

UNTERSUCHUNGEN AN ZINNVERBINDUNGEN X*. DIE INFRAROT- UND RAMANSPEKTREN DER n-BUTYLZINN-VERBINDUNGEN $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_n\text{SnCl}_{4-n}$

HEINZ GEISLER UND HEINRICH KRIEGSMANN

Arbeitsbereich Physikalische Methoden der Analytischen Chemie am Institut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof (DDR)

(Eingegangen den 29. Juni 1967)

1. EINLEITUNG

Im Zusammenhang mit analytischen Untersuchungen des Systems $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_n\text{SnCl}_{4-n}$ ($n=1-4$)² war es notwendig, auch die Infrarot- und Ramanspektren dieser Verbindungen zu messen und zu interpretieren. Zu Beginn unserer Untersuchungen waren in der Literatur nur die Infrarot- und Ramanspektren von Di-n-butylzinndichlorid³ bekannt. In der Zwischenzeit wurden die IR-Spektren ab 400 cm^{-1} von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ ⁴ sowie die SnCl- und SnC-Valenzschwingungen von $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ ⁵ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ ⁶ im Infrarotspektrum veröffentlicht. Außerdem wurden die Spektren anderer n-Butylzinn-Verbindungen untersucht: $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$,⁷ $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnXSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ^{1,4} ($X=\text{O}, \text{S}$), $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOR}$ ^{4,8,9}, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OR})_2$ ^{4,10,11}, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCOR}$ ¹². Die angegebenen Zuordnungen insbesondere für die Sn-C-Valenzschwingungen sind jedoch sehr unterschiedlich, so daß es geraten erschien, zusätzlich zu unseren früheren Untersuchungen an Tri-n-butylzinnhydrid,⁷ Bis(tri-n-butylzinn)oxid und -sulfid¹ die Spektren von Tetra-n-butylzinn und der Butylzinnchloride zuzuordnen**.

2. DIE SPEKTREN UND IHRE ZUORDNUNG

In den Tabellen 1-4 sind die Infrarot- und Ramanspektren von flüssigem Tetra-n-butylzinn, Tri-n-butylzinndichlorid und n-Butylzinntrichlorid sowie von flüssigem und festem Di-n-butylzinndichlorid aufgeführt.

Ein Vergleich mit den Spektren von n-Butan^{13,14}, n-Butylbromid^{15,16} und einigen Alkyl- bzw. Arylzinn-Verbindungen^{1,7,17-21} gestattet, die Spektren als Überlagerung des Spektrums der C_4H_9 -Gruppe und dem des $\text{C}_n\text{SnCl}_{4-n}$ -Gerüsts aufzufassen, wobei die Schwingungen der verschiedenen Butylgruppen miteinander entarten. Unter der Voraussetzung, daß die Butylgruppen äquivalent sind (all-trans oder all-gauche-Konformation), besitzen C_4Sn die Symmetrie T_d ²², C_3SnCl und CSnCl_3 die Symmetrie C_{3v} ^{23,24} und C_2SnCl_2 ²⁴⁻²⁶ die Symmetrie C_{2v} . Für die

* Für IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Anmerkung bei der Korrektur: Zwei weitere Arbeiten von R. A. Cummins [Aust. J. Chem., 16 (1963) 985 und 18 (1965) 985], in denen er ebenfalls Rotationsisomerie in Butylzinn-Verbindungen diskutiert, wurden uns soeben erst zugänglich.

TABELLE 1

IR- UND RAMANSPEKTRUM VON
TETRA-*n*-BUTYLZINN (LIQ.)^a

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Zuordnung
	155 (0)	$\delta_s + \delta_{as}(\text{SnC}_4)$ (ν_2, ν_4)
	205 (1)	} $\delta(\text{Butylskelett})$
	239 (0)	
	347 (0)	
	388 (2)	
408 s	408 (2)	
	431 (0)	} $\delta(\text{Butylskelett})$
452 s	454 (1)	
505 m	504 (8)	$\nu_s + \nu_{as}(\text{SnC}_4 \text{ I})$ (ν_1, ν_3)
594 st	594 (10)	$\nu_s + \nu_{as}(\text{SnC}_4 \text{ II})$ (ν_1, ν_3)
668 st	650 (0)	$\rho(\text{CH}_2 \text{ II})$
691 st	694 (0)	$\rho(\text{CH}_2 \text{ I})$
746 s	750 (1)	} $\rho(\text{CH}_2)$
769 s	777 (0)	
843 s	844 (2)	} $\rho(\text{CH}_3)$
867 m	869 Sch	
877 m	883 (3)	
960 m	963 (1)	} $\nu(\text{C}-\text{C})$
1002 m	1005 (1)	
1021 s	1025 (0)	
1046 s	1052 (3)	
1071 st	1080 (3)	
1150 s	1155 (10)	} $\tau(\text{CH}_2)$
1182 s	1179 (5)	
1194 Sch		} $w(\text{CH}_2)$
1248 s	1256 (1)	
1274 ss		} $\tau(\text{CH}_2)$
1292 m	1294 (3)	
	1311 (3)	} $w(\text{CH}_2)$
1342 m	1339 (2)	
1358 s	1353 (!)	} $\delta_s(\text{CH}_3)$
1378 st	1385 (0)	
1420 m	1425 (3)	$\delta(\text{CH}_2)$
1465 st	1449 (6)	} $\delta_{as}(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}_2)$
	1495 Sch	
2585 s		
2638 s		
2670 s		
2715 Sch	2704 (0)	
2732 s	2736 (1)	
2816 Sch	2822 (3)	
2849 Sch		
2859 st	2856 (10)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2875 st		} $\nu_s(\text{CH}_3)$
2900 Sch	2898 (10)	
2929 sst	2938 (10)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2958 sst	2964 (9)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$

TABELLE 2

IR- UND RAMANSPEKTRUM VON
TRI-*n*-BUTYLZINNCHLORID (LIQ.)^a

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Zuordnung
	114 (1)	$\delta(\text{C}_3\text{SnCl})$ (ν_6)
	147 (0)	$\delta_s + \delta_{as}(\text{SnC}_3)$ (ν_2, ν_5)
	207 (1)	} $\delta(\text{Butylskelett})$
	241 (1)	
	324 (4)	$\nu(\text{SnCl})$ (ν_3)
	391 (1)	} $\delta(\text{Butylskelett})$
408 s	410 (1)	
430 ss	434 (0)	} $\delta(\text{Butylskelett})$
453 s	454 (0)	
511 m	508 (6)	$\nu_s + \nu_{as}(\text{SnC}_3 \text{ I})$ (ν_1, ν_4)
518 Sch		} $\nu_s + \nu_{as}(\text{SnC}_3 \text{ II})$ (ν_1, ν_4)
602 st	595 (7)	
674 st		$\rho(\text{CH}_2 \text{ II})$
697 st	704 (0)	$\rho(\text{CH}_2 \text{ I})$
749 s	748 (0)	} $\rho(\text{CH}_2)$
772 s	774 (0)	
848 s	846 (1)	} $\rho(\text{CH}_3)$
870 st	869 (1)	
880 st	883 (2)	} $\nu(\text{C}-\text{C})$
962 m	964 (1)	
1003 m	1004 (1)	
1025 m	1027 (0)	
1050 m	1051 (3)	
1078 st	1082 (2)	} $\tau(\text{CH}_2)$
1155 m	1155 (7)	
1182 m	1180 (4)	} $w(\text{CH}_2)$
1196 Sch		
1252 m	1256 (1)	} $\tau(\text{CH}_2)$
1295 m	1295 (1)	
	1312 (1)	} $w(\text{CH}_2)$
1345 m	1341 (1)	
1363 s	1356 (1)	} $\delta_s(\text{CH}_3)$
1381 st	1383 (0)	
1418 st	1422 (2)	$\delta(\text{CH}_2)$
1466 sst	1448 (4)	$\delta_{as}(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}_2)$
2590 ss		
2640 ss		
2672 ss	2669 (0)	
2715 Sch	2705 (0)	
2735 s	2739 (1)	
2816 Sch	2818 (1)	
2858 st	2860 (8)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2875 st	2880 (8)	$\nu_s(\text{CH}_3)$
	2910 (10)	
2927 sst		} $\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2931 Sch	2941 (10)	
2960 sst	2964 (7)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$

^a ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter. Ramanintensitäten visuell von 0 bis 10 geschätzt.

TABELLE 3. IR- UND RAMANSPEKTRUM VON DI-n-BUTYLZINNDICHLORID

Liquidus IR (cm^{-1})	Lösung in CS_2 Raman (cm^{-1})	Solidus IR (cm^{-1})	Solidus Raman (cm^{-1})	Zuordnung
			143 (1)	$\delta(\text{SnC}_2)$ (ν_2)
			166 (1)	Hg
			205 (1) }	$\delta(\text{Butylskelett})$
			255 (0) }	
		346 (10)	315 (7)	$\nu_s + \nu_{as}(\text{SnCl}_2)$ (ν_3, ν_6)
410 ss		415 ss	409 (1) }	$\delta(\text{Butylskelett})$
433 ss				
453 s	455 (0)	457 ss		
515 m	514 (3)	510 ss	506 (1)	$\nu_s + \nu_{as}(\text{SnC}_2 \text{ I})$ (ν_1, ν_9)
530 Sch				
594 Sch		595 m	595 (8) }	$\nu_s + \nu_{as}(\text{SnC}_2 \text{ II})$ (ν_1, ν_9)
603 s	600 (5)	609 Sch	613 Sch	
679 st		681 st		$\rho(\text{CH}_2 \text{ II})$
709 st		709 Sch		$\rho(\text{CH}_2 \text{ I})$
749 s		750 s		$\rho'(\text{CH}_2)$
772 s		773 m		
			820 (0) }	$\rho(\text{CH}_3)$
850 s		856 m	855 (1) }	
874 Sch		878 Sch		
882 st	884 (1)	884 st	888 (1) }	$\rho(\text{CH}_3)$
963 m	957 (0)	964 s	965 (1) }	
987 Sch				
1001 s	1001 (0)	1006 Sch	1006 (1) }	$\nu(\text{C-C})$
1027 m		1027 st		
1049 s	1048 (1)	1064 s	1051 (1) }	$\nu(\text{C-C})$
1080 st	1081 (1)	1085 st	1084 (1) }	
			1118 (0) }	$\tau(\text{CH}_2)$
1155 st	1154 (4)	1155 st	1154 (6) }	
1182 st	1176 (3)	1182 st	1181 (0) }	$w(\text{CH}_2)$
1198 Sch		1195 m		
1254 st	1251 (1)	1254 Sch	1259 (0) }	$\tau(\text{CH}_2)$
		1267 m		
1296 m	1294 (1)	1291 m	1295 (1) }	$w(\text{CH}_2)$
			1336 (1) }	
1345 m	1350 (0)	1347 m	1350 (0) }	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1364 s				
1382 st		1382 st		$\delta(\text{CH}_2)$
1416 m	1416 (0)	1417 st		$\delta_{as}(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}_2)$
1456 Sch	1442 (2)	1459 Sch	1447 (1) }	
1465 sst		1466 sst		
2595 ss		2595 ss		
2642 ss		2633 ss		
2676 ss		2681 ss		
2738 s	2736 (0)	2736 ss		
		2800 Sch	2797 (1)	
			2815 (1)	
2861 st	2857 (4)	2861 st	2861 (3)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2877 st	2875 (3)	2877 st	2877 (3)	$\nu_s(\text{CH}_3)$
	2910 (7)		2904 (4)	
2928 sst	2931 (6)	2928 sst	2922 (4) }	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
			2934 (4) }	
2962 sst	2961 (4)	2962 sst	2968 (2)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$

TABELLE 4

IR- UND RAMANSPEKTRUM VON n-BUTYLZINNTRICHLORID (LIQ.)

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung	
	117 (4)	$\delta(\text{CSnCl}_3)$ (ν_6)	1150 st	1151 (5)	$\tau(\text{CH}_2)$ $w(\text{CH}_2)$	
	128 (5)		$\delta_s + \delta_{as}(\text{SnCl}_3)$ (ν_2, ν_5)	1176 st		1175 (4)
	211 (3)			1195 Sch		
	245 (3)	$\delta(\text{Butylskelett})$	1249 st	1247 (1)		
	267 (1)		1290 Sch			
	299 (0)	f-Anreg. 355 cm^{-1}	1296 m	1294 (1)		
	355 (10)	$\nu_s + \nu_{as}(\text{SnCl}_3)$ (ν_1, ν_4)		1310 (1)		
409 s	411 (0)		1346 m	1338 (1)		
432 ss		$\delta(\text{Butylskelett})$	1367 s	1355 (1)		
453 s	452 (1)		1385 st	1379 (0)		$\delta_s(\text{CH}_3)$
519 m	521 (5)	$\nu(\text{SnC})$ (ν_3) I	1402 m	1400 (0)	$\delta(\text{CH}_2)$	
596 s	599 (6)	$\nu(\text{SnC})$ (ν_3) II	1416 m			
685 st		$\rho(\text{CH}_2 \text{ II})$	1456 Sch	1445 (2)	$\delta_{as}(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}_2)$	
715 st	713 (1)	$\rho(\text{CH}_2 \text{ I})$	1467 st	1461 (1)		
751 m	750 (0)	$\rho(\text{CH}_2)$	2645 ss			
771 s	772 (0)		2675 ss			
780 Sch			2738 s			
850 s	850 (1)		2830 Sch			
875 Sch	866 (1)		2860 st	2863 (3)	$\nu_s(\text{CH}_2)$	
883 st	885 (1)	$\rho(\text{CH}_3)$	2877 st	2877 (3)	$\nu_s(\text{CH}_3)$	
961 s	956 (1)		2931 sst	2925 (5)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	
989 s	994 (1)		2934 (5)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$		
1000 ss		$\nu(\text{C-C})$	2963 sst		2970 (3)	
1027 m						
1051 s	1045 (1)					
1083 st	1083 (1)					

TABELLE 5

 C_4Sn . SYMMETRIE T_d

Rasse	IR	Raman	Zahl	Nr.	Beschreibung
A_1	ia	p	1	ν_1	$\nu_s(\text{SnC}_4)$
E	ia	dp	1	ν_2	$\delta_s(\text{SnC}_4)$
F_2	a	dp	2	ν_3	$\nu_{as}(\text{SnC}_4)$
				ν_4	$\delta_{as}(\text{SnC}_4)$

Gerüste sind dann die in den Tabellen 5–7 angegebenen Schwingungen zu erwarten.

2.1. Die Sn–C-Valenzschwingungen

Die Sn–C-Valenzschwingungen von Trialkylzinn-Verbindungen werden im allgemeinen im Bereich $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Im Trimethylzinnchlorid^{17,24,27} liegen sie bei $545 [\nu_{as}(\text{SnC}_3)]$ und $514 \text{ cm}^{-1} [\nu_s(\text{SnC}_3)]$, im Triäthylzinnchlorid^{27,28} bei 519 und 490 cm^{-1} und im Tri-n-propylzinnchlorid²⁷ bei 601 und 554 cm^{-1} . In Analogie dazu ordneten wir in früheren Arbeiten^{1,7} die beiden starken Absorptionen bei ca. 515 und 600 cm^{-1} in den Spektren von Tri-n-butylzinnhydrid, Bis(tri-n-butylzinn)oxid und -sulfid ν_s bzw. $\nu_{as}(\text{SnC}_3)$ zu. Auch im Spektrum von Tri-n-butyl-

TABELLE 6

 C_3SnCl UND $CSnCl_3$, SYMMETRIE C_{3v} a = aktiv, ia = inaktiv, p = polarisiert, dp = depolarisiert, p^x = teilpolarisiert.

Rasse	IR	Raman	Zahl	Nr.	Beschreibung
A_1	a	p	3	ν_1	$\nu_3(SnCl_3)$ bzw. $\nu_3(SnCl_3)$
				ν_2	$\delta_3(SnCl_3)$ $\delta_5(SnCl_3)$
				ν_3	$\nu(SnCl)$ $\nu(SnCl)$
E	a	p ^x	3	ν_4	$\nu_{as}(SnCl_3)$ $\nu_{as}(SnCl_3)$
				ν_5	$\delta_{as}(SnCl_3)$ $\delta_{as}(SnCl_3)$
				ν_6	$\delta(C_3SnCl)$ $\delta(C_3SnCl)$

TABELLE 7

 C_2SnCl_2 , SYMMETRIE C_{2v}

Rasse	IR	Raman	Zahl	Nr.	Beschreibung
A_1	a	p	4	ν_1	$\nu_3(SnCl_2)$
				ν_2	$\delta(SnCl_2)$
				ν_3	$\nu_3(SnCl_2)$
				ν_4	$\delta(SnCl_2)$
A_2	ia	dp	1	ν_5	$\delta(C_2SnCl_2) = \tau(SnCl_2)$
B_1	a	dp	2	ν_6	$\nu_{as}(SnCl_2)$
				ν_7	$\delta(C_2SnCl_2) = \rho(SnCl_2)$
B_2	a	dp	2	ν_8	$\delta(C_2SnCl_2) = w(SnCl_2)$
				ν_9	$\nu_{as}(SnCl_2)$

zinnchlorid (Fig. 1) treten beide Banden auf. Wie jedoch der Vergleich mit den Spektren von Tetra-n-butylzinn, Di-n-butylzinndichlorid und n-Butylzintrichlorid in Fig. 1 zeigt, ist diese Zuordnung unzutreffend:

- Die Bande bei 515 cm^{-1} tritt auch im IR-Spektrum von Tetrabutylzinn auf, obwohl für Moleküle mit T_d -Symmetrie $\nu_3(SnCl_4)$ (A_1) IR-inaktiv ist.
- Die Spektren von Butylzintrichlorid zeigen ebenfalls beide Banden. Für das Gerüst $CSnCl_3$ ist jedoch nur eine SnC-Valenzschwingung möglich.
- Nach den allgemeinen Erfahrungen treten symmetrische Schwingungen stark im Ramaneffekt und nur schwach im IR-Spektrum auf. Für antisymmetrische Schwingungen ist es umgekehrt. Die Banden bzw. Linien bei 515 und 600 cm^{-1} sollten also in den IR- und Ramanspektren unterschiedliche Intensitäten aufweisen.
- Die Intensität der Banden 515 und 600 cm^{-1} ist vom Aggregatzustand abhängig. In den flüssigen Verbindungen sind beide Banden nahezu gleich intensiv. Im festen Dibutylzinndichlorid geht die Intensität der Bande bei 510 cm^{-1} stark zurück, die der Bande bei 600 cm^{-1} nimmt zu. Dieser Effekt ist für die oben angegebene Zuordnung unverständlich; er spricht vielmehr dafür, daß in den flüssigen Verbindungen verschiedene Rotationsisomeren vorliegen, wie sie bereits von Tobin³, Cummins⁹ und Taimsalu und Wood²⁷ für einige n-Propyl- und n-Butylzinnverbindungen diskutiert werden.

Wir haben deshalb das Spektrum von Dibutylzinndichlorid bei verschiedenen Temperaturen ($15, 26, 35, 45, 50, 60^\circ$) gemessen. Fig. 1 zeigt die Spektren bei 35 und 45° . Am Schmelzpunkt (43°) ändert sich das Spektrum sprunghaft. Im Spektrum der

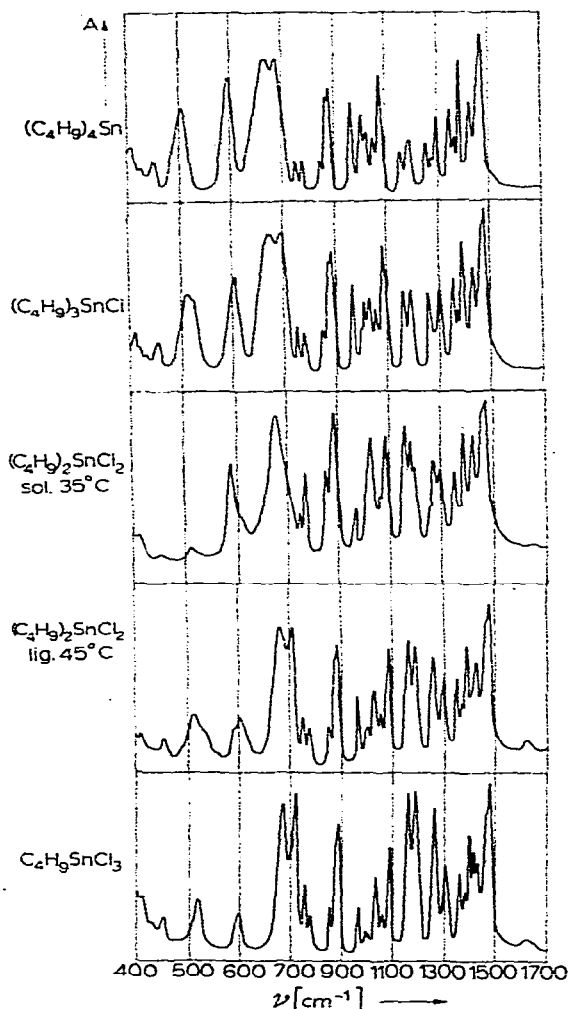


Fig. 1. Die Infrarotspektren der Verbindungen $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_n\text{SnCl}_{4-n}$ ($n=1-4$) im Bereich $400-1700\text{ cm}^{-1}$.

festen Verbindung ist die Bande bei 510 cm^{-1} nur noch schwach zu erkennen; die starke Bande bei 709 und die schwachen bei 1001 und 1364 cm^{-1} verschwinden ganz; die Intensität $\nu\ 600\text{ cm}^{-1}$ nimmt zu. Im Ramanspektrum tritt eine neue intensive Linie bei 2922 cm^{-1} auf.

Wir ordnen deshalb die beiden Banden bei *ca.* 515 und 600 cm^{-1} den Sn-C-Valenzschwingungen zweier Rotationsisomeren zu. Die Zuordnung zur *trans*- oder *gauche*-Form ist dabei völlig eindeutig nicht möglich, wenn auch nahe liegt, daß die höhere Frequenz der *trans*-Form entspricht. Wegen des Fehlens eines exakten Beweises werden die Isomeren in den Tabellen 1-4 mit I und II bezeichnet.

Das Vorliegen von Rotationsisomeren gestattet die Interpretation des spektroskopischen Befundes:

(a) Im IR-Spektrum von Dibutylzinndichlorid zeigen die Banden bei 515 und 603

cm^{-1} Schultern bei 530 bzw. 594 cm^{-1} . Die Banden 515 und 530 cm^{-1} entsprechen $\nu_s(\text{SnC}_2)$ und $\nu_{as}(\text{SnC}_2)$ des Isomeren I, die bei 594 und 603 cm^{-1} $\nu_s(\text{SnC}_2)$ und $\nu_{as}(\text{SnC}_2)$ des Isomeren II.

- (b) Im Tetrabutylzinnpektrum weisen die Banden keine Schultern auf. Das entspricht den Erwartungen, da für T_d -Symmetrie $\nu_s(\text{SnC}_4)$ im IR verboten ist.
- (c) Im IR-Spektrum von Tributylzinnchlorid besitzt die Bande 511 cm^{-1} eine Schulter bei 518 cm^{-1} [ν_s und $\nu_{as}(\text{SnC}_3 \text{ I})$], im Spektrum der Lösung der Verbindung in CCl_4 besitzt auch die Bande bei 600 cm^{-1} eine Schulter bei 596 cm^{-1} [ν_s und $\nu_{as}(\text{SnC}_3 \text{ II})$].
- (d) Die entsprechenden Banden bei 519 [$\nu(\text{SnC I})$] und 596 cm^{-1} [$\nu(\text{SnC II})$] im Spektrum von Butylzinntrichlorid zeigen keine Schultern, da ja für dieses Molekül nur eine SnC-Valenzschwingung auftreten kann. In den Ramanspektren finden wir nur an der Linie bei 595 cm^{-1} für festes Dibutylzinnchlorid eine Schulter bei 613 cm^{-1} .

Die getroffenen Zuordnungen von ν 500 und ν 600 cm^{-1} zu Sn-C-Valenzschwingungen von verschiedenen Rotationsisomeren geben auch eine Erklärung für die Intensität der beiden Banden bzw. Linien. Da in beiden Fällen die symmetrische mit der antisymmetrischen Valenzschwingung zusammenfällt, muß die Intensität der IR-Banden etwa der der Ramanlinien entsprechen.

Auch die IR-Spektren anderer Butylzinn-Verbindungen weisen aus, daß im Festkörper ein Isomeres überwiegt. Wie Tabelle 8 zeigt, haben in allen aufgeführten

TABELLE 8

DIE IR-BANDEN BEI 500 UND 600 cm^{-1} IN EINIGEN n-BUTYLZINN-VERBINDUNGEN

Verbindung	Zustand	IR (cm^{-1})		Literatur
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnBr}$	liq.	508 m	600 st	
		515 Sch		
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	liq.	494 m	607 m	7
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	liq.	511 st	598 st	1
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnSSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	liq.	509 st	598 st	1
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}]_x$	sol.		598 st	29
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnS}]_2$	liq.	509 st	597 st	29
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnS}]_x$	sol.	508 s	590 st	29

flüssigen Verbindungen die Banden bei 500 und 600 cm^{-1} etwa die gleiche Intensität, während in den festen Verbindungen die niedrigere Frequenz gar nicht (Di-n-butylzinnoxid) oder nur schwach vorhanden ist (Di-n-butylzinn-sulfid). Im flüssigen Di-n-butylzinn-sulfid tritt ν 509 als starke Bande auf.

Nach dem in diesem Abschnitt Gesagten sind also unsere früheren Zuordnungen der SnC_3 -Valenzschwingungen für $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ ⁷ und $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnXSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ¹ im dargelegten Sinne zu korrigieren: Die Banden bei *ca.* 500 und 600 cm^{-1} entsprechen den SnC_3 -Valenzschwingungen von Rotationsisomeren.

2.2 Die Sn-Cl-Valenzschwingungen

Die Sn-Cl-Valenzschwingungen sind im Bereich 320 – 360 cm^{-1} zu erwarten^{17,20,21,28}. Aus den Tabellen 1–4 ist ersichtlich, daß nur in den Spektren der Chloride in diesem Gebiet je eine starke Ramanlinie zu finden ist, die im Tetrabutyl-

zinnspektrum fehlt und damit den Sn-Cl-Valenzschwingungen zuzuordnen ist. Für Tributylzinnchlorid ergibt sich damit die Linie bei 324 cm^{-1} als $\nu(\text{SnCl})$. Im Dibutylzinnchlorid und Butylzintrichlorid entsprechen die Linien bei 315 bzw. 355 cm^{-1} ν_s und $\nu_{as}(\text{SnCl}_2)$ bzw. ν_s und $\nu_{as}(\text{SnCl}_3)$. Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren, die für Dialkylzinnhalogenide im Ramanspektrum auch nur eine Linie finden^{3,24}. Dabei handelt es sich jedoch nicht um eine Entartung, denn in den inzwischen bekannt gewordenen Spektren im fernen Infrarot treten bei allen untersuchten Verbindungen beide Sn-Cl-Valenzschwingungen auf^{6,27,30}.

2.3. Die Deformationsschwingungen des $C_n\text{SnCl}_{4-n}$ -Gerüstes

Nach den Tabellen 5–7 sind für Tetrabutylzinn zwei, für Tributylzinnchlorid und Butylzintrichlorid je drei und für Dibutylzinnchlorid fünf Gerüstdeformationsschwingungen zu erwarten, die alle im Ramaneffekt erlaubt sind.

Im Spektrum von Tetrabutylzinn tritt im Erwartungsbereich nur eine Linie bei 155 cm^{-1} auf, die damit mit einer SnC_4 -Deformation verbunden sein muß. Da das Ramanspektrum ab 75 cm^{-1} von sehr guter Qualität ist, kann ausgeschlossen werden, daß es im Deformationsgebiet unvollständig ist. Eine Näherungsrechnung nach dem einfachen Valenzkraftmodell zeigte, daß ν_2 und ν_4 zumindest nahe beieinander liegen ($\nu_4/\nu_2 = 1.06$). Die Ramanlinie bei 155 cm^{-1} ordnen wir deshalb $\delta_s(\text{SnC}_4)$ (ν_2) und $\delta_{as}(\text{SnC}_4)$ (ν_4) zu. Edgell und Ward²⁴ finden für Tetramethylzinn ebenfalls nur eine Linie bei 157 cm^{-1} .

In den Spektren von Tributylzinnchlorid und Dibutylzinnchlorid ist diese Linie nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Wir ordnen analog ν 147 cm^{-1} im Tributylzinnchlorid δ_s und $\delta_{as}(\text{SnC}_3)$ (ν_2, ν_5) und ν 143 cm^{-1} im Dibutylzinnchlorid $\delta(\text{SnC}_2)$ (ν_2) zu. Im Spektrum des Trichlorids fehlt diese Linie, was unsere Zuordnung stützt.

Die getroffenen Zuordnungen werden durch Vergleich mit den Spektren anderer Alkylzinnhalogenide bekräftigt: Im Trimethylzinnchlorid^{17,24,27}, -bromid¹⁷ und -jodid³¹ fallen die symmetrische und die antisymmetrische SnC_3 -Deformationsschwingung bei $145\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ zusammen. Taimsalu und Wood²⁷ berechnen die Frequenz zu 147 bzw. 150 cm^{-1} .

Nach Zuordnung dieser Schwingungen verbleibt im Spektrum von Tributylzinnchlorid eine Linie bei 114 cm^{-1} , die somit der noch fehlenden C_3SnCl -Deformationsschwingung (ν_6) zugeordnet werden muß. Diese tritt weder im Tetrabutylzinnchlorid noch im Dibutylzinnchlorid-Spektrum auf, wo solche Schwingungsformen auch nicht zu erwarten sind.

Das Spektrum von Butylzintrichlorid weist im Deformationsgebiet zwei starke Ramanlinien auf (117 und 128 cm^{-1}), die den drei Deformationsschwingungen [$\delta_s(\text{SnCl}_3)$, $\delta_{as}(\text{SnCl}_3)$ und $\delta(\text{CSnCl}_3)$] entsprechen, da trotz sehr guter Qualität des Spektrums ab 40 cm^{-1} keine weitere Linie zu beobachten ist. Ein Vergleich mit den Spektren anderer Alkylzinn-Verbindungen gestattet, die höhere Frequenz einer oder beider SnCl_3 -Deformationsschwingungen, die niedrigere $\delta(\text{CSnCl}_3)$ zuzuordnen. Da diese Interpretation nicht sicher ist, bezeichnen wir die Frequenzen 117 und 128 cm^{-1} gemeinsam als $\delta_s(\text{SnCl}_3)$, $\delta_{as}(\text{SnCl}_3)$ und $\delta(\text{CSnCl}_3)$ (ν_2, ν_5, ν_6).

Von den fünf möglichen Deformationsschwingungen für Dibutylzinnchlorid fehlen noch die Zuordnungen für $\delta(\text{SnCl}_2)$ (ν_4) und die drei $\delta(\text{C}_2\text{SnCl}_2)$ (ν_5, ν_7, ν_8). Außer $\delta(\text{SnC}_2)$ treten jedoch in unseren Ramanspektren keine weiteren Linien

auf. Edgell und Ward²⁴ finden für Dimethylzinnchlorid ebenfalls nur eine Ramanlinie, die sie allen fünf Deformationsschwingungen zuordnen. Da jedoch in den inzwischen untersuchten IR-Spektren alle erlaubten Deformationsschwingungen gefunden werden²⁷, möchten wir uns dieser Interpretation nicht anschließen.

2.4. Die Schwingungen der Butylgruppen

Zur Interpretation der Butylschwingungen verwendeten wir als Vergleich die IR- und Ramanspektren von festem und flüssigem n-Butan^{13,14,32}, n-Butylbromid^{15,16}, n-Propylchlorid³³ sowie die der Äthylhalogenide³⁴, einiger höherer Paraffine^{13,35} und des Triäthyl- und Tri-n-propylzinnchlorids²⁷. Anhand dieser Spektren ordneten wir zunächst die Schwingungen für Butylzinntrichlorid zu, das am ehesten als substituiertes Butan, C_4H_9X ($X = SnCl_3$), aufgefaßt werden kann. Die Ergebnisse wurden dann auf die anderen Butylzinnverbindungen übertragen. Sie sind in den Tabellen 1–4 zusammengestellt. Dabei wurde auf eine Unterscheidung der Schwingungen der an Kohlenstoff und der an Zinn gebundenen Methylengruppen verzichtet. Die in den Tabellen verwendeten Klammern bei den Methylene-Rocking- [$\rho(CH_2)$], -Wagging- [$w(CH_2)$] und -Twisting-Schwingungen [$\tau(CH_2)$] sowie bei den Methylene-Rocking- [$\rho(CH_3)$] und C–C-Valenzschwingungen [$\nu(C-C)$] sollen nur anzeigen, daß diese Schwingungen im betreffenden Bereich zu erwarten sind. Eine detailliertere Zuordnung ist nur schwer möglich.

Im Bereich der Methylene-Rocking-Schwingungen treten im IR-Spektrum zwei Banden auf (650–685 und 690–715 cm^{-1}), deren Intensität vom Aggregatzustand abhängt. Während in den flüssigen Verbindungen beide etwa gleiche Intensität besitzen, ist die höhere Frequenz im festen Dibutylzinnchlorid nur noch als Schulter zu erkennen (Fig. 1). Wir ordnen deshalb genau wie bei den Sn–C-Valenzschwingungen diese Banden den $\rho(CH_2)$ -Schwingungen verschiedener Rotationsisomeren zu.

Die schwachen Ramanlinien zwischen 200 und 450 cm^{-1} bezeichnen wir summarisch als Deformationsschwingungen des Butylskeletts.

In den Spektren von Tri-n-butylzinnhydrid und Bis(tri-n-butylzinn)oxid und -sulfid sind die Butylschwingungen gegenüber den hier diskutierten Verbindungen nahezu lagekonstant^{1,7}. Einige der dort mitgeteilten Zuordnungen für verschiedene Butylschwingungen müssen jedoch nach unseren jetzigen Untersuchungen entsprechend den Angaben der Tabellen 1–4 geändert werden.

3. EXPERIMENTELLES

3.1. Präparate

Tetra-n-butylzinn³⁶, Tri-n-butylzinnchlorid³⁷ und n-Butylzinntrichlorid³⁷ stellten wir nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren her. Di-n-butylzinnchlorid stellte uns freundlicherweise der VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld zur Verfügung, wofür an dieser Stelle gedankt sei.

Tetrabutylzinn wurde von den mitgebildeten Chloriden mit getrocknetem NH_3 -Gas gereinigt, Tributylzinnchlorid durch Umsetzung mit 20%iger NaOH bei 90–95° zum Oxid und anschließender Spaltung desselben mit 15%iger Salzsäure, Dibutylzinnchlorid durch viermalige Umkristallisation aus Ligroin (Kp. 60–70°) und Butylzinntrichlorid durch Lösen in Wasser³⁸.

Die so gereinigten Verbindungen waren gas-chromatographisch rein (GC-

Arbeitsbedingungen siehe³⁹). Dibutylzinndichlorid enthielt nach polarographischen Messungen weniger als 0.05% Tributylzinnchlorid.

3.2. Aufnahme der Spektren

Die Infrarotspektren wurden mit dem Infrarotspektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena im Bereich $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ unter Standardbedingungen aufgenommen. Die flüssigen Substanzen untersuchten wir in kapillarer und 0.04 mm Schichtdicke zwischen KBr-Scheiben. Dibutylzinndichlorid wurde im geschmolzenen Zustand zwischen KBr-Scheiben gebracht und dann abgekühlt (0.04 mm Schichtdicke). Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Dibutylzinndichlorid-Spektrums diente eine von Dube⁴⁰ beschriebene Temperiereinrichtung.

Zur Aufnahme der Ramanspektren stand uns das Ramanspektrometer Cary Model 81 der Applied Physics Corporation zur Verfügung. Sämtliche Spektren wurden bis 200 cm^{-1} mit Einfachspalt, oberhalb 200 cm^{-1} mit Doppelspalt registriert. Die Spaltbreite betrug 10 cm^{-1} bei Übersichtsspektren, zur Untersuchung einzelner Linien 5 bzw. 3 cm^{-1} . Butylzinntrichlorid wurde unter Stickstoff sofort in eine mit einem Hahn versehene Ramanküvette destilliert.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Infrarot- und Ramanspektren von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ und $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ werden mitgeteilt und die Frequenzen weitgehend zugeordnet. Die Unterschiede in den Spektren von festem und flüssigem Di-*n*-butylzinndichlorid werden auf das Vorliegen von Rotationsisomeren in den flüssigen Verbindungen zurückgeführt. Die in den Spektren aller Verbindungen auftretenden mittleren bis starken Banden bei ca. 500 und 600 cm^{-1} werden den Sn-C-Valenzschwingungen der verschiedenen Rotationsisomeren zugeordnet.

SUMMARY

The infrared and Raman spectra of $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ and $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ are reported and the frequencies assigned. Differences in the spectra of solid and liquid dibutyltin dichloride are explained by the existence of several rotational isomers in the liquid compounds. The medium to strong bands at about 500 and 600 cm^{-1} occurring in the spectra of all compounds are assigned to the Sn-C stretchings of the rotational isomers.

LITERATUR

- 1 H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN UND H. GEISSLER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 341 (1965) 24.
- 2 H. GEISSLER UND H. KRIEGSMANN, *Z. Chem.*, 4 (1964) 354.
- 3 M. C. TOBIN, *J. Mol. Spectry.*, 5 (1960) 65.
- 4 J. MENDELSON, A. MARCHAND UND J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 25.
- 5 R. J. H. CLARK UND C. S. WILLIAMS, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 1861.
- 6 F. K. BUTCHER, W. GERRARD, E. F. MOONEY, R. G. REES, H. A. WILLIS, A. ANDERSON UND H. A. GEBBIE, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 431.
- 7 H. KRIEGSMANN UND K. ULBRICHT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 328 (1964) 90.
- 8 A. MARCHAND, J. MENDELSON UND J. VALADE, *Compt. Rend.*, 259 (1964) 1737.
- 9 R. A. CUMMINS UND J. V. EVANS, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 1016.

- 10 J. MENDELSON, A. MARCHAND UND J. VALADE, *Compt. Rend.*, 261 (1965) 135.
- 11 F. K. BUTCHER, W. GERRARD, E. F. MOONEY, R. G. REES UND H. A. WILLIS, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 51.
- 12 M. VILAREM UND J.-C. MAIRE, *Compt. Rend.*, 262 (1966) 480.
- 13 R. G. SNYDER UND J. H. SCHACHTSCHNEIDER, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 85.
- 14 S. MIZUSHIMA UND T. SIMANOUTI, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1320.
- 15 J. K. BROWN UND N. SHEPPARD, *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954) 535.
- 16 J. K. BROWN UND N. SHEPPARD, *Discussions Faraday Soc.*, (1950) 144.
- 17 H. KRIEGSMANN UND S. PISCHTSCHAN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 308 (1961) 212.
- 18 H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN UND S. PISCHTSCHAN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 315 (1962) 283.
- 19 H. KRIEGSMANN UND H. HOFFMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 321 (1963) 224.
- 20 H. KRIEGSMANN UND H. GEISSLER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 323 (1963) 170.
- 21 H. KRIEGSMANN UND S. PAULY, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 330 (1964) 275.
- 22 W. F. EDGELL UND C. H. WARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6486.
- 23 H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 294 (1958) 113.
- 24 W. F. EDGELL UND C. H. WARD, *J. Mol. Spectry.*, 8 (1962) 343.
- 25 H. KRIEGSMANN, *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 1033.
- 26 C. R. DILLARD UND L. MAY, *J. Mol. Spectry.*, 14 (1964) 250.
- 27 P. TAIMSALU UND J. L. WOOD, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1043.
- 28 H. KRIEGSMANN UND K. ULBRICHT, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 29 H. KRIEGSMANN UND H. HOFFMANN, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 30 D. H. LOHMANN, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 382.
- 31 E. R. LIPPINCOTT, P. MERCIER UND M. C. TOBIN, *J. Phys. Chem.*, 57 (1953) 939.
- 32 G. J. SZASZ, N. SHEPPARD UND D. H. RANK, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 704.
- 33 J. K. BROWN UND N. SHEPPARD, *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954) 1164.
- 34 N. SHEPPARD, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 79.
- 35 R. G. SNYDER, *J. Mol. Spectry.*, 4 (1960) 411.
- 36 J. G. A. LUIJTEN UND G. J. M. VAN DER KERK, *Investigations in the field of organotin Chemistry*, Tin Res. Institute, Greenford, Middlesex, England, 1955, S. 106.
- 37 W. P. NEUMANN UND G. BURKHARDT, *Ann. Chem.*, 663 (1963) 11.
- 38 C. DÖRFELT, *D.A.S.* 1152693 (1961).
- 39 H. GEISSLER UND H. KRIEGSMANN, *Z. Chem.*, 5 (1965) 423.
- 40 G. DUBE, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1966.

J. Organometal. Chem., 11 (1968) 85-95