möglichkeit zur Aufnahme von IR-Spektren im langwelligen Bereich. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für großzügige Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Trennung und Reinheitsprüfung der Substanzen erfolgte z.T. gaschromatographisch (Gasofract 300 B der Fa. Dr. Virus KG, Bonn); Cu-Säule von 1 m Länge und 4 mm lichter Weite; stationäre Phase 15% Sebacinsäure-äthylester-hexylester in Sebacinsäure auf Sterchamol (1 : 3); mobile Phase H₂.

Massenspektren wurden mit dem Spektrometer CH4 der Fa. Atlas MAT, Kernresonanzspektren mit einem Varian-A 60-Gerät und IR-Spektren mit den Spektrographen III/G der Fa. Leitz, 521 der Fa. Perkin-Elmer und IR 11 der Fa. Beckman aufgenommen. Elementaranalysen führte das mikroanalytische Laboratorium Beller, Göttingen, durch.

Dimethyltrithiocarbonat (2): Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an *Wertheim*²⁴⁾ durch Umsetzen des leicht zugänglichen BaCS₃²⁵⁾ mit *Methyljodid*. Die gaschromatographische Reinheitsprüfung (Säulentemperatur 120°, 0.5 atü H₂-Druck, Retentionszeit ca. 10.5 Min.) zeigte keinerlei flüchtige Verunreinigung der destillierten Substanz (Sdp._{0.5} 40–41°) mehr an. Schmp. –4 bis –3° (gaschromatographisch nachgereinigt).

Brechungsindex: *Wertheim*²⁴⁾ gibt n_D^{20} 1.674 an. Wir fanden bei destillativ gereinigten Proben stets Werte von n_D^{25} 1.679 bis 1.681 und bei gaschromatographisch nachgereinigten Proben n_D^{25} 1.632 bis 1.634. Dieses deutet auf geringe Verunreinigung des Dimethyltrithiocarbonats durch gelösten Schwefel hin, der erfahrungsgemäß schon in kleinsten Konzentrationen eine starke Erhöhung des Brechungsindex bewirkt²⁶⁾.

Massenspektrum (*m/e*): 138 M⁺ (94%), 91 C³²S₂CH₃⁺ (100%), 76 C³²S₂⁺ (23%), 45 ³²SCH⁺ (19%), 46 ³²SCH₂⁺ (8%), 59 C³²SCH₃⁺ (6%).

¹H-NMR (CDCl₃): s bei δ 2.74 ppm (gegen TMS).

Dimethyltriselenocarbonat (1)

Arbeitsvorschrift 1: 5 g BaCSe₃⁸⁾ werden unter Stickstoffpflung in einem Frittengefäß (vgl. I. c.²⁷⁾, Abbild. 1) in 30 ccm H₂O suspendiert und mit 2 ccm CH₃J in 30 ccm Äther

²³⁾ M. Dräger und G. Gattow, *J. molecular Struct.*, im Druck.

²⁴⁾ E. Wertheim, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 826 (1926); ebenda **53**, 4037 (1931).

²⁵⁾ G. Gattow und B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.* **321**, 143 (1963).

²⁶⁾ G. Gattow und B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.* **323**, 260 (1963).

²⁷⁾ G. Gattow und J. Wortmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **345**, 137 (1966).

überschichtet. Kräftiges Rühren mit starker Durchmischung der beiden Phasen führt zu schneller Umsetzung und tieferer Färbung der Ätherphase. Es wird gerührt, bis die wäsr. Phase farblos und der verbleibende feste Rückstand nur noch leicht gelblich gefärbt ist, wonach die beiden Phasen mit N_2 in einen Scheidetrichter abgepreßt und getrennt werden. Die Ätherphase wird zur Trocknung kurz mit $CaCl_2$ geschüttelt und anschließend der Äther erst unter Atmosphärendruck und dann i. Vak. abgedampft. Die verbleibende Flüssigkeit zerfällt in eine schwerere Phase von nicht mehr ätherlöslichem polymerem Produkt und in eine darüber befindliche Phase des monomeren **1**, die abgetrennt und destilliert wird (Sdp._{0,5} 89–90°). Ausb. 20–30%, bez. auf eingesetztes $BaCSe_3$.

Arbeitsvorschrift 2: Unter Ausschluß von O_2 und kräftigem Rühren wird in einem Frittengefäß (vgl. l. c.²⁷), Abbild. 1) in eine Lösung von 3.2 g $NaOH$ in 20 ccm H_2O solange H_2Se -Gas⁸⁾ eingeleitet, bis sich primär ausgefallenes Na_2Se wieder völlig gelöst hat. Durch Zugabe von 3.2 g $NaOH$ in 20 ccm H_2O wird festes Na_2Se in lockerer Form ausgefällt, das beim Zutropfen von 5 ccm CSe_2 ²⁸⁾ in 10 ccm Dioxan schnell völlig zu einer dunkelgrünen Lösung reagiert. In diese werden langsam unter Eiskühlung 12 ccm *Methyljodid* in 40 ccm Äther eingetropft: heftige Reaktion unter Rotfärbung der Ätherphase und Ausfallen von weißen Flocken von Trimethylselenoniumjodid; die Bildung dieses Nebenprodukts kann durch gute Kühlung und langsames Eintropfen von CH_3J eingeschränkt werden. Die flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter abgepreßt und getrennt. Die Ätherphase wird kurz mit $CaCl_2$ getrocknet, anschließend der Äther abdestilliert und die verbleibende Flüssigkeit destilliert (Sdp._{0,5} 89–90°). Ausb. 70–80%, bez. auf eingesetztes CSe_2 . Bei dieser Arbeitsweise trat nie eine zweite polymere Phase wie bei Arbeitsvorschrift 1 auf. Die Substanz erstarrt nicht kristallin, sondern glasig-viskos: Erstarrungsbereich –70 bis –80°. Brechungsindex: wegen der starken Eigenabsorption der Substanz nicht genau bestimmbar; n_D^{25} ca. 1.82.

Massenspektrum (m/e ; Angabe für die häufigste Isotopenkombination, d. h. 1 Se = 80, 2 Se = 160 und 3 Se = 238 nicht 240): 280 M^+ (21%), 172 $C^{80}Se_2^+$ (100%), 93 $^{80}SeCH^+$ (84%), 190 $^{80}Se_2(CH_3)_2^+$ (62%), 95 $^{80}SeCH_3^+$ (58%), 175 $^{80}Se_2CH_3^+$ (52%), 187 $C^{80}Se_2CH_3^+$ (51%), 80 $^{80}Se^+$ (50%), 107 $C^{80}SeCH_3$ (22%), 295 $CSe_3(CH_3)_3^+$ (19%).

¹H-NMR ($CDCl_3$): s bei δ 2.73 ppm (gegen TMS) mit ⁷⁷Se-Satelliten, $^2J(^{77}Se \cdots ^1H) = 13.0$ Hz.

$C_3H_6Se_3$ (279.0) Ber. C 12.92 H 2.17 Gef. C 13.01 H 2.25

Dimethylthioselenocarbonate: Unter Ausschluß von O_2 und kräftigem Rühren wird in einem Frittengefäß (vgl. l. c.²⁷), Abbild. 1) in eine Lösung von 5 g $NaOH$ in 30 ccm H_2O solange H_2Se -Gas⁸⁾ eingeleitet, bis sich primär ausgefallenes Na_2Se wieder völlig gelöst hat. Durch Zugabe von 5 g $NaOH$ in 20 ccm H_2O wird festes Na_2Se in lockerer Form ausgefällt, das beim Eintropfen von 15 ccm CS_2 langsam zu einer dunkelroten Lösung reagiert. Nachdem sich alles Na_2Se umgesetzt hat und die Lösung klar geworden ist, werden unter Eiskühlung 20 ccm *Methyljodid* in 30 ccm Äther langsam zugetropft, wobei die Ätherphase stark rot und die wäsr. Phase langsam farblos wird; als Nebenprodukt fällt farbloses Trimethylselenoniumjodid aus. Die flüssigen Phasen werden mit N_2 in einen Scheidetrichter abgepreßt und getrennt. Die Ätherphase wird mit $CaCl_2$ getrocknet, filtriert, und der Äther unter Atmosphärendruck abdestilliert, wobei noch etwas $[(CH_3)_3Se]J$ ausfällt, von dem abfiltriert wird. Der Restäther wird i. Vak. abgesaugt. Die verbleibende viskose rote Flüssigkeit stellt keine einheitliche Verbindung dar, sondern besteht aus den drei Hauptkomponenten **2**, **3** und **4**, die bei 0.5 Torr zwischen 40 und 60° sieden und destillativ nicht sauber zu trennen waren. Ihre Trennung erfolgte deshalb gaschromatographisch. Die gaschromatographische

²⁸⁾ G. Gattow und M. Dräger, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 11 (1966).

IR-Absorptionen der Dimethyltrichalkogenocarbonate in cm^{-1} (ν Valenzschwingung, δ Deformationsschwingung in der Ebene, π Deformationsschwingung aus der Ebene, τ Torsionsschwingung, ρ Rotation, s symmetrisch, as antisymmetrisch; **A** *cis-cis*-Konformeres, **B** *cis-trans*-Konformeres; s stark, m mittel, w schwach, vw sehr schwach, sh Schulter, b breit)

	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{SCH}_3 \\ \searrow \text{SCH}_3 \end{array} \\ \mathbf{2} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{SCH}_3 \\ \searrow \text{SeCH}_3 \end{array} \\ \mathbf{3} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{SeCH}_3 \\ \searrow \text{SeCH}_3 \end{array} \\ \mathbf{4} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Se}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{SeCH}_3 \\ \searrow \text{SeCH}_3 \end{array} \\ \mathbf{1} \end{array}$
$3 \delta(\text{CH}_3)$	{ 3930 w 3860 vw		3900 vw	3895 vw
$\nu_{as}(\text{CH})$	2980 w	2980 w	3000 w	2985 w
$\nu_s(\text{CH})$	2915 m	2900 m	2910 m	2900 m
$2 \delta(\text{CH}_3)$	2815 w		2785 w	2780 w
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	{ 1422 sh 1412 s 1406 sh	1414 sh 1408 s 1398 sh	1414 s	1405 s
$\delta_s(\text{SCH}_3)$	{ 1314 sh 1305 m	1302 w		
$\delta_s(\text{SeCH}_3)$		1262 m	1262 m	1259 s
Kombinations- schwingungen	{ 1152 vw		1182 vw	1176 vw 1138 vw
$\nu(\text{C}=\text{S})$	{ A 1075 s B 1055 s	1069 s 1050 s	1054 s 1038 s	
$\rho(\text{SCH}_3)$	{ A 960 s B 950 s	955 m		
$\rho(\text{SeCH}_3)$	{ A B	908 m	908 s	942 sh 924 s 907 m
$\nu(\text{C}=\text{Se})$	{ A B			883 s 856 s
$\nu_{as}(\text{SCS})$	{ B 874 s A 859 s			
Kombination?	819 s	829 sh	831 w	
$\nu(\text{SCSe})$	{ B A	814 m 780 s		
$\nu_{as}(\text{SeCSe})$	{ B A		760 s 719 s	764 s 720 s
$\nu(\text{SCH}_3)$	{ 723 vw 709 vw 700 vw	710 w		
$\nu(\text{SeCH}_3)$	{		608 w 589 w 575 w	593 vw 582 vw 578 vw
$\nu_s(\text{SCS})$	{ 511 w 494 w			
$\pi(\text{CS}_3)$	475 m			
$\pi(\text{SeCS}_2)$		475 m		
$\nu_s(\text{SeCSe})$			468 vw	

Fortsetzung der Tabelle

	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{SCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array} \end{array}$ 2	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{SCH}_3 \\ \text{SeCH}_3 \end{array} \end{array}$ 3	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{SeCH}_3 \\ \text{SeCH}_3 \end{array} \end{array}$ 4	$\begin{array}{c} \text{Se}=\text{C} \begin{array}{l} \text{SeCH}_3 \\ \text{SeCH}_3 \end{array} \end{array}$ 1
$\nu(\text{SCSe})$		457 vw		
$\pi(\text{SCSe}_2)$			416 m	
$\pi(\text{CSe}_3)$				387 m
$\delta(\text{S}=\text{CS}_2)$	348 m			
$\tau(\text{CH}_3)$	309 w			317 vw 290 w
$\delta(\text{S}=\text{CSSe})$		280 w		
$\delta(\text{SCS})$	255 w			
$\delta(\text{SCSe})$		236 w, b		
$\delta(\text{S}=\text{CSe}_2)$			233 m	
$\delta(\text{Se}=\text{CSe}_2)$				231 m
$\delta(\text{CSC})$	207 w			
$\delta(\text{CSeC})$				170 w
$\delta(\text{SeCSe})$			154 m	147 m
rot (SCH ₃)	120 m, b	122 w, b		
rot (SeCH ₃)				105 w, b

Analyse (Säulentemperatur 120°, 0,5 atü H₂-Druck) des Reaktionsprodukts zeigte 10% leicht flüchtige Bestandteile (Retentionszeit <2 Min.), 15% **2** (10,5 Min.), 35% **3** (17 Min.) und 40% **4** (28,5 Min.).

S.Se-Dimethyl-dithiomonoselenocarbonat (**3**): Schmp. -21 bis -19°. n_D^{25} 1.7228.

Massenspektrum (m/e ; Angabe für die häufigste Isotopenkombination): 186 M⁺ (52%), 91 C³²S₂CH₃⁺ (100%), 59 C³²SCH₃⁺ (11%), 76 C³²S₂⁺ (8%), 45 ³²SCH⁺ (7%), 124 C³²S⁸⁰Se⁺ (6%), 139 C³²S⁸⁰SeCH₃⁺ (6%).

¹H-NMR (CDCl₃): s (SCH₃) bei δ 2.78 ppm (gegen TMS); s (SeCH₃) bei δ 2.73 ppm mit ⁷⁷Se-Satelliten, $^2J(^{77}\text{Se} \cdots ^1\text{H}) = 12.9$ Hz.

C₃H₆S₂Se (185.2) Ber. C 19.46 H 3.27 S 34.63 Gef. C 19.58 H 3.24 S 34.74

Se.Se'-Dimethyl-monothiodiselenocarbonat (**4**): Schmp. -32 bis -31°. n_D^{25} 1.7662.

Massenspektrum (m/e ; Angabe für die häufigste Isotopenkombination): 234 M⁺ (81%), 139 C³²S⁸⁰SeCH₃⁺ (100%), 59 C³²SCH₃⁺ (48%), 95 ⁸⁰SeCH₃⁺ (41%), 124 C³²S⁸⁰Se⁺ (28%), 175 ⁸⁰Se₂CH₃⁺ (13%), 80 ⁸⁰Se⁺ (11%), 190 ⁸⁰Se₂(CH₃)₂⁺ (9%), 160 ⁸⁰Se₂⁺ (9%), 45 ³²SCH⁺ (6%).

¹H-NMR (CDCl₃): s bei δ 2.73 ppm (gegen TMS) mit ⁷⁷Se-Satelliten, $^2J(^{77}\text{Se} \cdots ^1\text{H}) = 13.0$ Hz.

C₃H₆SSe₂ (232.1) Ber. C 15.53 H 2.61 S 13.82 Gef. C 15.73 H 2.57 S 13.59

[16/71]