

## NIEDERMOLEKULARE DIORGANOZINN–SAUERSTOFF- VERBINDUNGEN: DI-t-BUTYL- UND DI-t-AMYLZINNOXID

HEINRICH PUFF\*, WILLI SCHUH, ROLF SIEVERS, WOLFGANG WALD und RENÉ ZIMMER  
*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 1, D-5300 Bonn 1  
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 17. August 1983)

### Summary

Di-t-butyltin oxide ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> and di-t-amyltin oxide ( $t\text{-Am}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> were synthesized by hydrolysis of the diorganotin dichlorides. Their molecular and crystal structures were investigated by X-ray diffraction techniques and vibrational spectroscopy. Both compounds form isolated molecules with planar six-membered tin–oxygen rings.

### Zusammenfassung

Di-t-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> und Di-t-amylzinnoxid ( $t\text{-Am}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> wurden durch Hydrolyse der Diorganozinndichloride dargestellt. Ihre Molekül- und Kristallstruktur wurde durch Röntgenbeugung und Schwingungsspektroskopie untersucht. Beide Verbindungen bilden isolierte Moleküle mit planaren Zinn–Sauerstoff-Sechsringen.

---

### Einleitung

Bei den meisten bisher untersuchten Diorganozinnoxiden hat man aus den Eigenschaften (Schwerlöslichkeit, hohe Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur) sowie aus spektroskopischen Daten (Schwingungs- und Mössbauer-Spektren) den Schluss gezogen, dass über zusätzliche Koordinationsstellen am Zinn Sauerstoffbrücken entstehen und damit polymer vernetzte Strukturen ausgebildet werden [1].

Auch bei Di-t-butylzinnoxid wurde für den Festkörper eine polymere Struktur angenommen [2], obwohl durch Molmassenbestimmung in Lösung Trimere nachgewiesen worden waren. Wir konnten – im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Hydrolyse von Diorganozinn-dichloriden [3] – auch als Festkörper ein niedermolekulares Di-t-butylzinnoxid mit einem planaren Zinn–Sauerstoff-Sechsring erhalten, über dessen Struktur wir bereits kurz berichteten [4].

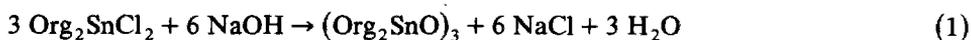
Inzwischen sind von anderer Seite die Strukturen der ebenfalls trimeren Verbindungen Dimesitylzinnoxid [5] (mit einem gewellten Sechsring) und Bis-(2,6-Diethylphenyl)zinnoxid [6] (mit planarem Ringgerüst) mitgeteilt worden.

Da die Organylreste offenbar die Struktur der Diorganozinnoxide bestimmen, haben wir eine weitere Verbindung mit einer voluminösen Gruppe, nämlich Di-t-amylzinnoxid dargestellt und berichten hier über die Röntgenstrukturanalyse dieser Substanz im Zusammenhang mit der des Di-t-butylzinnoxids.

In die vergleichende Betrachtung einbezogen wird noch die ebenfalls in unserem Arbeitskreis dargestellte gemischt-substituierte Verbindung t-Butyl-trimethylsilylmethylen-zinnoxid (t-BuTmsmSnO)<sub>3</sub> [7] mit gewelltem Zinn-Sauerstoff-Sechsring.

### Darstellung und Eigenschaften

Di-t-butyl- und Di-t-amylzinnoxid wurden durch Zutropfen von konzentrierter Natronlauge zu einer Lösung der entsprechenden Dichloride in siedendem Toluol dargestellt (Gl. 1).



(Org = Organyl)

Während aus Di-t-butylzinn-dichlorid je nach den Reaktionsbedingungen auch Zwischenverbindungen (Chlorhydroxide u.ä.) entstehen können [2,8], wurde bei der Hydrolyse der t-Amylverbindung direkt das Oxid erhalten.

Beide Diorganozinnoxide sind in reiner Form gut in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform löslich. Die t-Amylverbindung besitzt einen definierten Schmelzpunkt (220°C), Di-t-butylzinnoxid wandelt sich bei 150°C in eine andere Modifikation \* um [9] und zersetzt sich bei ca. 250°C unter Bildung von Zinn(II)-oxid SnO.

### Strukturbestimmung

Die Röntgenreflexe wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf Nonius) mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Um eine schnelle Zersetzung der Kristalle im Röntgenlicht zu vermeiden, wurden sie mit einer Tiefkühlrichtung während der Messungen auf 185 K gehalten. Die Gitterkonstanten wurden anhand von jeweils 25 starken Reflexen bestimmt, die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle nach raumchemischen Überlegungen [10] abgeschätzt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

*Di-t-butylzinnoxid.* Die Vermessung der Kristalle (sechseckige Plättchen oder trigonale Antiprismen) lieferte eine trigonale Elementarzelle, die sechs Moleküle enthält. Nach den Auslöschungsbedingungen (*hkl* nur für  $-h + k + l = 3n$ , *h0l* nur für  $l = 2n$  vorhanden) kamen die Raumgruppen *R3c* (Nr. 161) und *R3̄c* (Nr. 167) in Frage. Bei den Verfeinerungsrechnungen zeigte sich anhand der resultierenden *R*-Werte und Standardabweichungen, dass die zentrosymmetrische Raumgruppe gewählt werden konnte. Die Lagen der Zinnatome wurden aus einer Patterson-Synthese bestimmt, die der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen.

\* Nadelförmige Kristalle (Zwillinge); monoklin; *a* 869, *b* 1839, *c* 1038 pm; β 102.4°; *V* 1.620 nm<sup>3</sup>; *Z* = 2; *d*<sub>100</sub> 1.53 g cm<sup>-3</sup>.

Die spektroskopischen Eigenschaften sind im Festkörper und in Lösung gleich denen der hexagonalen Modifikation. Offenbar liegen in der Hochtemperaturform ebenfalls trimere Moleküle vor.

TABELLE 1  
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

	( <i>t</i> -Bu <sub>2</sub> SnO) <sub>3</sub>	( <i>t</i> -Am <sub>2</sub> SnO) <sub>3</sub>
Kristallabmessungen (mm)	0.12 × 0.12 × 0.15	0.3 × 0.2 × 0.2
Messtemperatur (K)	185	185
Kristallsystem	trigonal	monoklin
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)	$C2/c$ (Nr. 15)
Elementarzelle		
<i>a</i> (pm)	1035.0(2)	2139.0(3)
<i>b</i> (pm)		1096.1(3)
<i>c</i> (pm)	5144.4(12)	1900.0(2)
β (°)		121.75(2)
<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	4.764	3.788
Formeleinheiten		
je Zelle	6	4
Dichte röntg. (g cm <sup>-3</sup> )	1.56	1.48
Mollmasse (g mol <sup>-1</sup> )	746.76	830.93
Absorption μ (cm <sup>-1</sup> )	23.7	18.4
Messbereich (°)	0 < θ < 31.0	0 < θ < 17.0
Reflexe		
gemessen	1726	3780
davon verwendet	1033	905
mit σ( <i>I</i> )/ <i>I</i> <	0.8	2.0
verfeinerte Parameter	23	89
<i>R</i> -Wert (ungew.)	0.045	0.054
<i>R</i> -Wert (gew.)	0.057	0.055
Wichtungsfaktor	1/σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> )	1/(σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> )+0.002 <i>F</i> <sup>2</sup> )

Die Verfeinerung wurde für die Zinn- und Sauerstoffatome mit anisotropen, für die Kohlenstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren durchgeführt; die erhaltenen Werte sind aus Tab. 2 zu ersehen.

*Di-t-amylninnoxid*. Die Kristalle hatten die Form gedrungener Säulen mit

TABELLE 2  
ATOMKOORDINATEN, ISOTROPE (*U*) UND ANISOTROPE (*U<sub>ij</sub>*) TEMPERATURFAKTOREN (× 10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>) MIT STANDARDABWEICHUNGEN<sup>a</sup> VON (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub>

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>		
Sn(1)	0.20110(5)	0.0	0.25			
O(1)	-0.1761(5)	0.0	0.25			
C(1)	0.3090(7)	0.0023(6)	0.2131(1)			0.028(1)
C(2)	0.1896(8)	-0.0602(8)	0.1915(1)			0.048(2)
C(3)	0.4358(8)	0.1686(8)	0.2074(1)			0.042(2)
C(4)	0.3826(9)	-0.0975(9)	0.2153(2)			0.051(2)
	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>
Sn(1)	0.0182(2)	0.0224	0.0286(3)	0.0112	0.0002	0.0004
O(1)	0.021(2)	0.033	0.048(4)	0.017	-0.002	-0.004

<sup>a</sup> Parameter ohne Angabe von Standardabweichungen wurden aus Gründen der Raumgruppensymmetrie nicht verfeinert. Für die anisotropen Temperaturfaktoren gilt:  $U_{12} = U_{22}/2$      $U_{13} = U_{23}/2$ .

verzerrt-sechseckigem Querschnitt. Nach den Auslöschungsbedingungen ( $hkl$  nur für  $h + k = 2n$ ,  $h0l$  nur für  $l = 2n$  vorhanden) kamen die monoklinen Raumgruppen  $Cc$  (Nr. 9) und  $C2/c$  (Nr. 15) in Betracht.

Die Lagen der Ringatome Zinn und Sauerstoff konnten in der Raumgruppe  $C2/c$  mit direkten Methoden (Programm MULTAN [11]) eindeutig bestimmt werden. Die Lokalisierung der Kohlenstoffatome aus Differenz-Fourier-Synthesen bereitete indes Schwierigkeiten; die Temperaturfaktoren nahmen bei der Verfeinerung grosse Werte an, die C-C-Abstände waren sehr unterschiedlich. Eine Verfeinerung in den niedriger symmetrischen Raumgruppen  $C2$ ,  $Cc$ ,  $P2_1/c$  und  $P\bar{1}$  (mit einer entsprechend grösseren Zahl von unabhängigen Atomen) sowie die Vermessung weiterer Kristalle brachten keine Verbesserung; es muss daher eine Fehlordnung der Organylreste angenommen werden.

Tab. 3 zeigt die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren.

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN, ISOTROPE ( $U$ ) UND ANISOTROPE ( $U_{ij}$ ) TEMPERATURFAKTOREN ( $\times 10^4 \text{ pm}^2$ ) MIT STANDARDABWEICHUNGEN<sup>a</sup> VON (*t*-Am<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub>

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>		
Sn(1)	0.0	0.78732(20)	0.25			
Sn(2)	0.09663(9)	0.50128(14)	0.32769(9)			
O(1)	0.0	0.4324(17)	0.25			
O(2)	0.0837(7)	0.6804(11)	0.3181(8)			
<i>t</i> -Amylgruppe am Sn(1)						
C(10)	0.0322(16)	0.8892(28)	0.1692(18)	0.110(10)		
C(11)	-0.0830(18)	0.9329(30)	0.0600(20)	0.137(11)		
C(12)	0.0514(18)	0.7990(26)	0.1217(17)	0.111(10)		
C(13)	-0.0074(27)	0.9929(49)	0.1322(30)	0.224(20)		
C(14)	0.1182(17)	0.9615(29)	0.2477(19)	0.133(11)		
<i>t</i> -Amylgruppen am Sn(2)						
C(20)	0.1783(16)	0.4515(28)	0.2926(19)	0.114(10)		
C(21)	0.2354(18)	0.5940(31)	0.3214(20)	0.145(12)		
C(22)	0.1530(21)	0.4766(38)	0.2069(25)	0.179(15)		
C(23)	0.2297(16)	0.3574(28)	0.3438(18)	0.121(10)		
C(24)	0.1190(22)	0.3182(39)	0.1972(24)	0.191(16)		
C(30)	0.1250(13)	0.4354(21)	0.4556(14)	0.072(7)		
C(31)	0.0641(13)	0.4944(22)	0.4690(14)	0.082(8)		
C(32)	0.1160(14)	0.2917(24)	0.4483(15)	0.095(9)		
C(33)	0.2001(14)	0.4752(25)	0.5200(16)	0.092(9)		
C(34)	0.2110(14)	0.6105(25)	0.5285(16)	0.096(9)		
	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn(1)	0.060(2)	0.040(2)	0.063(2)	0.0	0.032(2)	0.0
Sn(2)	0.049(2)	0.056(1)	0.038(1)	0.008(1)	0.026(1)	0.009(1)
O(1)	0.058(16)	0.066(14)	0.046(14)	0.0	0.019(13)	0.0
O(2)	0.047(10)	0.057(10)	0.060(10)	-0.003(10)	0.023(9)	-0.004(1)

<sup>a</sup> Parameter ohne Angabe von Standardabweichungen wurden aus Gründen der Raumgruppensymmetrie nicht verfeinert.

### Diskussion der Strukturen

Die Bindungsabstände und Winkel sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt. In beiden Verbindungen bilden die Zinn- und Sauerstoffatome einen planaren Sechsring (Fig. 1 und 2) mit isokliner Stellung der Organylreste; die Torsionswinkel betragen bei  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  aus Symmetriegründen  $0^\circ$ , bei  $(t\text{-Am}_2\text{SnO})_3$  maximal  $1^\circ$ . Bei Bis(2,6-diethylphenyl)-zinnoxid wurde ebenfalls ein planarer Ring gefunden [6], bei Dimesitylzinnoxid [5] und bei *t*-Butyl-trimethylsilylmethylenzinnoxid [7] dagegen eine Vertwistung mit Torsionswinkeln zwischen  $22$  und  $70^\circ$  ( $(\text{Mes}_2\text{SnO})_3$ ) bzw. zwischen  $10$  und  $30^\circ$  ( $(t\text{-BuTmsmSnO})_3$ ).

Die Konformation der Ringe hat offensichtlich keinen Einfluss auf die Zinn-Sauerstoff-Abstände; diese liegen für alle fünf bisher untersuchten trimeren Diorganozinnoxide bei  $193\text{--}198$  pm (Tab. 6).

Wegen der Twistform sind die Winkel an den Ringatomen bei der Dimesityl- und

TABELLE 4

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL ( $^\circ$ ) IN  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ 

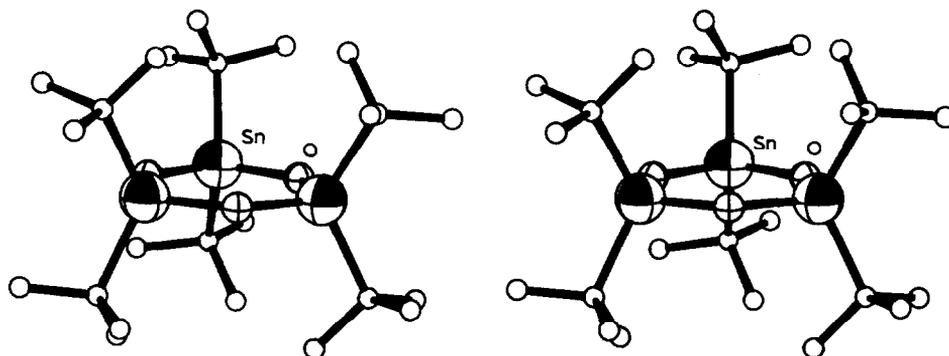
Sn–O	196.5(2)	O–Sn–O	106.9(2)
Sn–C	219.4(6)	Sn–O–Sn	133.1(3)
		C–Sn–C	119.5(4)
C–C (gemittelt) 156(2)			

TABELLE 5

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL ( $^\circ$ ) IN  $(t\text{-Am}_2\text{SnO})_3$ 

Sn(1)–O(2)	195.3(12)	O(2)–Sn(1)–O(2')	106.3(6)
Sn(2)–O(1)	195.2(8)	O(1)–Sn(2)–O(2)	105.9(6)
Sn(2)–O(2)	197.8(13)	Sn(1)–O(2)–Sn(2)	133.7(6)
		Sn(2)–O(1)–Sn(2')	134.5(10)
Sn(1)–C(10)	228(4)	C(10)–Sn(1)–C(10')	121.3(12)
Sn(2)–C(20)	224(4)	C(20)–Sn(2)–C(30)	115.2(10)
Sn(2)–C(30)	229(3)		

C–C (gemittelt) 159(17)

Fig. 1. Molekülstruktur von Di-*t*-butylzinnoxid (Stereobild).

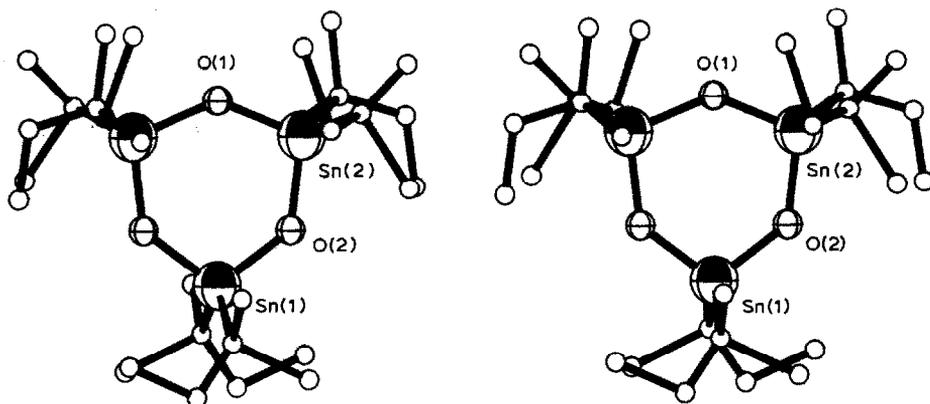


Fig. 2. Molekülstruktur von Di-t-amylzinnoxid (Stereobild).

bei der *t*-Butyl-trimethylsilylmethylenverbindung kleiner als die in den planaren Ringen.

Da die Abstände zwischen Zinn- und Sauerstoffatomen benachbarter Moleküle ( $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  644 pm,  $(t\text{-Am}_2\text{SnO})_3$  707 pm) wesentlich grösser sind als die Summe der Van der Waals-Radien (Sn 220, O 140 pm), können intermolekulare Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. Die Raumbeanspruchung der Organylreste verhindert hier offenbar nicht nur eine zusätzliche Koordination am Zinn und damit die Entstehung polymerer Strukturen, sondern auch jede noch so schwache Wechselwirkung.

Bei Diorganosilicium- und -germaniumoxiden sind zusätzliche Koordinationsstellen anscheinend grundsätzlich nicht möglich, daher werden dort ebenfalls niedermolekulare Diorganylelementoxide beobachtet mit ähnlichen Molekülstrukturen, wie sie hier gefunden wurden; Bei Di-*t*-butylgermaniumoxid [12] und Di-*t*-butylsiliciumoxid [13] sind sogar die Kristallstrukturen isotyp zu der von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ .

Die Anordnung der Moleküle im Kristall ist bei den beiden untersuchten Verbindungen verschieden, wie aus Fig. 3 ersichtlich: Die Moleküle der *t*-Butylverbindung zeigen innerhalb einer Schicht alle die gleiche Ausrichtung und den gleichen Abstand zu den Nachbarn. Bei Di-*t*-amylzinnoxid sind die Abstände unterschiedlich, vor allem aber sind die zu benachbarten Reihen gehörenden Moleküle entgegengesetzt zueinander ausgerichtet. Diese Differenzen stehen offensichtlich in Zusammenhang mit den trotz der fast gleichen Ringkonformation doch unterschied-

TABELLE 6

ABSTÄNDE UND WINKEL IM RING  $(\text{Org}_2\text{SnO})_3$

	Organyl					
		t-Butyl	t-Amyl	Diethylphenyl	t-Butyl/Tri- methylsilylmethylen	Mesityl
		planar	planar	planar	Twistform	Twistform
Sn-O	(pm)	196.5	195.2–197.8	192.9–196.1	194.1–197.6	195.7–198.8
O-Sn-O	(°)	106.9	105.9–106.3		104.8–105.2	98.4–104.0
Sn-O-Sn	(°)	133.1	133.7–134.5	135.6–137.1	131.2–132.4	119.9–122.0

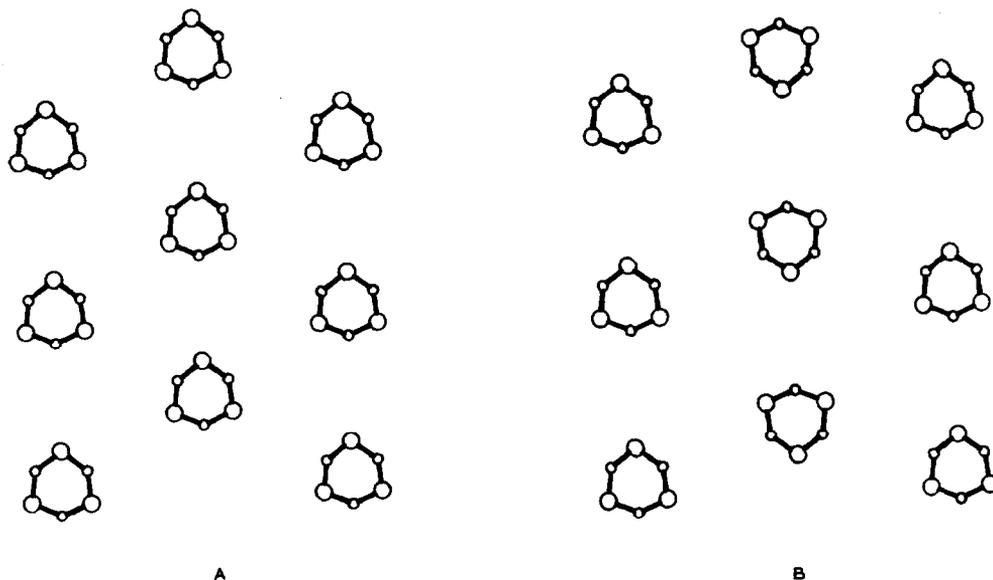


Fig. 3. Ausschnitt aus dem Kristallgitter von Di-t-butylzinnoxid (A) und Di-t-amylzinnoxid (B). Es wurden die Gitterebenen (001) für A und (101) für B ausgewählt; diese liegen parallel zu den Ringebenen der Moleküle.

lichen Molekülsymmetrien: annähernd  $D_{3h}$  bei der t-Butylverbindung (Fig. 1),  $C_2$  bei Di-t-amylzinnoxid (Fig. 2).

### Schwingungsspektren

Da die IR- und Ramanspektren der untersuchten Verbindungen deutliche Unterschiede gegenüber denen der Diorganozinn-Sauerstoffverbindungen mit höher koordiniertem Zinn [1,3] zeigen, haben wir eine Analyse der Schwingungsspektren von Di-t-butylzinnoxid durchgeführt.

Das vollständige Molekül enthält 84 Atome. Den damit möglichen 246 inneren Schwingungen stehen lediglich 45 gemessene Frequenzen gegenüber. Durch Entartung reduziert sich zwar die Zahl der zu berechnenden Schwingungsfrequenzen; trotzdem war es notwendig, vereinfachte Modelle zu verwenden. Ausserdem wurde wegen der aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülsymmetrie  $D_{3h}$  nur jeweils eine Koordinate für die Sn-O-, Sn-C- usw. -Bindungen berücksichtigt. Damit konnte das Molekül (ohne Wasserstoffatome) durch 12 Kraftkonstanten erfasst werden (Tab. 9).

Als vereinfachtes Modell wurde zunächst ein Molekül benutzt, in dem die t-Butylgruppen durch Massenpunkte mit der Masse 15, d.h. durch Methylgruppen ersetzt waren. Dadurch entfallen CC-, CCC- und SnCC-Wechselwirkungen und deren Kopplungen, wodurch das Modellmolekül mit 52 inneren Koordinaten beschrieben werden kann. Die dafür durchgeführten Rechnungen, denen das allgemeine Valenzkraftfeld zugrunde gelegt wurde, ergaben im Bereich  $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  eine eindeutige Zuordnung der Sn-O- und Sn-C-Valenzschwingungen (Tab. 7); Kopplungen wurden hier kaum beobachtet. Unterhalb  $400\text{ cm}^{-1}$  waren zwar Zuordnungen möglich, doch sind diese sehr unsicher wegen der starken Vereinfachung, vor allem wegen der Nichtberücksichtigung von Sn-C-C- und C-C-C-Deformationsschwingungen.

Um auch diese Schwingungen zu erfassen, sollten die Methyl- wieder durch *t*-Butylgruppen ersetzt werden. Dazu wurde zunächst für den Molekülteil  $(\text{CH}_3)_3\text{CSn}$  eine getrennte Rechnung unter Berücksichtigung der Wasserstoffatome durchgeführt. Daraus ergab sich, dass die letzteren an den Schwingungen in dem für das Zinn-Sauerstoff-Kohlenstoff-Gerüst massgebenden Bereich unterhalb von  $800\text{ cm}^{-1}$  fast nicht beteiligt sind und daher ausser Ansatz bleiben können.

Die endgültige Rechnung unter Einbeziehung der Ring- und aller Kohlenstoffatome wurde mit dem Urey-Bradley-Feld durchgeführt, da das allgemeine Valenzkraftfeld keine brauchbaren Ergebnisse lieferte. Es ergaben sich für die Sn-C-Valenzschwingungen und für die Frequenzen unterhalb  $400\text{ cm}^{-1}$  starke Kopplungen mit Sn-C-C- und C-C-C-Deformations- sowie C-C-Valenzschwingungen. In Tab. 8 wird eine Zuordnung der gemessenen Frequenzen vorgeschlagen; in Tab. 9 sind die Kraftkonstanten angegeben.

TABELLE 7

MODELL  $(\text{Me}_2\text{SnO})_3$ , ALLGEMEINES VALENZKRAFTFELD. FREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) UND VERTEILUNG DER POTENTIELLEN ENERGIE (%) AUF DIE INNEREN KOORDINATEN

$\nu_{\text{gem}}$	$\nu_{\text{ber}}$	Rasse	SnO	SnC	OSnO
	764	$A_2'$	100		
765	762	$E'$	96		
540	539	$A_2''$		99	
	538	$E''$		100	
510	512	$A_1'$		97	
	508	$E'$		98	
405	423	$E'$	79		10
	403	$A_1'$	70		28

TABELLE 8

MODELL  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  OHNE WASSERSTOFFATOME. GEMESSENE FREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ), GRÖSSTER ANTEIL (%) EINER KOORDINATE AN DER POTENTIELLEN ENERGIE UND VORSCHLAG FÜR ZUORDNUNG (UREY-BRADLEY-FELD)

$\nu_{\text{gem}}$ IR	$\nu_{\text{gem}}$ Raman	%	Zuordnung
765vvs		96	Val. SnO $E'$
540m		50	Val. SnC $A_2''$
520m	510vs	47	Val. SnC $A_1' + E'$
405s	405ms	73	Val. SnO $E' + A_1'$
390s	395m		Def. CCC $E$
378sh			Def. CCC $E$
364vw		58	Def. CCC
324s		64	Def. CCC
285s	280m	80	Def. SnCC $E$
251s	265w	52	Def. SnCC $E$
224s	230vs		Gemisch SnC, CCC, SnCC
163m	171s	32	Ringdef.
116s	105s	36	Ringdef.
	92m	63	Def. OSnC, CSnC
	65vvs	54	Def. CSnC

TABELLE 9

KRAFTKONSTANTEN (UREY-BRADLEY-FELD) ( $\text{mdyn } \text{\AA}^{-1}$ )

Koordinate	Kraftkonstante
Sn-O	2.94
Sn-C	2.12
C-C	4.00
Sn-O-Sn	0.38
O-Sn-O	0.25
O-Sn-C	0.432
C-C-C	1.04
Sn-C-C	0.58
C-Sn-C	0.46
Sn-O-Sn-O	0.068
O-Sn-C-C	0.08
Sn-O-Sn-C	0.025

Zusätzliche Ramanmessungen an Einkristallen erlaubten eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Rassen *A* und *E*. Ausserdem konnte eine Linie bei  $22 \text{ cm}^{-1}$  einer Gitterschwingung der Rasse *E* zugeordnet werden.

### Experimentelles

#### Darstellung

Die Ausgangssubstanz  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  wurde nach der Vorschrift von Kandil und Allred [14] dargestellt.

$(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ . Zu einer Lösung von 5 g  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  in 100 ml Toluol wird vorsichtig in der Siedehitze konz. (5 M) Natronlauge zugetropft. Nach dem Abkühlen werden die beiden Phasen getrennt, die organische Phase wird eingeeengt. Der farblose Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute 60%, Fp. ca.  $250^\circ\text{C}$  Zersetzung.

$(t\text{-Am}_2\text{SnO})_3$ . Die Darstellung erfolgt analog. Fp.  $220^\circ\text{C}$ .

#### Analysen

$(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  Gef.: C, 38.77; H, 7.36; O, 6.49.  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Sn}_3\text{O}_3$  ber.: C, 38.60; H, 7.29; O, 6.43; Sn, 47.68%.

$(t\text{-Am}_2\text{SnO})_3$  gef.: C, 43.54; H, 8.06; O, 5.90.  $\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{Sn}_3\text{O}_3$  ber.: C, 43.36; H, 8.01; O, 5.78; Sn, 42.85%.

Die Sauerstoffwerte wurden direkt bestimmt.

#### NMR-Daten ( $^{119}\text{Sn}$ )

Die Substanzen wurden in gesättigter Lösung ( $\text{CDCl}_3$ ) bei Raumtemperatur gegen  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  als internen Standard mit dem Gerät WH 90 (Fa. Bruker) vermessen.

	$\delta$ (ppm)	$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ (Hz)
$(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$	-84.3	369
$(t\text{-Am}_2\text{SnO})_3$	-72.9	394

### Strukturbestimmung

Die Rechnungen wurden auf der Anlage IBM 370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn unter Verwendung der Programmsysteme XRAY [15], MULTAN [11] und SHELX [16] sowie der Programme ORTEP [17] und KPLOT [18] ausgeführt.

### Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden im Bereich  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  an KBr-Presslingen mit dem Gerät Perkin-Elmer 325, im Bereich  $400\text{--}70\text{ cm}^{-1}$  an Polyethylen-Presslingen mit dem FIR-Spektrometer IFS 114 (Fa. Bruker) aufgenommen. Für die Raman-Pulver- und Einkristallspektren wurde das Gerät LRT 800 (Fa. Coderg) mit Argon-Laser ( $514.5\text{ nm}$ ) verwendet.

Für die Normalkoordinaten-Analyse wurden die Programme GMAT und FPERT [19] benützt.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 W.P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, F. Enke Verlag, Stuttgart 1967, S. 133.
- 2 C.K. Chu und J.D. Murray, J. Chem. Soc. (A), (1971) 360.
- 3 H. Puff, E. Friedrichs und F. Visel, Z. Anorg. Allg. Chem., 477 (1981) 50; H. Puff, I. Bung, E. Friedrichs und A. Jansen, J. Organomet. Chem., 254 (1983) 23.
- 4 H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, Angew. Chem., 93 (1981) 50; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20 (1981) 591.
- 5 U. Weber, N. Pauls, W. Winter und H.B. Stegmann, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1316.
- 6 S. Masamune, L.R. Sita und D.J. Williams, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 630.
- 7 F. Visel, Dissertation, Bonn 1983; U. Dyballa, Staatsexamensarbeit, Bonn 1982.
- 8 W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 9 G. Stüber, Staatsexamensarbeit, Bonn 1981.
- 10 W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für zinnorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 11 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN 80: A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data, York 1980.
- 12 H. Puff, S. Franken, W. Schuh und W. Schwab, J. Organomet. Chem., 254 (1983) 33.
- 13 W. Clegg, Acta Cryst., B38 (1982) 1648.
- 14 S.A. Kandil und A.L. Allred, J. Chem. Soc. (A), (1970) 2987.
- 15 J.M. Stewart (Ed.), XRAY76, Technical Report (TR-446) of the Computer Science Center, University of Maryland, USA.
- 16 G.M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 17 C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Programm for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge 1965, bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 18 R. Hundt, KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn 1979.
- 19 R.N. Jones (Ed.), Computer Programs for Infrared Spectrophotometry, Vol. V: H. Fuhrer, V.B. Kartha, K.G. Kidd, P.J. Krueger und H.H. Mantsch, Normal Co-ordinate Analysis. N.R.C.C. Bulletin No. 15 (1976).