

ORGANOGERMANIUMVERBINDUNGEN III*. DIE INFRAROTSPEKTREN VON TETRA-*n*-PROPYLGERMANIUM UND DER *n*-PROPYLGERMANIUMCHLORIDE

KLAUS ULBRICHT** UND VÁCLAV CHVALOVSKÝ

Institut für theoretische Grundlagen der chemischen Technik, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag-Suchbát 2 (Tschechoslowakei)

(Eingegangen den 3. November 1967)

SUMMARY

IR spectra of $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Ge}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeCl}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{GeCl}_2$ and $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-GeCl}_3$ in the region $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ are reported and the frequencies are assigned. Furthermore the spectra of $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Ge}$ and $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeCl}$ at -110° are communicated. The spectra show that several rotational isomers exist in the compounds. The Ge-C-stretching vibration frequencies of the *gauche*-form appear between 550 and 600 cm^{-1} and those of the *trans*-form between 640 and 670 cm^{-1} .

ZUSAMMENFASSUNG

Die Infrarotspektren im Bereich $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ von $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Ge}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeCl}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{GeCl}_2$ und $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{GeCl}_3$ werden mitgeteilt und die Frequenzen zugeordnet. Außerdem sind die Spektren von $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Ge}$ und $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeCl}$ bei -110° angegeben. Die Spektren weisen aus, daß in den Verbindungen verschiedene Rotationsisomere vorliegen. Die Ge-C-Valenzschwingungen der *gauche*-Konformation liegen zwischen 550 und 600 cm^{-1} , die der *trans*-Konformation zwischen 640 und 670 cm^{-1} .

1. EINLEITUNG

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an *n*-Propyläthoxygermanen^{1,2} war es notwendig, die IR-Spektren der *n*-Propylgermaniumverbindungen $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_n\text{GeCl}_{4-n}$ ($n=1$ bis 4) aufzunehmen und zuzuordnen. Die Methyl-³⁻⁷ und die Äthylgermaniumhalogenide^{3,7-9} sowie Tetramethyl-¹⁰ und Tetraäthylgermanium⁹ wurden infrarot- und Ramanspektroskopisch bereits eingehend untersucht. Die Schwingungsspektren der *n*-Propylgermaniumverbindungen sind außer dem IR-Spektrum von $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Ge}$ ¹¹, das jedoch nicht zugeordnet wurde, und einigen Frequenzen für $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeH}$ ^{12,13} in der Literatur unbekannt.

* II. Mitteilung: siehe Ref. 19.

** Arbeitsbereich für physikalische Methoden der analytischen Chemie am Institut für physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, DDR.

2. DIE IR-SPEKTREN UND IHRE ZUORDNUNG

Die gemessenen Frequenzen und ihre Zuordnungen sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt. Unter der Voraussetzung, daß die n-Propylgruppen frei rotieren und daß in einem Molekül nur äquivalente n-Propylgruppen vorliegen (*all-trans*- und *all-gauche*-Konformation), gehören Tetra-n-propylgermanium zur Punktgruppe T_d , Tri-n-propylgermaniumchlorid sowie n-Propylgermaniumtrichlorid zur Punktgruppe C_{3v} und Di-n-propylgermaniumdichlorid zur Punktgruppe C_{2v} . Mit Hilfe dieser Symmetriemodelle konnten die Spektren der entsprechenden Methyl- und Äthylgermaniumverbindungen^{4-6,8,10} befriedigend zugeordnet werden. Im vor-

TABELLE 1

IR-SPEKTRUM VON TETRA-n-PROPYLGERMANIUM (cm^{-1})^a

| Bei Normaltemperatur | Bei -110° | Zuordnung |
|----------------------|------------------|--|
| 403 ss | | $\delta(\text{C-C-C})$ <i>gauche</i> |
| 556 s | 557 sss | $\nu(\text{GeC})$ <i>gauche</i> |
| 565 (Sch) | | |
| 642 m | 642 st | $\nu(\text{GeC})$ <i>trans</i> |
| | 656 m | |
| 692 st | 685 sst | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>trans</i> |
| | 697 (Sch) | |
| 726 m | | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>gauche</i> |
| 806 s | 792 m | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>trans</i> |
| | 817 s | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>gauche</i> |
| 890 ss | 890 s | $\rho(\text{CH}_3)$ out of plane |
| | 986 st | |
| 1006 m | 1005 m | $\nu(\text{C-C})$ |
| 1030 s | 1030 m | |
| 1065 (Sch ?) | 1066 (Sch ?) | |
| 1072 st | 1071 sst | $\rho(\text{CH}_3)$ in plane |
| 1188 (Sch ?) | 1181 m | |
| 1197 s | 1190 s | $\tau(\text{CH}_2) + (\text{CH}_2)$ |
| 1212 s | 1213 s | |
| 1265 sss | 1266 ss | |
| 1288 ss | 1296 s | |
| 1330 m | 1331 st | |
| 1375 m | 1370 st | $\delta_s(\text{CH}_3)$ |
| 1421 m | 1423 st | $\delta(\text{CH}_2)$ |
| ~1455 (Sch) | 1458 (Sch) | $\delta_{as}(\text{CH}_3) + (\text{CH}_2)$ |
| 1461 st | 1465 sst | |
| 2614 ss | | |
| 2658 ss | | |
| 2727 ss | | |
| 2818 s | | |
| 2869 sst | | $\nu_s(\text{CH}_2)$ |
| 2905 (Sch) | | $\nu_s(\text{CH}_3)$ |
| 2927 sst | | $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ |
| 2957 sst | | $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ |

^a Intensitäten: sst sehr stark, st stark, m mittel, s schwach, ss sehr schwach, sss sehr sehr schwach, (Sch) Schulter.

TABELLE 2

IR-SPEKTRUM VON TRI-*n*-PROPYLGERMANIUMCHLORID (cm^{-1})

| Bei Normaltemperatur | Bei -110° | Zuordnung |
|----------------------|--------------------|--|
| 404 s | 406 ss | $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ <i>gauche</i> |
| 563 s | 564 ss | $\nu(\text{GeC})$ <i>gauche</i> |
| 584 s | ~ 577 (Sch ?) | |
| 625 (Sch) | 624 s | |
| 653 (Sch) | 655 m | $\nu(\text{GeC})$ <i>trans</i> |
| 664 m | 666 m | |
| 692 st | 693 sst | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>trans</i> |
| 733 m | 733 s | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>gauche</i> |
| 808 s | 801 s-m | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>trans</i> |
| | 809 s-m | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>gauche</i> |
| 879 ss | 880 (Sch) | $\rho(\text{CH}_3)$ out of plane |
| 891 ss | 892 s | |
| | 919 ss | |
| | 998 m | $\nu(\text{C}-\text{C})$ |
| 1009 m | 1008 m | |
| 1030 s | 1030 s-m | $\rho(\text{CH}_3)$ in plane |
| 1072 sst | 1073 sst | |
| 1194 s | 1193 s | |
| 1211 s | 1215 s | $\tau(\text{CH}_2) + (\text{CH}_2)$ |
| | 1230 ss | |
| 1288 ss | 1298 ss | |
| 1335 m | 1335 s-m | |
| 1376 m | 1376 m | $\delta_s(\text{CH}_3)$ |
| 1415 m | 1416 m | $\delta(\text{CH}_2)$ |
| 1453 (Sch) | 1455 (Sch) | $\delta_{as}(\text{CH}_3) + (\text{CH}_2)$ |
| 1461 st | 1463 sst | |
| 2619 ss | 2618 ss | |
| 2659 ss | 2653 ss | |
| | 2669 (Sch) | |
| 2734 ss | 2733 ss | |
| | 2746 ss | |
| | 2801 s | |
| 2812 s, br | 2819 s | |
| | 2833 s | |
| 2871 sst | 2870 sst | $\nu_s(\text{CH}_2)$ |
| 2897 (Sch ?) | 2899 sst | $\nu_s(\text{CH}_3)$ |
| ~ 2907 sst | 2914 (Sch) | |
| 2933 sst | 2933 sst | $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ |
| 2960 sst | 2961 sst | $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ |

liegenden Fall sollen bei der Interpretation der Spektren die Schwingungen der $\text{C}_n\text{GeCl}_{4-n}$ -Gerüste und die der *n*-Propylgruppen getrennt diskutiert werden.

2.1. Die Schwingungen der $\text{C}_n\text{GeCl}_{4-n}$ -Gerüste

Da die Gerüstdeformationsschwingungen außerhalb des Meßbereichs des verwendeten Gerätes (400 bis 5000 cm^{-1}) liegen, kommen hier nur die Gerüstvalenzschwingungen in Betracht. Nach den Auswahlregeln der oben angegebenen Punktgruppen ergeben sich für die einzelnen $\text{C}_n\text{GeCl}_{4-n}$ -Gerüste folgende infrarotaktive Schwingungen:

TABELLE 3

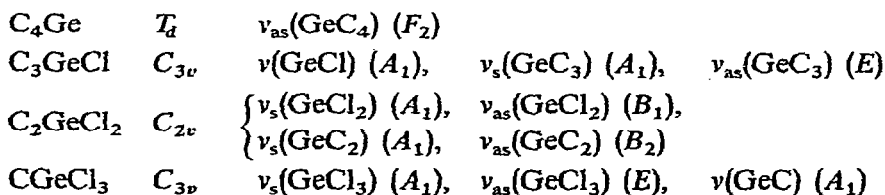
IR-SPEKTRUM VOM DI-*n*-PROPYLGERMANIUMDICHLORID

| (cm ⁻¹) | Zuordnung |
|---------------------|--|
| 406 st | $\nu_{as}(\text{GeCl}_2)$ |
| 568 (Sch) | $\nu(\text{GeC})$ <i>gauche</i> |
| 578 s | |
| 593 (Sch) | |
| 642 (Sch) | |
| 657 s | |
| 664 s | $\nu(\text{GeC})$ <i>trans</i> |
| 693 st | |
| 737 m | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>trans</i> |
| 804 (Sch ?) | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>gauche</i> |
| 810 s | |
| 876 ss-s | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>trans + gauche</i> |
| 893 ss | |
| 926 ss | |
| 1012 m | |
| 1030 (Sch) | $\rho(\text{CH}_3)$ out of plane |
| 1074 st | |
| 1164 sss | $\nu(\text{C-C})$ |
| 1194 s | |
| 1211 s | $\rho(\text{CH}_3)$ in plane |
| 1228 s | |
| 1289 ss-s | |
| 1339 s | |
| 1380 m | |
| 1408 (Sch) | $\tau(\text{CH}_2) + (\text{CH}_2)$ |
| 1413 m | |
| 1454 (Sch) | $\delta_s(\text{CH}_3)$ |
| 1463 st | |
| 2618 ss | $\delta(\text{CH}_2)$ |
| 2663 ss | |
| 2739 ss | $\delta_{as}(\text{CH}_3) + (\text{CH}_2)$ |
| 2803 ss | |
| 2875 sst | $\nu_s(\text{CH}_2)$ |
| 2907 st | |
| 2936 sst | $\nu_s(\text{CH}_2)$ |
| 2965 sst | |
| | $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ |
| | $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ |

TABELLE 4

IR-SPEKTRUM VON *n*-PROPYLGERMANIUMTRICHLORID

| (cm ⁻¹) | Zuordnung |
|---------------------|---|
| 416 sst | $\nu(\text{GeCl}_3) + \delta(\text{C-C-C})$ <i>gauche</i> |
| 434 sst | |
| 455 (Sch) | |
| 590 m | $\nu(\text{GeC})$ <i>gauche</i> |
| 664 m | $\nu(\text{GeC})$ <i>trans</i> |
| 698 st | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>trans</i> |
| 743 m | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>gauche</i> |
| 807 s | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>trans</i> |
| 814 s | $\rho(\text{CH}_2)$ <i>gauche</i> |
| 874 ss | $\rho(\text{CH}_3)$ out of plane |
| 892 ss-s | |
| 928 | |
| 1013 m | $\nu(\text{C-C})$ |
| 1068 (Sch) | |
| 1075 st | $\rho(\text{CH}_3)$ in plane |
| 1166 sss | |
| 1191 m | $\tau(\text{CH}_2) + (\text{CH}_2)$ |
| 1208 (Sch) | |
| 1225 s | |
| 1287 s | $\delta_s(\text{CH}_3)$ |
| 1340 s | |
| 1384 m | $\delta(\text{CH}_2)$ |
| 1401 s | |
| 1414 s | $\delta_{as}(\text{CH}_3) + (\text{CH}_2)$ |
| 1454 (Sch) | |
| 1461 st | $\nu_s(\text{CH}_2)$ |
| 2616 ss | |
| 2664 ss | $\nu_s(\text{CH}_3)$ |
| 2746 ss | |
| 2804 ss | $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ |
| 2877 st | |
| 2915 (Sch) | $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ |
| 2937 st | |
| 2970 sst | $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ |



Die Schwingungsrassen sind jeweils in der Klammer angegeben.

Nach den Ergebnissen an Methyl- und Äthylgermaniumchloriden³⁻⁹ sind die Ge-Cl-Valenzschwingungen zwischen 350 und 430 cm⁻¹ zu erwarten. Oberhalb 400 cm⁻¹ sollten nur $\nu_{as}(\text{GeCl}_2)$, $\nu_s(\text{GeCl}_3)$ und $\nu_{as}(\text{GeCl}_3)$ zu beobachten sein, die

auch in den erhaltenen Spektren der *n*-Propylgermaniumchloride zugeordnet werden konnten (siehe Tabelle 3 und 4).

Die Ge–C-Valenzschwingungen liegen in den Methyl- und Äthylgermaniumverbindungen^{3–10} zwischen 550 und 650 cm^{-1} . In den IR-Spektren sämtlicher untersuchten *n*-Propylderivate treten in diesem Gebiet zwei Banden bzw. Bandengruppen einmal zwischen 550 und 600 cm^{-1} und zum anderen zwischen 640 und 670 cm^{-1} auf (siehe Abbildung 1). Diese beiden Banden können jedoch nicht in Analogie zu den Methyl- und Äthylgermaniumverbindungen der symmetrischen und der antisymmetrischen Germanium–Kohlenstoff-Valenzschwingung entsprechen, da

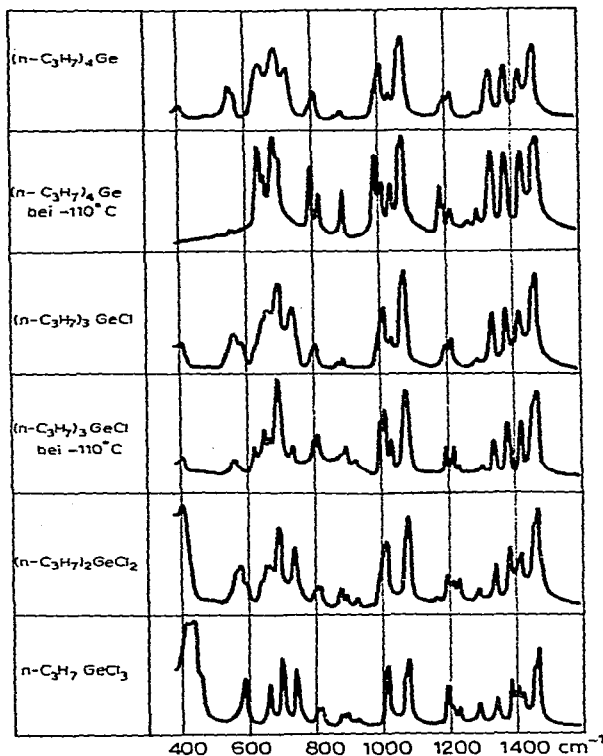
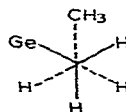
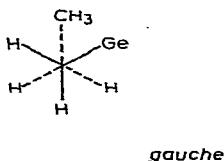
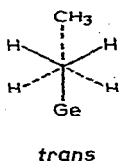


Abb. 1. Die Infrarotspektren der Verbindungen $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_n\text{GeCl}_{4-n}$ ($n=1-4$) im Bereich 400–1500 cm^{-1} .

- (1) die $\nu_3(\text{GeC}_4)$ für die Symmetrie T_d infrarotaktiv ist und
- (2) auch im IR-Spektrum von $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{GeCl}_3$ beide Banden auftreten, obwohl nur eine Ge–C-Valenzschwingung möglich ist.

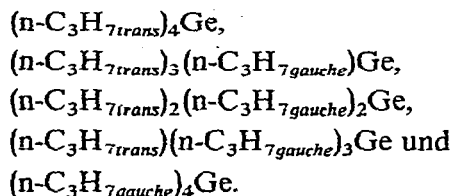
Entsprechend den Ergebnissen an *n*-Propylhalogeniden¹⁴, *n*-Propylmercaptan¹⁵ und *n*-Propylzinnverbindungen^{16,17} ist zu erwarten, daß in den *n*-Propyl-



germaniumverbindungen verschieden rotationsisomere Formen vorliegen. Diese Konformationen unterscheiden sich hinsichtlich der Orientierung zur C_1-C_2 -Bindung der *n*-Propylgruppe wobei die beiden *gauche*-Formen spektroskopisch gleichwertig sind. Das Vorhandensein von Rotationsisomeren macht sich in Unterschieden zwischen dem Flüssigkeits- und dem Kristallspektrum einer Substanz bemerkbar. Im kristallinen Zustand liegt nur ein Isomeres vor, im Falle der *n*-Propylhalogenide¹⁴ die *trans*-Form, während die Flüssigkeit ein Gemisch der *trans*- und *gauche*-Form darstellt. Da sich die beiden Isomeren der *n*-Propylhalogenide insbesondere in der Lage der C-X-Valenzschwingung unterscheiden [z.B. $\nu(\text{CBr})$ in *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$: 563 und 642 cm^{-1}]¹⁴, sind in den Spektren der *n*-Propylgermaniumverbindungen beim Übergang vom flüssigen zum kristallinen Zustand beträchtliche Veränderungen im Gebiet der Ge-C-Valenzschwingungen zu erwarten.

Wir haben deshalb die IR-Spektren von $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{Ge}$ (400 bis 1800 cm^{-1}) und $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeCl}$ (400 bis 4000 cm^{-1}) aufgenommen, die ebenfalls in Abbildung 1 dargestellt sind. Während Tetra-*n*-Propylgermanium bei dieser Temperatur praktisch vollständig kristallisiert war, konnten vom Tri-*n*-propylgermaniumchlorid nur größere kristalline Bezirke innerhalb der Flüssigkeit erhalten werden. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß der Übergang zur tieferen Temperatur mit erheblichen Veränderungen in den Spektren verbunden ist, was das Vorliegen von Rotationsisomeren anzeigt. Besonders fällt auf, daß die Banden zwischen 550 und 600 cm^{-1} im Festkörperspektrum von Tetra-*n*-propylgermanium fast völlig verschwinden und auch beim Tri-*n*-propylgermaniumchlorid ihre Intensität mit sinkender Temperatur beträchtlich abnimmt. Dies ist ein weiterer Grund dafür, daß von den beiden Banden bzw. Bandengruppen im Gebiet der Ge-C-Valenzschwingungen nicht eine zu der symmetrischen und eine zu der antisymmetrischen Ge-C-Valenzschwingung gehören kann. Ihr Ursprung liegt vielmehr in den Ge-C-Valenzschwingungen verschiedener Rotationsisomere, wobei sich die Frequenzen der symmetrischen und der antisymmetrischen Ge-C-Valenzschwingung eines Isomeren jeweils nur gering voneinander unterscheiden. In Übereinstimmung mit den Angaben von Brown und Sheppard¹⁴ über *n*-Propylhalogenide sowie von Taimsalu und Wood^{16,17} über *n*-Propylzinnverbindungen ordnen wir die Banden der Kristallspektren (640 bis 670 cm^{-1}) dem *trans*-Isomeren zu. Wie das Spektrum des festen Tetra-*n*-propylgermaniums zeigt, ist jedoch auch bei -110° noch eine geringe Menge des *gauche*-Isomeren vorhanden.

Wie Cummins¹⁸ für die *n*-Butylzinnverbindungen nachweisen konnte, kommen neben den Molekülen, in denen sämtliche *n*-Propylgruppen die gleiche Konformation besitzen, auch intramolekulare Isomerengemische vor. Für Tetra-*n*-propylgermanium ergeben sich somit 5 verschiedene Formen:

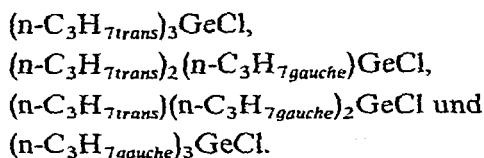


Unter der Annahme tetraedrischer Verteilung um das Germanium sind im

Gebiet der Ge-C(*trans*)-Valenzschwingungen (640 bis 670 cm^{-1}) 6 Schwingungsbanden [$\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_4)$, $\nu_{\text{s}}(\text{GeC}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{GeC}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_2)$ und $\nu(\text{GeC})$] zu erwarten. Entsprechendes gilt für die Ge-C(*gauche*)-Valenzschwingungen (550 bis 600 cm^{-1}).

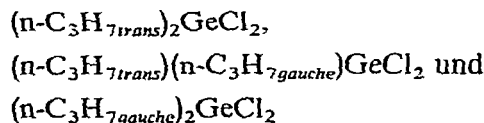
In den Spektren überlagern sich diese Schwingungsbanden, und wir erhalten für das flüssige Tetra-*n*-propylgermanium eine Bande mit einer Schulter für die Ge-C(*gauche*)- und eine Bande für die Ge-C(*trans*)-Valenzschwingungen, die erst im Spektrum bei -110° aufspaltet. Allerdings kann nicht entschieden werden, ob bei dieser Aufspaltung auch eine eventuelle Erniedrigung der Symmetrie des Tetra-*n*-propylgermaniums im festen Zustand und das damit verbundene Auftreten der $\nu_{\text{s}}(\text{GeC}_4)$ im IR-Spektrum eine Rolle spielen.

Entsprechend sind für die verschiedenen Formen des Tri-*n*-propylgermaniumchlorids



5 Ge-C(*trans*)- bzw. 5 Ge-C(*gauche*)-Valenzschwingungsbanden zu erwarten [$\nu_{\text{s}}(\text{GeC}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{GeC}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_2)$, $\nu(\text{GeC})$], von denen in den IR-Spektren bei Normaltemperatur und bei -110° nur 3 bzw. 2 beobachtet werden können.

Nur im IR-Spektrum von Di-*n*-propylgermaniumdichlorid werden die für die 3 Formen



geforderten 3 Ge-C(*trans*)- bzw. 3 Ge-C(*gauche*)-Valenzschwingungsbanden [$\nu_{\text{s}}(\text{GeC}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_2)$, $\nu(\text{GeC})$] auch tatsächlich einzeln gefunden.

n-Propylgermaniumtrichlorid ergibt erwartungsgemäß für die *trans*- und die *gauche*-Konformation jeweils nur eine Ge-C-Valenzschwingungsbande.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die beobachteten Ge-C-Valenzschwingungsbanden hinsichtlich der Rotationsisomeren klar getrennt werden können. Durch das Vorliegen verschiedener intramolekularer Isomerengemische und durch die geringe Frequenzdifferenz zwischen der symmetrischen und der antisymmetrischen Ge-C-Valenzschwingung eines Isomeren erscheint eine detailliertere Zuordnung für die Verbindungen mit mehr als einer *n*-Propylgruppe im Molekül innerhalb der *trans*- und der *gauche*-Konformation nicht ohne Willkür und soll hier unterbleiben. In den Tabellen werden sie deshalb als $\nu(\text{GeC})_{\text{trans}}$ und $\nu(\text{GeC})_{\text{gauche}}$ zusammengefaßt. Aus den angeführten Gründen ist es auch nicht möglich, anhand der Ge-C-Valenzschwingungen Genaueres über die Symmetrie der vorliegenden Verbindungen auszusagen.

2.2 Die Schwingungen der *n*-Propylgruppen

Bei der Zuordnung der Schwingungen der *n*-Propylgruppen stützen wir uns

auf die Spektren der festen und flüssigen *n*-Propylhalogenide¹⁴ sowie die Spektren von Tetra-*n*-propylzinn¹⁶ und Tri-*n*-propylzinnchlorid¹⁷. Die getroffenen Zuordnungen sind in den Tabellen 1 bis 4 angegeben. Auf eine Unterscheidung zwischen den Schwingungen der an Kohlenstoff und der an Germanium gebundenen Methylgruppen haben wir verzichtet. Die in den Tabellen verwendeten Klammern für die CH₃-rocking, die C-C-Valenz, die CH₂-twisting- und die CH₂-wagging-Schwingungen bedeuten, daß die angegebenen Schwingungen in diesem Bereich auftreten, eine genauere Zuordnung aber schwierig ist.

Nach den Angaben von Brown und Sheppard¹⁴ besitzt die *trans*-Form der *n*-Propylhalogenide die Symmetrie C_s und die *gauche*-Form die Symmetrie C₁. Da nach beiden Punktgruppen sämtliche Grundschiebungen infrarotaktiv sind, ist eine Unterscheidung zwischen beiden Isomeren hinsichtlich der Anzahl der Schwingungsbanden nicht möglich. Die Erhöhung der Anzahl der Schwingungsbanden im Gebiet der *n*-Propylschwingungen in den Tieftemperaturspektren gegenüber den Spektren bei Normaltemperatur kann folglich nicht durch eine Symmetrieänderung hervorgerufen werden. Die Aufspaltung der Banden bei etwa 800, 1000 und 1090 cm⁻¹ hängt vielmehr mit der Zunahme der Intensität der Schwingungsbanden der *trans*-Konformation mit fallender Temperatur zusammen, wodurch diese besser von den Banden der *gauche*-Konformation getrennt werden. Besonders deutlich zeigt sich dieser Vorgang, wenn man die Spektren der flüssigen Verbindungen mit dem Spektrum des z.T. kristallisierten Tri-*n*-propylgermaniumchlorids und dem des praktisch vollständig kristallisierten Tetra-*n*-propylgermaniums vergleicht (siehe Abbildung 1). Die Intensität der betrachteten Banden der *trans*-Konformation nimmt in gleicher Reihenfolge sukzessiv zu.

3. EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren bei Normaltemperatur wurden mit dem Ultrarotspektrophotometer UR 20 der Firma Carl Zeiß Jena von 400 bis 4000 cm⁻¹ und die bei -110° mit dem UR 10 derselben Firma unter Standardbedingungen aufgenommen. Die Substanzen kamen zwischen KBr-Scheiben in kapillarer und 0.02 mm Schichtdicke zur Aufnahme. Die Eichung erfolgte mit Trichlorbenzol, Polystyrol und im Einstrahlbetrieb mit Wasserdampf.

Die Darstellung und die physikalischen Konstanten der behandelten *n*-Propylgermaniumverbindungen wurden bereits an anderer Stelle¹ beschrieben.

DANK

Dem Germanium Research Committee danken wir für freundliche Überlassung des Tetrachlorgermans und Tetrapropylgermans. Herrn SEDLÁČEK, Institut für makromolekulare Chemie der ČSAV in Prag, danken wir für die Unterstützung bei der Tieftemperaturaufnahme von Tetra-*n*-propylgermanium und Herrn Dr. GEISSLER, Arbeitsbereich für physikalische Methoden der analytischen Chemie der DAW in Berlin, für die Aufnahme von Tri-*n*-propylgermaniumchlorid bei -110°.

LITERATUR

- 1 K. ULBRICHT, M. JAKOUBKOVÁ UND V. CHVALOVSKÝ, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, im Druck.
- 2 K. ULBRICHT, V. VAISAROVÁ, V. BAŽANT UND V. CHVALOVSKÝ, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
- 3 N. A. TSCHUMAJEWSKI, *Opt. Spektrosk.*, 13 (1962) 68.
- 4 J. R. ARONSON UND J. R. DURIG, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 219.
- 5 E. GRIFFITH, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1335.
- 6 D. F. VAN DE VONDEL UND G. P. VAN DER KERK, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 74 (1965) 453.
- 7 R. J. CROSS UND F. GLOCKLING, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 146.
- 8 E. R. LIPPINCOTT, P. MERCIER UND M. C. TOBIN, *J. Phys. Chem.*, 57 (1953) 939.
- 9 K. M. MACKAY UND R. WATT, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 336.
- 10 E. R. LIPPINCOTT UND M. C. TOBIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4141.
- 11 L. A. LEITES, JU. P. JEGOROW, G. JA. SUJEW A UND W. A. PONOMARENKO, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1961) 2132.
- 11 L. A. LEITES, JU. P. JEGOROW, G. JA. SUJEW A UND W. A. PONOMARENKO, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1961) 2132.
- 12 R. MATHIS-NOEL, F. MATHIS UND J. SATGÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 676.
- 13 R. MATHIS, J. SATGÉ UND F. MATHIS, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1463.
- 14 J. K. BROWN UND N. SHEPPARD, *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954) 1164.
- 15 M. HAYASHI, Y. SHIRO UND H. MURATA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39 (1966) 112.
- 16 P. TAIMSALU UND J. L. WOOD, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 1754.
- 17 P. TAIMSALU UND J. L. WOOD, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1043.
- 18 R. A. CUMMINS, *Aust. J. Chem.*, 18 (1965) 985.
- 19 K. REMTOVÁ UND V. CHVALOVSKÝ, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, im Druck.