

## DARSTELLUNG UND SCHWINGUNGSSPEKTREN DER VERBINDUNGEN (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiC≡CCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>GeC≡CCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnC≡CCl UND (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PbC≡CCl

WOLFGANG STEINGROSS UND WERNER ZEIL

Lehrstuhl für Chemische Physik, Universität Kiel\* (Deutschland)

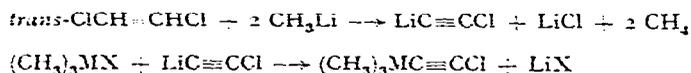
(Eingegangen den 15. Dezember 1965)

In vielen Arbeiten über Acetylene werden die Eigenschaften der C≡C-Bindung als weitgehend konstant angesehen<sup>1,2</sup>. Auf Grund verschiedener Untersuchungen, die wir in den letzten Jahren durchgeführt haben<sup>3-5</sup>, ist anzunehmen, dass diese Konstanz nicht besteht.

In dieser Arbeit soll über die Darstellung von metallorganischen Chloracetylenen vom Typ (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>M-C≡C-Cl und deren Schwingungsspektren berichtet werden. Ziel unserer Untersuchungen war, festzustellen, inwieweit die π-Elektronen der C≡C-Bindung in der Lage sind, einerseits mit den p-Elektronen des Chloratoms und andererseits mit symmetrieeigneten unbesetzten d-Orbitalen des Metallatoms in Wechselwirkung zu treten.

### DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Ausser (Trimethylsilyl)chloracetylen<sup>6</sup> wurden sämtliche Verbindungen erstmals von uns dargestellt. Die Darstellung erfolgte nach dem Schema:



Über die Handhabung von Lithiumchloracetylid wird auf Viehe<sup>6</sup> verwiesen.

#### 1. (Trimethylsilyl)chloracetylen

Bei 0° wurden in 45 Minuten zu 200 ml einer ätherischen 1.2 N-Lösung von Methylolithium unter Rühren 9 g 1,2-trans-Dichloräthylen getropft und noch etwa eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt bis die Methanentwicklung beendet war. Dann wurden tropfenweise 11 g Trimethylsilylchlorid zugegeben. Nachdem über Nacht weiter gerührt worden war, wurde das Reaktionsgemisch in eishaltiges Wasser gegeben, die ätherische Schicht abgetrennt, bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Das so erhaltene (Trimethylsilyl)chloracetylen ist stets durch etwas Hexamethyldisiloxan verunreinigt, das sich durch fraktionierte Destillation nicht entfernen lässt. Dies gelingt aber leicht auf gaschromatographischem Wege. An einer 4 m langen Säule von 20% Glycol-bis-β-cyanäthyläther auf Kieselgur (ø 50 mm) konnten wir bei einem Eingangsdruck von 0.5 atm (H<sub>2</sub>) und einer Arbeitstemperatur von 90° pro Trennung maximal 8 g Substanz

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

aufgeben. Die Durchflusszeit betrug 8 Minuten. Ausbeute 6.5 g (52.5 %); Sdp.  $44^{\circ}/103$  mm Hg;  $n_D^{20}$  1.4346. (Gef.: C, 45.4; H, 6.4; Cl, 26.3.  $C_5H_9ClSi$  ber.: C, 45.3; H, 6.8; Cl, 26.7 %.) Die Verbindung hat einen charakteristischen Geruch und ist nach unseren Erfahrungen auch ohne besondere Massnahmen stabil.

### 2. (Trimethylgermyl)chloracetylen

Bei  $0^{\circ}$  wurden in 30 Minuten zu 100 ml einer ätherischen 1-N-Lösung von Methylolithium unter Rühren 4.7 g 1,2-trans-Dichloräthylen getropft und noch etwa eine Stunde bei Raumtemperatur weiter gerührt bis die Methanentwicklung beendet war. Dann wurden tropfenweise 9.5 g Trimethylgermylbromid zugegeben. Nachdem über Nacht weiter gerührt worden war, wurde das Reaktionsgemisch in eishaltiges Wasser gegeben, die ätherische Schicht abgetrennt, bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Ausbeute 3.1 g (36.5 %); Sdp.  $51^{\circ}/65$  mm Hg;  $n_D^{20}$  1.4525. (Gef.: C, 34.1; H, 5.21; Cl, 20.3; Ge, 40.6.  $C_5H_9ClGe$  ber.: C, 33.9; H, 5.11; Cl, 20.0; Ge, 41.0 %.) Die Verbindung ähnelt in ihrem Verhalten (Trimethylsilyl)chloracetylen. Ihr Geruch ist intensiver.

### 3. (Trimethylstannyl)chloracetylen

Bei  $0^{\circ}$  wurden in 45 Minuten zu 250 ml einer ätherischen 0.8-N-Lösung von Methylolithium unter Rühren 9.7 g 1,2-trans-Dichloräthylen getropft und noch etwa eine Stunde bei Raumtemperatur weiter gerührt bis die Methanentwicklung beendet war. Dann wurden tropfenweise 20 g Trimethylstannylchlorid in etwas abs. Äther zugegeben. Nachdem über Nacht weiter gerührt worden war, wurde die ätherische Lösung abdekantiert und der Rückstand noch einmal mit Äther gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden anschliessend unter Stickstoff und sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 15.9 g (71.5 %); Sdp.  $67-68^{\circ}/44$  mm Hg;  $n_D^{20}$  1.4915. (Gef.: C, 26.8; H, 4.3; Cl, 16.3; Sn, 52.4.  $C_5H_9ClSn$  ber.: C, 26.9; H, 4.1; Cl, 15.9; Sn, 53.1 %.) (Trimethylstannyl)chloracetylen ist extrem feuchtigkeitsempfindlich, was eine Zersetzung nicht umgesetzten Lithiumchloracetylids mit Wasser unmöglich macht. Deshalb darf bei der Isolierung der Verbindung auf keinen Fall bis zur Trockne destilliert werden. Zweckmässigerweise lässt man die Apparatur unter Beibehaltung des Vakuums erkalten und bringt sie dann erst mit Stickstoff auf Normaldruck. Schutzgitter verwenden! Die Verbindung ist unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit begrenzt haltbar. Beim Erwärmen wird die Abspaltung von Chloracetylen beobachtet. Der Geruch ist unangenehm.

### 4. (Trimethylplumbyl)chloracetylen

In 250 ml Äther wurde aus 3.5 g Lithium und 35.5 g Methyljodid eine etwa 1-N-Lösung von Methylolithium hergestellt. Dazu wurden bei  $0^{\circ}$  in 45 Minuten unter Rühren 12.1 g 1,2-trans-Dichloräthylen getropft und noch etwa eine Stunde bei Raumtemperatur weiter gerührt bis die Methanentwicklung beendet war. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit zu einer Suspension von 36.0 g Trimethylplumbylchlorid in etwas Äther gegeben. Nachdem über Nacht weiter gerührt worden war, wurde die ätherische Lösung abdekantiert und der Rückstand noch einmal mit Äther gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden anschliessend unter Stickstoff und sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit im Vakuum fraktioniert. Sdp.  $\sim 102^{\circ}/50$  mm Hg. Trotz Berücksichtigung der bei der Dar-

stellung des (Trimethylstannyl)chloracetylen gewonnenen Erfahrungen kam es bei der Fraktionierung des (Trimethylplumbyl)chloracetylen zu einer heftigen Explosion. Aus diesem Grunde wurde auf eine erneute Synthese verzichtet, zumal die wichtigsten UR-Daten aus einer unreinen Probe entnommen werden konnten.

## DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN DER VERBINDUNGEN

Die UR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrographen Modell 421 der Firma Bodenseewerk Perkin-Elmer im Bereich von  $3000\text{ cm}^{-1}$  bis  $300\text{ cm}^{-1}$  auf

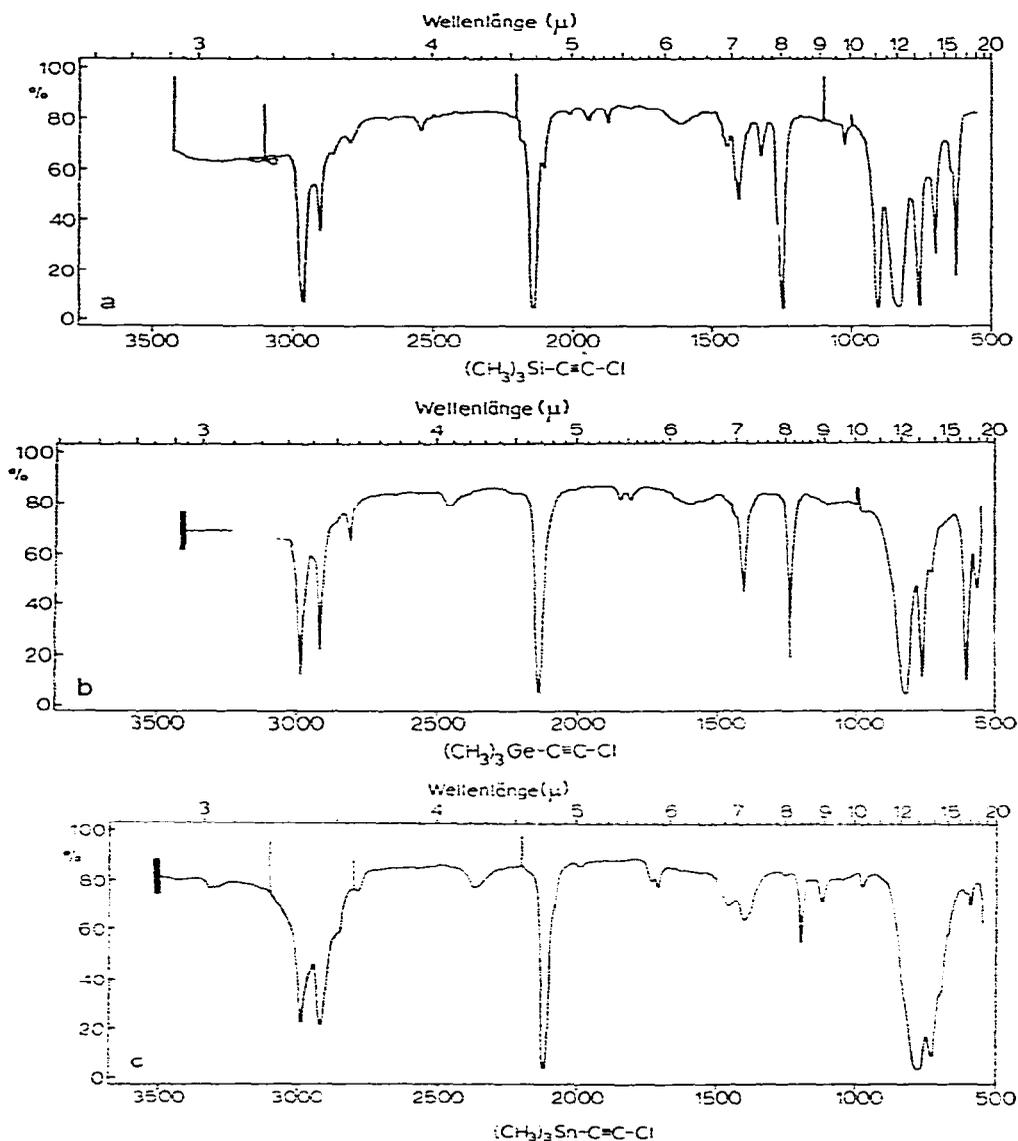


Fig. 1. UR-Flüssigkeitsspektren im Bereich von  $550\text{ cm}^{-1}$  bis über  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

genommen, die Raman-Spektren mit einem photoelektrisch registrierenden Raman-Spektrograph der Firma Steinheil. Als Lichtquelle für den Raman-Spektrographen diente ein Niederdruckbrenner vom Toronto-Typ<sup>7</sup>. Um lediglich die von der blauen Quecksilberlinie (Hg "e") erregten Linien zu erhalten, wurde eine halbgesättigte Kaliumnitritlösung als Filter verwendet. Die Aufnahmetemperatur betrug stets 20°.

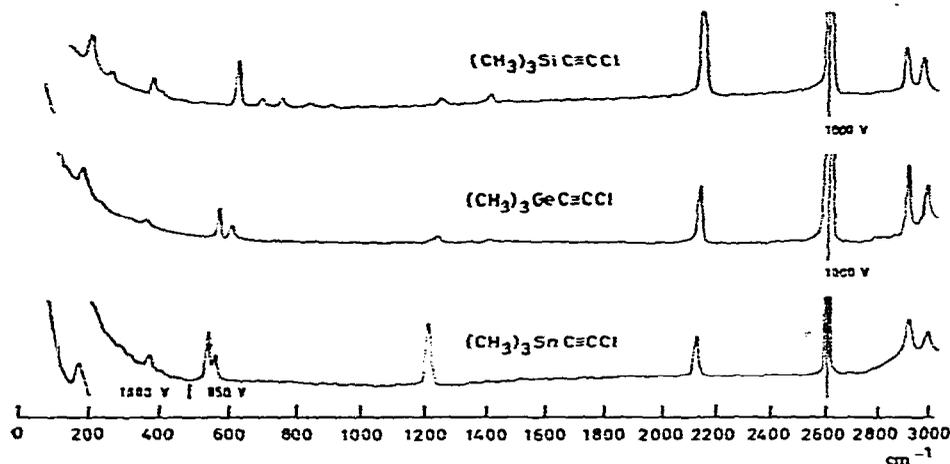


Fig. 2. Ramanspektren.

Die beschriebenen Verbindungen sind aus 16 Atomen aufgebaut. Dies bedingt 42 Normalschwingungen, von denen bei Annahme der Symmetrie  $C_{3v}$  der Rasse  $A_1$  10, der Rasse  $A_2$  4 und der Rasse  $E$  14 angehören.

Die Schwingungen der Rasse  $A_1$  sind UR- und Raman-aktiv, die Raman-Linien

TABELLE I

ART DER NORMALSCHWINGUNGEN  $(CH_3)_3MC\equiv CCl$

Schwingungs- bild <sup>a</sup>	Schwingungsrasen		
	$A_1$	$A_2$	$E$
$\nu_{2s} CH_3$	$\nu_1$	$\nu_{11}$	$\nu_{15}, \nu_{16}$
$\nu_2 CH_2$	$\nu_2$		$\nu_{17}$
$\delta_{2s} CH_3$	$\nu_3$	$\nu_{12}$	$\nu_{18}, \nu_{19}$
$\delta_4 CH_3$	$\nu_4$		$\nu_{20}$
$\rho CH_3$	$\nu_5$	$\nu_{13}$	$\nu_{21}, \nu_{22}$
$\tau MC_3$	$\nu_6$		$\nu_{23}$
$\delta MC_2$	$\nu_7$		$\nu_{24}$
$\rho MC_3$			$\nu_{25}$
$\tau CH_3$		$\nu_{14}$	$\nu_{26}$
$\nu M-C\equiv$	$\nu_8$		
$\delta M-C\equiv$			$\nu_{27}$
$\nu C\equiv C$	$\nu_9$		
$\nu \equiv C-Cl$	$\nu_{10}$		
$\delta \equiv C-Cl$			$\nu_{28}$

<sup>a</sup> 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 Entkopplung der Schwingungen möglich.

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 gingen wir von der Annahme aus, dass die Frequenzen der Gruppierung  $(\text{CH}_3)_3\text{M}$  im wesentlichen denen der analogen  $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Halogenide entsprechen, über deren Zuordnung eine Reihe von Arbeiten<sup>8-15</sup> vorliegt, die wir anhand eigener Untersuchungen sowie einer Normalkoordinatenanalyse<sup>16</sup> der Tertiärbutylgruppe überprüft haben. Dagegen war vor auszusehen, dass in der linearen Gruppe starke mechanische Kopplungen eine Rolle spielen würden.

Im Bereich der C-H-Valenzschwingungen zwischen  $2900\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  treten, wahrscheinlich infolge der weitgehenden Entkopplung durch die schweren Zentralatome, nur zwei Banden bzw. Linien auf. Das Intensitätsverhältnis der UR-Banden verschiebt sich mit dem Atomgewicht des Zentralatoms. In der höher liegenden Bande fallen alle antisymmetrischen, in der tiefer liegenden alle symmetrischen Schwingungen zusammen. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den C-H-Deformationsschwingungen. Man beobachtet die Gruppe der antisymmetrischen Schwingungen bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  bis  $1405\text{ cm}^{-1}$  und die der symmetrischen Schwingungen bei  $1150\text{ cm}^{-1}$  bis  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Eine im UR-Spektrum der Silicium- bzw. Zinn-Verbindung bei  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  auftretende sehr schwache Bande kann bisher nicht befriedigend gedeutet werden. Von Interesse ist die starke Intensitätsabnahme der symmetrischen Schwingung im UR-Spektrum bzw. die Intensitätszunahme im Raman-Spektrum bei zunehmendem Atomgewicht des Zentralatoms. Die in allen UR-Spektren am stärksten auftretende Bande bei  $833\text{ cm}^{-1}$  bis  $765\text{ cm}^{-1}$  ist zwei Rocking-Schwingungen zuzuordnen. Die dritte (entartete) Rocking-Schwingung ist wesentlich schwächer und nähert sich in ihrer Frequenzlage mit zunehmendem Atomgewicht des Zentralatoms immer mehr der anderen Rocking-Bande. Im Bereich der  $\text{MC}_3$ -Valenzschwingungen von  $483\text{ cm}^{-1}$  bis  $699\text{ cm}^{-1}$  ist wieder eine Intensitätsverschiebung zwischen antisymmetrischer und symmetrischer Schwingung zu beobachten, besonders extrem im UR-Spektrum. Dabei wird der Frequenzunterschied zu den schweren Zentralatomen hin immer geringer, bis beim (Trimethylplumbyl)chloracetylen nur noch eine UR-Bande zu erkennen ist. Die Deformations-Schwingungen der  $\text{MC}_3$ -Gruppe fallen zusammen und zeigen den relativ grössten Gang aller Schwingungen in Abhängigkeit vom Atomgewicht des Zentralatoms in der Gruppe  $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ . Die Rocking-Schwingung der  $\text{MC}_3$ -Gruppe konnte lediglich bei der Siliciumverbindung im Raman-Spektrum beobachtet werden. Die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenz-Schwingung ist ohne Schwierigkeiten festzulegen. Sie zeigt bei den untersuchten Verbindungen kaum einen Frequenzgang. Die  $\text{M}-\text{C}\equiv$ - und die  $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ -Valenz-Schwingungen sind über die Dreifachbindung hinweg stark miteinander gekoppelt. Im Falle der Silylverbindung liegt die  $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ -Schwingung bei  $906\text{ cm}^{-1}$  ungewöhnlich hoch. Mit zunehmender Masse des Zentralatoms verschiebt sie sich in Richtung der starken Rocking-Schwingungsbande und lässt sich von dieser nicht mehr trennen. Die  $\text{M}-\text{C}\equiv$ -Valenz-Schwingung liegt, bedingt durch die starke Kopplung, verhältnismässig tief; sie wurde im Bereich von  $300\text{ cm}^{-1}$  bis  $383\text{ cm}^{-1}$  gefunden. In diesem Bereich befindet sich auch die  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ -Deformationsschwingung. Die Deformationsschwingung an dem dem Metallatom benachbarten C-Atom konnte von uns nur im Falle der Silyl- und Germylverbindung beobachtet werden; sie liegt bei  $261\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $220\text{ cm}^{-1}$ .

TABELLE 2  
 IR-UND RAMAN-LINIEN (IN  $\text{cm}^{-1}$ )

$(\text{CH}_3)_2\text{SiC}\equiv\text{CCl}$			$(\text{CH}_3)_2\text{GeC}\equiv\text{CCl}$			$(\text{CH}_3)_2\text{SnC}\equiv\text{CCl}$			$(\text{CH}_3)_2\text{PbC}\equiv\text{CCl}$			
Raman		UR	Raman		UR	Raman		UR	Raman		UR	
Fl.	Int.	Fl.	Int.	Fl.	Int.	Fl.	Int.	Fl.	Int.	Fl.	Int.	
2970	vs <sup>d</sup>	2965 dp	vs	2990	2981	vs	2975	s	2990	s	~3000	s
2910	m	2899 p	vs	2922	2913	s	2902	vs	2912	vs	2918	s
2855	vvw									d		
2795	vw			2816	2802	w				vvw		
2548	vw			2470	2458	w				w		
2184	d									w		
2150	vs	2142	vs	2150	2137	vvs	2132	vs	2115	vs	2098	vvs
2105	d											
1948	vw			1853	1844	vvw						
1878	vvw			1816	1807	vvw						
1445	vw											
1406	m	1405	w	1410	1403	m	1399	vvw			1375	m
1323	w											
1260	d											
1247	vs	1248	w	1245	1236	s	1240	w	1196	s	1150	m
914	vs	908 p?	vvs						1103	m		
833	vvs	847 dp?	vw	834	823	vvs			1120	w		
757	s	757 dp	w	707	701	s	758	vvs	975	vvs	765	vvs
				734	726	vvs						
700	m	700 dp	w	617	600	vs	602	w	590	vvs		
628	m	627 p	m	580	563	m	505	m	538	vs	483	vs
530	vvs				400	vvs			518	m		
494	m	492 dp	vw		369	m						
383	w	377 dp	w				352	w	345	w		
		261 dp	w				220	vvs				
		209 dp	m				174	m				
		75	w									

<sup>d</sup> w = schwach, vw = sehr schwach, vvw = äusserst schwach, s = stark, vs = sehr stark, vvs = äusserst stark, m = mittel, d = Schulter, lter, p = polarisiert, dp = depolarisiert.

TABELLE 3

ZUORDNUNGSTAFEL (Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCL}$	$(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CCL}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CCL}$	$(\text{CH}_3)_3\text{PbC}\equiv\text{CCL}$
1	2963	2981	2987	3000
2	2902	2913	2920	2918
3	1405	1403	1398	1375
4	1247	1236	1193	1150
5	833	823	778	765
6	628	563	518	483
7	209	174	147	n. beob.
8	383	352	345	n. beob.
9	2143	2137	2120	2098
10	906	~ 860	~ 830	~ 790
15	2963	2981	2987	3000
16	2963	2981	2987	3000
17	2902	2913	2920	2918
18	1405	1403	1398	1375
19	1405	1403	1398	1375
20	1247	1236	1193	1150
21	833	823	778	765
22	757	761	728	765
23	699	600	538	483
24	209	174	147	n. beob.
25	75	n. beob.	n. beob.	n. beob.
26	n. beob.	n. beob.	n. beob.	n. beob.
27	261	220	n. beob.	n. beob.
28	405	369	345	n. beob.

TABELLE 4

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

$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCL}$	$(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CCL}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CCL}$
2855 = ?		2855 = ?
2795 = 1405 + 1405	2802 = 1403 + 1403	2790 = 1398 + 1398
2545 = 1247 + 1247	2458 = 1236 + 1236	2370 = 1193 + 1193
2184 = 757 + 1405		
2105 = 699 + 1405		
1947 = 699 + 1247	1844 = 600 + 1236	1735 = 538 + 1193
1873 = 628 + 1247	1807 = 563 + 1236	1711 = 518 + 1193
1445 = ?		1460 = ?
1325 = 628 + 699		1120 = Verunrein.?
	726 = 369 + 369	700 = 345 + 345
		590 = ?
530 = 261 + 261	460 = 220 + 220	

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.

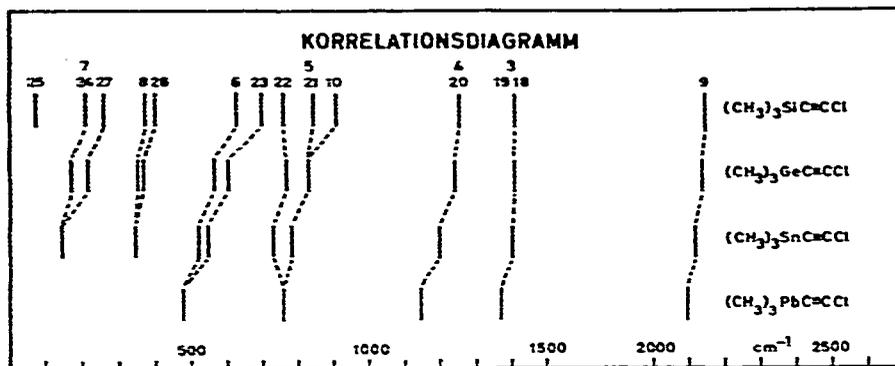


Fig. 3. Korrelationsdiagramm.

## ZUSAMMENFASSUNG

$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CCl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}\equiv\text{CCl}$  wurden synthetisiert, ihre Ultrarot- und Raman-Spektren aufgenommen, vermessen und den von der Theorie geforderten Normalschwingungen zugeordnet.

## SUMMARY

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

## LITERATUR

- 1 G. HERZBERG UND B. P. STOICHEFF, *Nature*, 175 (1955) 80.
- 2 C. C. COSTAIN, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 2037.
- 3 H. BUCHERT UND W. ZEIL, *Z. Physik. Chem., Neue Folge*, 29 (1961) 317.
- 4 H. BUCHERT UND W. ZEIL, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1043.
- 5 H. BUCHERT, B. HAAS UND W. ZEIL, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 379.
- 6 G. VIEHE, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1950.
- 7 W. ZEIL, H. PFÖRTNER, B. HAAS UND H. BUCHERT, *Z. Elektrochem.*, 67 (1963) 476.
- 8 W. F. EDGELL UND C. H. WARD, *J. Mol. Spectry.*, 8 (1962) 343.
- 9 J. GOUBEAU UND H. SOMMER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 299 (1957) 1.
- 10 H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 294 (1958) 113.
- 11 K. SHIMIZU UND H. MURATA, *J. Mol. Spectry.*, 4 (1960) 201.
- 12 I. F. KOVALEV, *Opt. Spectry. (USSR)*, 10 (1961) 374.
- 13 J. E. GRIFFITH, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2879.
- 14 I. RUDISCH UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 160.
- 15 H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 308 (1961) 212.
- 16 W. HÜTTNER UND W. ZEIL, *Spectrochim. Acta*, z.Z. im Druck.