

DARSTELLUNG UND ULTRAROTSPEKTREN DER VERBINDUNGEN
(CH₃)₃GeC≡CH, (CH₃)₃GeC≡CD UND (CH₃)₃SnC≡CH SOWIE (CH₃)₃SiC≡CCH₃,
(CH₃)₃GeC≡CCH₃ UND (CH₃)₃SnC≡CCH₃

WOLFGANG STEINGROSS UND WERNER ZEIL

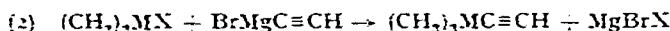
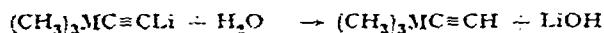
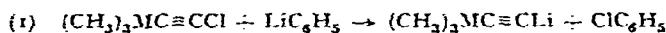
Lehrstuhl für Chemische Physik, Universität Kiel (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. März 1966)

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Acetylenverbindungen der Metalle der 4. Hauptgruppe vom Typ (CH₃)₃M-C≡C-Y¹⁻³ haben wir eine Reihe weiterer Verbindungen synthetisiert. An dieser Stelle soll zunächst hierüber und über die Ultrarotspektren berichtet werden.

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Zur Darstellung der Verbindungen beschränken wir folgende Wege⁴⁻⁷:



(Trimethylgermyl)acetylen und (Trimethylgermyl)acetylen-*d*₁ wurden nach (1) und (Trimethylstannyl)acetylen nach (2) dargestellt, da letzteres sich – wie auch (Trimethylstannyl)chloracetylen – bei Gegenwart von Wasser sofort zersetzt. (Trimethylsilyl)-, (Trimethylgermyl)- und (Trimethylstannyl)methylacetylen wurden abschliesslich nach (3) dargestellt.

I. (Trimethylgermyl)acetylen

Zu 5,0 g (Trimethylgermyl)chloracetylen (0,028 Mol) in 5 ml Äther wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 50 ml einer ätherischen 0,9 N-Lösung von Phenyllithium (0,045 Mol) in einem Schuss gegeben. Nach 15 Minuten wurde mit 10 ml Wasser zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Abtrennung erfolgte gaschromatographisch an einer 6 m langen Säule, gefüllt mit 20% Glycol-bis-β-cyanäthyl-äther auf Kieselgur. Ausbeute 1,0 g (24,8%).

* Gültige Anschrift: (75) Karlsruhe, Hertzstrasse 16, Bau 35 (Deutschland).

2. (Trimethylgermyl)acetylen- d_1

In 10 ml trockenem Äther wurde aus 0.22 g Magnesium (0.009 Mol) und 1.1 g Äthylbromid (0.01 Mol) Äthylmagnesiumbromid bereitet. Dazu wurde 1.0 g (Trimethylgermyl)acetylen (0.007 Mol) gegeben und über Nacht gerührt. Anschliessend wurde mit 0.5 ml schwerem Wasser zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, bis zur Neutralität mit kaltem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Abtrennung erfolgte gaschromatographisch in zwei Stufen, zunächst an einer 6 m langen Säule, gefüllt mit 20% Glycol-bis- β -cyanäthyl-äther und dann an einer 4 m langen Säule, gefüllt mit 20% Dinonylphthalat auf Kieselgur. Ausbeute 0.35 g (35%).

3. (Trimethylstannyl)acetylen

In 50 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde aus 2.43 g Magnesium (0.1 Mol) und 11 g Äthylbromid Äthylmagnesiumbromid bereitet. Nebenher wurden in einen 250 ml-Vierhalskolben 40 ml Tetrahydrofuran gegeben und unter Rühren durch Einleiten von Acetylen bei 0° an diesem gesättigt. Die noch warme Lösung der Grignard'schen Verbindung wurde in einen erwärmbaren Tropftrichter gegeben und in 1½ Stunden in kleinen Portionen zu der Acetylenlösung getropft. Vor jeder Zugabe wurde abgewartet, bis sich keine Bläschen von Äthan mehr bildeten. Dabei wurde die Einleitung eines kräftigen Acetylenstromes beibehalten und nach der Zugabe noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur fortgesetzt. Schliesslich wurden 20 g Trimethylstannylchlorid in 10 ml Tetrahydrofuran zugetropft und über Nacht weitergerührt. Nach Zugabe von 50 ml trockenem n-Dibutyläther wurde abdestilliert bis reiner Dibutyläther übergang. Aus dem Destillat liess sich eine Fraktion isolieren, die bei 60–75°/190 mm Hg übergang und einen grösseren Anteil (Trimethylstannyl)acetylen enthielt. Die Abtrennung erfolgte gaschromatographisch an einer 4 m langen Säule, gefüllt mit 20% Silikonöl auf Kieselgur. Trägergas war trockener Wasserstoff. Ausbeute 2.0 g (10.5%).

4. (Trimethylsilyl)methylacetylen

Zunächst wurde aus 40 g Natrium (1.7 Mol) in n-Dibutyläther durch Einleiten von Acetylen Natriumacetylid hergestellt. Unter kräftigem Rühren wurden hierzu bei 100° 215 g Dimethylsulfat (1.7 Mol) getropft und das entweichende Gas bei –78° aufgefangen. Nebenher erfolgte die Darstellung von Äthylmagnesiumbromid aus 12.2 g Magnesium (0.5 Mol) und 60 g Äthylbromid (0.55 Mol) in 250 ml trockenem Äther. In diese Lösung wurde nun das gesammelte Methylacetylen-haltige Gas eingeleitet. Dabei kam der Äther in leichtes Sieden, und Methylacetylenmagnesiumbromid begann sich auszuscheiden. Nach mehrstündigem Rühren wurden 55 g Trimethylsilylchlorid (0.5 Mol) hinzugegeben und über Nacht weiter gerührt. Dann wurde der Kolbeninhalt auf Eis geschüttet, die ätherische Schicht abgetrennt, bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Eine für unsere Untersuchungen genügende Reinheit des (Trimethylsilyl)methylacetylen liess sich nur auf gaschromatographischem Wege unter Verwendung von Glycol-bis- β -cyanäthyläther als flüssiger Phase erreichen. Ausbeute 15.1 g (27%); Sdp 48–49°/130 mm Hg; n_D^{20} 1.4210. (Gef.: C, 64.6; H, 11.0. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Si}$ ber.: C, 64.2; H, 10.8; Si, 25.0%).

5. (Trimethylgermyl)methylacetylen

In 15 ml trockenem Äther wurde aus 0.37 g Magnesium (0.015 Mol) und 1.8 g

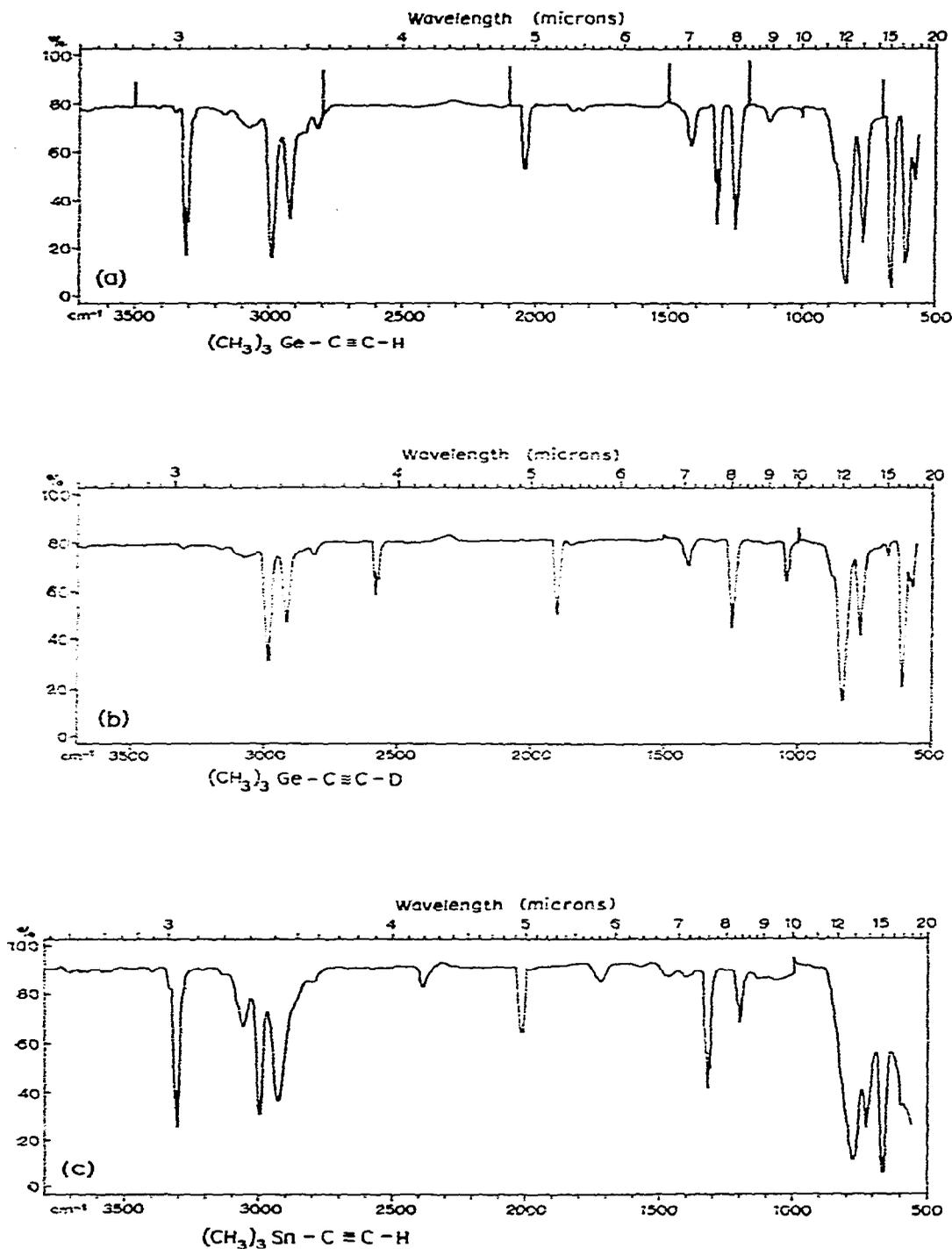


Fig. 1. UR-Gasspektren im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 550 cm^{-1} .

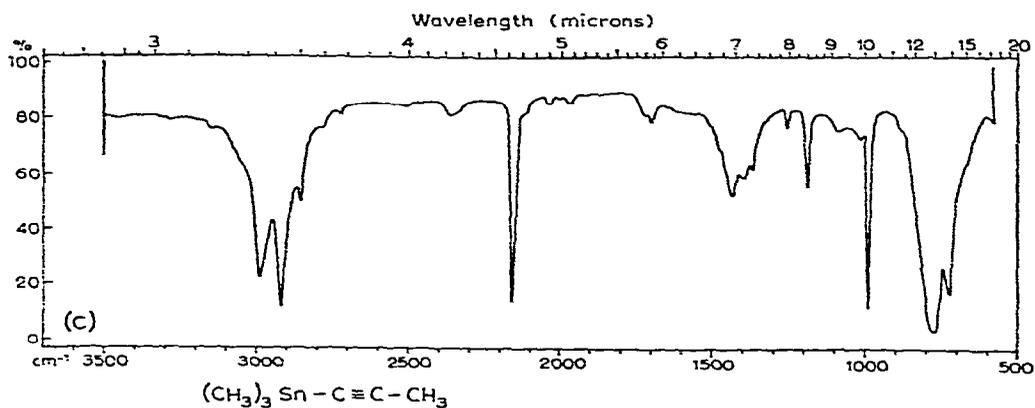
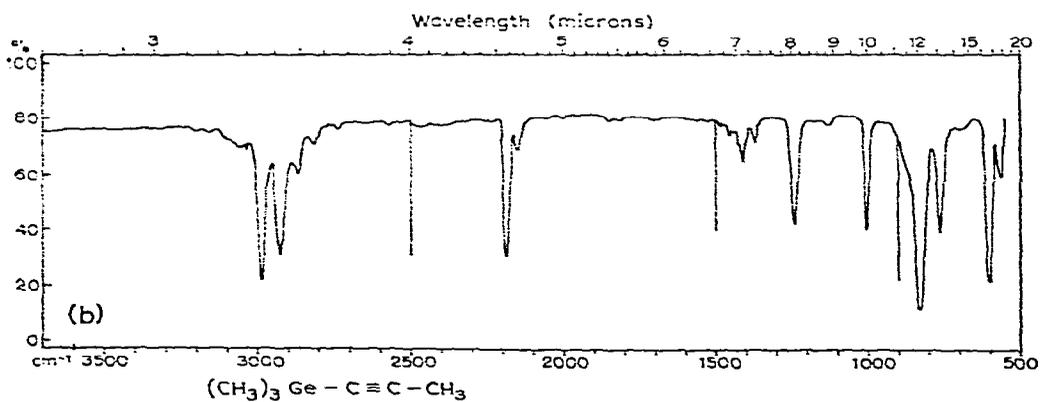
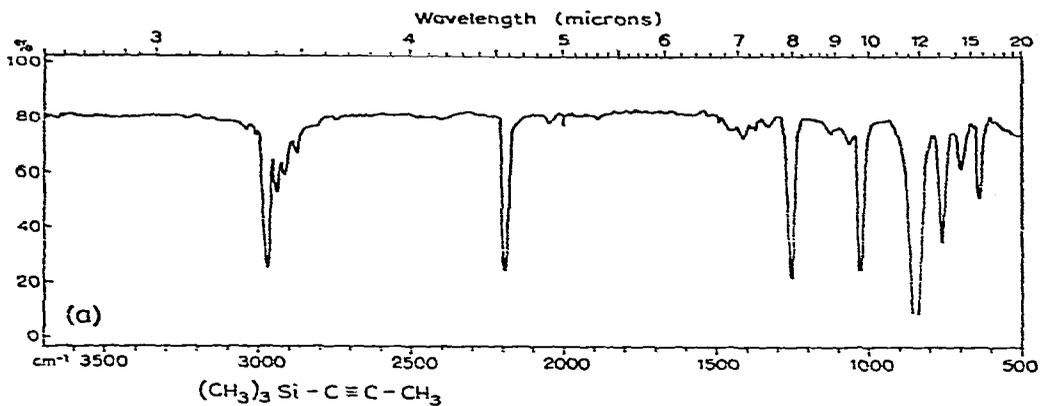


Fig. 2. UR-Gasspektren (a und b) und UR-Flüssigkeitsspektrum (c) im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 550 cm^{-1} .

Äthylbromid (0.017 Mol) eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid bereitet und in diese Methylacetylen, das – wie unter 4. beschrieben – bereitet wurde, eingeleitet. Bei mehrstündigem Rühren fiel Methylacetylenmagnesiumbromid aus. Dazu wurden dann 2.95 g Trimethylgermylbromid (0.015 Mol) getropft und über Nacht weiter gerührt. Dann wurde der Kolbeninhalt auf Eis geschüttet, die ätherische Schicht abgetrennt, bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Isolierung des (Trimethylgermyl)methylacetylen erfolgte auf gaschromatographischem Wege. Ausbeute 0.3 g (12.75%).

6. (Trimethylstannyl)methylacetylen

In 40 ml trockenem Äther wurde aus 1.1 g Magnesium (0.045 Mol) und 5.4 g Äthylbromid (0.05 Mol) eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid bereitet und in diese Methylacetylen, das – wie unter 4. beschrieben – bereitet wurde, eingeleitet. Bei mehrstündigem Rühren fiel Methylacetylenmagnesiumbromid aus. Dazu wurden dann 9 g Trimethylstannylchlorid (0.045 Mol) in 10 ml Äther getropft und über Nacht weiter gerührt. Anschliessend wurde die ätherische Lösung abdekantiert und unter Stickstoff fraktioniert. Dabei ist unbedingt auf den Ausschluss von Feuchtigkeit zu achten. Ausbeute 0.4 g (4.4%); Sdp. 67–68°/44 mm Hg; n_D^{20} 1.4836.

Soweit keine Analysen vorgenommen wurden, konnten alle Verbindungen aufgrund der UR- und NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden.

DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN DER VERBINDUNGEN

Die UR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrographen Modell 421 der Firma Bodenseewerk Perkin-Elmer im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} aufgenommen; das Raman-Spektrum des (Trimethylsilyl)methylacetylen mit einem photoelektrisch registrierenden Raman-Spektrometer der Firma Steinheil. Als Lichtquelle für den Raman-Spektrographen diente ein Niederdruckbrenner vom Toronto-Typ⁸.

Die beschriebenen Verbindungen gehören der Symmetrieklasse C_{2v} an. Wir haben es mit zwei Gruppen von Molekülen zu tun, die aus je 16 bzw. 19 Atomen aufgebaut sind.

Für den einfacheren Typ der monosubstituierten Acetylenverbindungen ergeben sich 42 Normalschwingungen, von denen 10 der Rasse A_1 , 4 der Rasse A_2 und 14 der Rasse E angehören.

Beim zweiten Typ ist der acetylenische Wasserstoff durch eine Methylgruppe substituiert. Dies hat das Auftreten von zusätzlich 2 A_1 -, 1 A_2 - und 3 E -Schwingungen zur Folge.

Die Schwingungen der Rasse A_1 sind UR- und Raman-aktiv, die Raman-Linien sind polarisiert. Die Schwingungen der Rasse A_2 sind UR-inaktiv bzw. Raman-verboden. Die Schwingungen der Rasse E sind UR- und Raman-aktiv, wobei die Raman-Linien teilpolarisiert sind.

Bei der Zuordnung der UR-Banden und Raman-Linien zu den von der Theorie geforderten Normalschwingungen stützen wir uns auf frühere Untersuchungen und dort zitierte Arbeiten⁹.

Wie bei allen bisher von uns untersuchten Verbindungen dieser Art treten sowohl im Bereich der C–H-Valenzschwingungen zwischen 2900 cm^{-1} und 3000 cm^{-1}

TABELLE I

ART DER NORMALSCHWINGUNGEN $(\text{CH}_3)_3\text{MC}\equiv\text{CY}$

Die bei den Verbindungen vom Typ des (Trimethylsilyl)methylacetylen zusätzlich auftretenden Schwingungen der Methylgruppe sind in dieser Übersicht nicht aufgeführt. Es handelt sich um folgende Schwingungen: Schwingungsrasse A_1 : je 1 $\nu_3(\text{CH}_3)$, $\delta_s \text{CH}_3$; Schwingungsrasse A_2 : 1 $\tau(\text{CH}_3)$; Schwingungsrasse E : je 1 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{CH}_3)$.

Schwingungsbild ^a	Schwingungsrasse		
	A_1	A_2	E
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	ν_1	ν_{11}	ν_{15} ν_{16}
$\nu_s(\text{CH}_3)$	ν_2		ν_{17}
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	ν_3	ν_{12}	ν_{18} ν_{19}
$\delta_s(\text{CH}_3)$	ν_4		ν_{20}
$\rho(\text{CH}_3)$	ν_5	ν_{13}	ν_{21} ν_{22}
$\tau(\text{MC}_3)$	ν_6		ν_{23}
$\delta(\text{MC}_3)$	ν_7		ν_{24}
$\rho(\text{MC}_3)$			ν_{25}
$\tau(\text{CH}_3)$		ν_{14}	ν_{26}
$\nu(\text{M}-\text{C}\equiv)$	ν_8		ν_{27}
$\delta(\text{M}-\text{C}\equiv)$			ν_{28}
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	ν_9		
$\nu(\equiv\text{C}-\text{Y})$	ν_{10}		
$\delta(\equiv\text{C}-\text{Y})$			ν_{29}

^a Eine Identifizierung der einzelnen Normalschwingungen mit derartig einfachen Schwingungsbildern, d.h. die Lokalisierung einer Normalschwingung auf jeweils nur eine Bindung bzw. einen Winkel im Molekül, ist nur unter der Voraussetzung einer weitgehenden Entkoppelung der Schwingungen möglich.

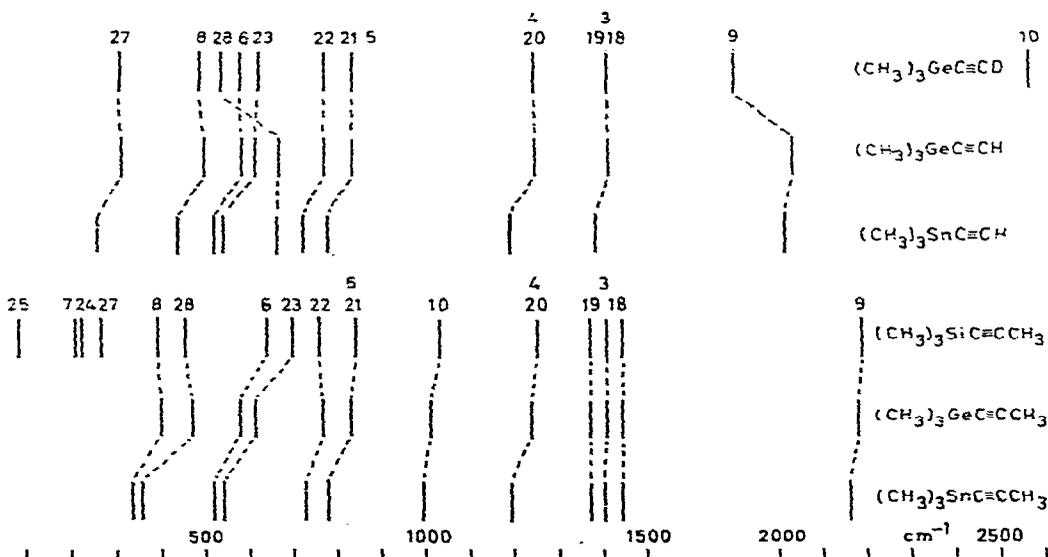


Fig. 3. Korrelationsdiagramm.

als auch im Bereich der C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1180 cm^{-1} und 1410 cm^{-1} jeweils nur zwei Banden auf, die der Gruppierung $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ zuzuordnen sind. Die Ursache hierfür dürfte die weitgehende Entkoppelung durch die schweren

TABELLE 2

BEOBACHTETE BANDEN (in cm^{-1})

m = mittel; s = stark; vs = sehr stark; vvs = äusserst stark; w = schwach; vw = sehr schwach; vvw = äusserst schwach; d = Schulter; p = polarisiert; dp = depolarisiert.

$(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CH (UR)}$			$(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CD (UR)}$			$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CH (UR)}$		
gasf.	$\bar{\nu}$.	Int.	gasf.	$\bar{\nu}$.	Int.	gasf.	$\bar{\nu}$.	Int.
3313						3310		
3310	3290	vs				3304	3280	vs
3302						3298		
2993			2990			3056		w
2988	2983	vs	2984	2982	vs	2994	2986	s
2923	2916	s	2918	2915	s	2927	2915	s
2818	2808	w	2815	2806	w	2790	2780	vw
			2589					
			2582	2569	m			
			2574					
	2455	w				2385	2360	vw
2049	2030	s	1910	1898	s	2013	2005	m
1858	1844	vw	1860	1850	vw	1739	1720	vw
1820	1808	vw	1820	1810	vw	1722	1705	vw
						1465	1455	vw
1415	1408	m	1413	1410	m	1400	1380	w
1325						1327		
1318	1310	w				1320	1310	w
1311		gasf. s				1314		gasf. s
1255		d	1255		d	1208		
1249	1241	s	1249	1241	s	1201	1188	w
			1052					
			1045	1040	w			
			1040		gasf. m			
835	833	vvs	835	833	vvs	775	775	vvs
770	769	s	769	769	s	728	723	s
669	669	d	670	670	vw	669	670	d
665	662	vvs				663	662	vvs
620	616	vs	620	619	vs		538	vs
591		d	590		d			
583	581	m	583	583	m		517	w
			532	535	s			
498	497	vs	488	486	vs		432	vs
	435	vw		420	vw			
	316	s		306	s		258	s

$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_3 (\text{UR})$			$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_3$ (Ram. in)		$(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CCH}_3 (\text{UR})$			$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CCH}_3$ (UR)	
gasf.	$\bar{\nu}$.	Int.	$\bar{\nu}$.	Int.	gasf.	$\bar{\nu}$.	Int.	$\bar{\nu}$.	Int.
2970	2963	vs	2977 dp	vs	2988	2978	vs	2986	s
2941					2941				
2937	2922	m	2916 p	s	2937	2918	vs	2919	s
2931					2931				
2910	2901	w	2896 p	vs	2922				
2870	2853	vw	2851	vw	2870	2858	w	2885	vw
					2815	2803	vw	2785	vw
					2740	2725	vw	2725	vw
					2465	2465	vw	2365	w
2191	2186	vs	2180	vs	2188	2180	vs	2160	s

(Fortsetzung) S. 471.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_3$ (UR)			$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_3$ (Raman)		$(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CCH}_3$ (UR)			$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CCH}_3$ (UR)	
gasf.	ν .	Int.	ν .	Int.	gasf.	ν .	Int.	ν .	Int.
2048	2042	vw	2039	vvw	2148	2140	w	2038	vvw
1940	1942	vvw			1845	1842	vvw	1725	vw
1885	1881	vvw			1810	1805	vvw	1706	vw
1445	1440	w	1440	vvw	1450	1440	w	1438	m
1408	1403	m	1407	vw	1410	1406	m	1400	m
1370	1372	vvw	1370 dp	w	1370	1370	m	1370	m
1328	1330	vvw							
1253	1247	vs	1248 dp	w	1242	1235	s	1190	m
1037			1012						
1033	1026	vs	1024 p	w	1008	1003	s	991	s
1028					1004				
848	840	vvs	843	vw	833	828	vvs	775	vvs
763	758	s	756 dp	w	765	763	s	725	m
700	695	m	693 dp	w	604	604	vs	538	vs
639	635	m	634 p	m	574	574	m	517	m
	530	vvw							
480	485	vw							
446	455	m	460	vvw	460	465	w	360	d
	393	w	395 dp	w	398	400	m	340	m
			268 dp	vw					
			220	w					
			206 dp	w					
			85	m					

Zentralatome sein. In der höher liegenden Bande einer Schwingungsart fallen stets alle antisymmetrischen, in der tieferen alle symmetrischen Schwingungen zusammen, wobei Intensitätsverschiebungen in Abhängigkeit vom Zentralatom interessant sind. Die der Methylgruppe in den Verbindungen vom Typ $(\text{CH}_3)_3\text{MC}\equiv\text{CCH}_3$ zukommenden entsprechenden Schwingungen äussern sich naturgemäss schwächer, konnten aber ebenfalls beobachtet werden. Die in allen UR-Spektren am stärksten auftretende Bande bei 775 cm^{-1} bis 840 cm^{-1} ist zwei C-H-Rockingschwingungen zuzuordnen. Die dritte (entartete) Rockingschwingung ist wesentlich schwächer und nähert sich in ihrer Frequenzlage mit zunehmendem Atomgewicht des Zentralatoms immer mehr der anderen Rockingbande. Eine Bande, die der Rockingschwingung der acetylenisch gebundenen Methylgruppe zuzuordnen wäre, wurde nicht mit Sicherheit beobachtet. Die bei 991 cm^{-1} bis 1026 cm^{-1} erscheinende Bande entspricht der $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ -Valenzschwingung. Im Bereich von 517 cm^{-1} bis 635 cm^{-1} erscheinen die den MC_3 -Valenzschwingungen zuzuordnenden Banden, deren Intensitätsverhältnisse ebenfalls einen Gang in Abhängigkeit vom Zentralatom M zeigen. Die zugehörigen Deformations- und Rockingschwingungen konnten nur teilweise beobachtet werden. Ohne Schwierigkeiten lässt sich die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei allen Verbindungen im Bereich von 1898 cm^{-1} bis 2186 cm^{-1} festlegen. Es bestätigt sich die Regel, dass die Schwingungen monosubstituierter Acetylenverbindungen um etwa 100 cm^{-1} bis 150 cm^{-1} niedriger erscheinen als die ähnlicher disubstituierter Acetylenverbindungen. Ähnlich leicht findet man in den Spektren der monosubstituierten Acetylenverbindungen die Banden, die der $\text{M}-\text{C}\equiv$ -Valenzschwingung (432 cm^{-1} bis 497 cm^{-1}), der $\text{M}-\text{C}\equiv$ -Deformationsschwingung (258 cm^{-1} bis 316 cm^{-1}), der $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingung (2882 cm^{-1} bis 2986 cm^{-1}) sowie $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Deformationsschwingung (535 cm^{-1} bis

TABELLE 3

ZUORDNUNGSTAFEL (Frequenzen in cm^{-1})

ν	$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{CD}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_3$ <i>b</i>	$(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CCH}_3$ <i>b</i>	$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CCH}_3$ <i>b</i>	
1	2983	2982	2986	2963	2978	2986	
2	2916	2915	2915	2901	2918	2919	
3	1408	1410	1380	1403	1406	1400	
4	1241	1241	1188	1247	1235	1190	
5	833	833	775	840	828	775	
6	581	583	517	635	574	517	
7	~ 220 ^a	~ 220 ^a	n. beob.	206	137 ²	~ 2918 1370	~ 2919 1370
8	497	486	432	393	400	340	
9	2030	1898	2005	2186	2180	2100	
10	3290	2599	3280	1026	1003	991	
15	2983	2982	2986	2963	2978	2986	
16	2983	2982	2986	2963	2978	2986	
17	2916	2915	2915	2901	2918	2919	
18	1408	1410	1380	1403	1406	1400	
19	1408	1410	1380	1403	1406	1400	
20	1241	1241	1188	1247	1235	1190	
21	833	833	775	840	828	775	
22	769	769	723	758	763	725	
23	616	619	538	695	604	538	
24	~ 220 ^a	~ 220 ^a	n. beob.	220	1440	~ 2978 1440	~ 2986 1438
25	n. beob.	n. beob.	n. beob.	85	n. beob.	n. beob.	n. beob.
26	n. beob.	n. beob.	n. beob.	n. beob.	n. beob.	n. beob.	n. beob.
27	316	305	258	268	n. beob.	n. beob.	n. beob.
28	662	535	602	455	465	360	

^a Aus einer analog bei der entsprechenden Siliciumverbindung auftretenden Oberschwingung geschätzt. ^b Die zusätzlichen Frequenzen in der Parallelspalte gehören zu der hier vorhandenen Methylgruppe. Die Bezifferung entspricht der Schwingungsbildern der Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{-M}\equiv$.

TABELLE 4

KOMBINATIONS- UND OBERSCHWINGUNGEN (in cm^{-1})

$(\text{CH}_3)_2\text{GeC}\equiv\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{GeC}\equiv\text{CD}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CH}$
2808 = 1408 + 1408	2806 = 1410 + 1410	2780 = 1380 + 1380
2455 = 1241 + 1241		2360 = 1188 + 1188
1844 = 616 + 1241	1855 = 619 + 1241	1720 = 538 + 1188
1808 = 581 + 1241	1810 = 583 + 1241	1705 = 517 + 1188
1310 = 662 + 662	1040 = 535 + 535	1310 = 662 + 662
660 = Verunrein.?	670 = Verunrein.?	670 = Verunrein.?
591 = 316 + 316	590 = 306 + 309	
435 = 220? + 220?	420 = 215? + 215?	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CCH}_3$
2853 = ?	2858 = ?	2855 = ?
	2803 = 1406 + 1406	2785 = 1400 + 1400
	2725 = 1370 + 1370	2725 = 1370 + 1370
	2465 = 1235 + 1235	2365 = 1190 + 1190
2042 = 635 + 1403	2140 = 763 + 1406	2038 = ?
1942 = 695 + 1247	1842 = 604 + 1235	1972 = 775 + 1190
1881 = 635 + 1247	1805 = 574 + 1235	1725 = 538 + 1190
		1706 = 517 + 1190
1330 = 635 + 695		
530 = 268 + 268		
485 = 206 + 268		

662 cm^{-1}) zuzuordnen sind. Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Schwingungen der Verbindungen vom Typ $(\text{CH}_3)_3\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$. Infolge einer starken mechanischen Koppelung über die Dreifachbindung hinweg liegt die der $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ -Valenzschwingung zuzuordnende Bande um $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ relativ hoch, die der $\text{M}-\text{C}\equiv$ -Valenzschwingung relativ niedrig bei 340 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} . Analog sind die zugehörigen Deformationsschwingungen verschoben.

Die nicht zugeordneten UR-Banden konnten fast ausnahmslos als Kombinations- bzw. Oberschwingungen gedeutet werden.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln und Chemikalien.

ZUSAMMENFASSUNG

(Trimethylgermyl)acetylen, (Trimethylgermyl)acetylen- d_1 und (Trimethylstannyl)acetylen sowie (Trimethylsilyl)-, (Trimethylgermyl)- und (Trimethylstannyl)-methylacetylen wurden synthetisiert, ihre Ultrarotspektren aufgenommen, vermessen und den von der Theorie geforderten Normalschwingungen zugeordnet.

SUMMARY

The following compounds: $(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CD}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CH}$ and $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CCH}_3$ have been synthesised. The IR spectra of these compounds have been investigated and the IR frequencies are interpreted in terms of normal vibrations.

LITERATUR

- 1 H. BUCHERT UND W. ZEIL, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 29 (1961) 317.
- 2 H. BUCHERT UND W. ZEIL, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1043.
- 3 W. STEINGROSS UND W. ZEIL, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 109.
- 4 H. G. VIEHE, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 3067.
- 5 E. R. JONES, L. SKATTEBÖL UND M. G. WHITING, *J. Chem. Soc.*, (1956) 4765.
- 6 T. F. RUTLEDGE, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 649.
- 7 T. F. RUTLEDGE, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 840.
- 8 W. ZEIL, H. PFÜRTNER, B. HAAS UND H. BUCHERT, *Z. Elektrochem.*, 67 (1963) 476.