

## Zum Schwingungsverhalten pentakoordinierter Zinn(IV)-organischer Verbindungen. IR- und Raman-Untersuchungen an 2,8,9-Tricarbastannatranen

Karla Schenzel<sup>1,\*</sup>, Alfred Kolbe<sup>1</sup> und Peter Reich<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, DDR-4010 Halle (Saale), Deutsche Demokratische Republik

<sup>2</sup> Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für PC, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Deutsche Demokratische Republik

### The Vibrational Behaviour of Pentacoordinated Organo-Tin(IV) Compounds. IR and Raman Investigations on 2,8,9-Tricarbastannatranes

**Summary.** Results are reported of IR and Raman investigations on four 1-substituted 2,8,9-tricarbastannatranes (**1**,  $X = \text{Cl}$ ; **2**,  $X = \text{Br}$ ; **3**,  $X = \text{I}$ ; **4**,  $X = \text{Me}$ ). Group-theoretic investigations confirm the trigonal-bipyramidal configuration of the tin atoms. The vibrational frequencies of the coordination ( $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$ ) are correlated to the distances  $d(\text{Sn} - \text{N})$ . Besides the results on the vibrations of the coordination polyhedrons other results are reported concerning the enantiomerization of the chiral atran skeleton.

**Keywords.** Stannatran; Vibrational spectroscopy; Proof of pentacoordination; Assignment of vibrations.

### Einleitung

Die käfigartige Struktur der Atrane, der ein relativ hohes Maß an Symmetrie zu eigen ist, hebt diese Verbindungen in den Rang von begehrten analytischen Untersuchungsobjekten. Außerdem zeigen verschiedene dieser Derivate merkwürdige biologische Aktivität.

Die Stannatrane als Zinnvertreter gehören zu den am häufigsten untersuchten Atran-Verbindungen. Zentrale Bedeutung kommt der transannularen Wechselwirkung zwischen Stickstoffatom und Zinnatom sowie der Racemisierung ihres chiralen Molekülgerüsts zu.

Die Ausbildung einer koordinativen Bindung wurde auf der Grundlage von Röntgenstruktur und NMR-Daten sowie anhand von Dipolmomentmessungen diskutiert [1–8]. Die Temperaturunabhängigkeit der Dipolmomente ließ den Schluß auf eine hohe Stabilität der dativen Kovalenz  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$  zu. NMR-spektroskopische Untersuchungen stellten die Stannatrane bisher als relativ starre Moleküle dar. Temperaturabhängige dynamische Erscheinungen wurden nur in trimeren

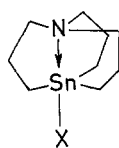


Abb. 1. Modell der Stannatranstruktur

Tabelle 1. Untersuchte 2,8,9-Tricarbastannatrane

Verb.	X	Form der Festsubstanz
1	Cl	Einzelkristall
2	Br	mikrokristallin
3	I	mikrokristallin
4	Me	Einzelkristall

2,8,9-Trioxastannatranen gefunden [7]. Neueste Untersuchungen ließen jedoch auch für die 1-substituierten 2,8,9-Tricarbastannatrane Bewegungsprozesse im Bereich der Gerüstringe erkennen [9].

Mit Hilfe schwingungsspektroskopischer Untersuchungen sollte es möglich sein, einen Nachweis für die erfolgte Koordination am Zinnatom zu erbringen. Die Atran-Verbindungen bieten sich auf Grund ihrer relativ hohen Symmetrie für eine gruppentheoretische Behandlung ihrer Schwingungsspektren an. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, auf die Existenz der geometrischen Voraussetzungen für die Ausbildung einer koordinativen Bindung zwischen Stickstoff- und Zinnatom zu schließen. Dies ist ein zusätzlicher indirekter Beweis für den pentakoordinierten Zustand des Zentralatoms. Das Schwingungsverhalten der Gerüstringe läßt Aussagen über ihr konformatives Verhalten zu. Die Darstellung der Substanzen ist bereits beschrieben [8, 9]. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden bisher NMR- und Röntgenstrukturuntersuchungen herangezogen [3–5, 8, 9].

### Experimenteller Teil

*IR-Messungen:* Die Substanzen wurden im Festzustand als CsI-Preßlinge im Bereich  $3\,200\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  am Gitterspektrometer M 80, VEB Carl Zeiss Jena, vermessen. Für die Lösungsuntersuchungen (konz. = 0.2 m; 0.1 mm CsI-Küvetten) fanden  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$  Verwendung. Die Lösungsspektren wurden bei 293 K und 223 K registriert. Für die Tieftemperaturmessungen wurde eine modifizierte Kryo-Küvette der Firma Beckman mit entsprechender Temperaturregelnheit verwendet. Als Kältemittel diente Methanol/Trockeneis.

*Raman-Messungen:* Die festen Proben in Form von Einzelkristallen (Größenordnung  $3 \times 1 \times 0.5\text{ mm}$ ) wurden in der  $90^\circ$ -Anordnung vermessen. Die mikrokristallinen Proben wurden in einer Kapillare, als Pulverfront oder verpreßt als Tablette vor der Optik angeordnet. Die Untersuchung der gelösten und mittels Sephadex LH 20 makroskopisch gereinigten Substanzen erfolgte im Raman-Röhrchen. Es lagen Lösungskonzentrationen von 0.05–0.1 m zugrunde. Die Spektren wurden an einem GDM 1000, VEB Carl Zeiss Jena, mittels Verstärkungs- und Photonenzähleinheit, VEB Meßelektronik Dresden, registriert. Zur Anregung wurde der Ar-Ionenlaser ILA 120, VEB Carl Zeiss Jena ( $\lambda = 514.5\text{ nm}$  und  $\lambda = 488\text{ nm}$ ), verwendet. Vergleichsmessungen wurden am RGS-2 durchgeführt. Auch hier diente der ILA 120 zur Anregung.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Schwingungsspektren wurden in 3 Frequenzbereiche gegliedert:

1. Bereich der Skelettschwingungen [ $200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  (IR)]; [ $50\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  (Ra)].
2. Bereich der Gerüstschwingungen [ $600\text{--}1\,500\text{ cm}^{-1}$  (IR; Ra)].
3. Bereich der (C-H) Valenzschwingungen [ $2\,800\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$  (IR; Ra)].

Den *Symmetriebetrachtungen* legen wir eine modellhafte Vorstellung der Koordinationspolyeder zugrunde (vgl. Abb. 2). Die Reste  $R = (\text{CH}_2)_3$  werden als Punktmassen behandelt. Eine derartige Vereinfachung bietet sich für die 1-substituierten Vertreter der 2,8,9-Tricarbastannatrane an, da sich ihre Spektren im Bereich der Gerüstschwingungen nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Außerdem tritt für jede Verbindung im Bereich der Skelettschwingungen eine Pulsation ihrer Gerüststränge auf. Auch in den Schwingungsspektren der Silatrane war eine derartige Schwingung identifiziert worden [10].

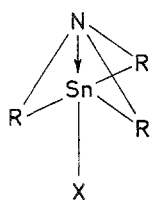


Abb. 2. Modellhafte Darstellung der Koordinationspolyeder

Die röntgenographischen Untersuchungen an ausgewählten Vertretern der 1-substituierten 2,8,9-Tricarbastannatrane bestätigten für die Zinnatome eine trigonal-bipyramidale Konfiguration [3, 4]. Im Idealfall rechtfertigt dies die Annahme der Punktgruppe  $C_{3v}$  für die Koordinationspolyeder. Dementsprechend ergibt sich für die modellhaften Koordinationspolyeder eine irreduzible Darstellung ihrer Normalmoden von  $\Gamma_{C_{3v}} = 4A_1 + 4E$ . Es liegen 12 Normalschwingungen zugrunde, die sowohl im Raman-Effekt als auch im IR-Spektrum aktiv sind. Die Schwingungen der Rasse  $A_1$  sollten im Raman-Spektrum als polarisierte Linien erscheinen. Banden- und Linienaufspaltungen, die auf Grund der Aussagen der Lösungsspektren nicht als Kristalleffekte zu deuten sind, lassen den Schluß zu, daß die Punktgruppe  $C_{3v}$  zu hohe Anforderungen an das Symmetrieverhalten der Verbindungen stellt. Demzufolge liefert die nächstniedere Punktgruppe  $C_3$  eine realere Beschreibung der Koordinationspolyeder. Diese Punktgruppe beschreibt und bestätigt damit die Existenz der geometrischen Voraussetzungen zu Ausbildung des pentakordinierten Zustandes.

Die *Pulsation der Gerüststränge* erweist sich als frequenzabhängig vom Rest  $X$  am Zinnatom. Für die Silatrane wurde dies ebenfalls festgestellt [10]. In Verb. 4 zeigen sich spezifische Unterschiede im Schwingungsverhalten der Gerüstpulsation im Vergleich zu den Verb. 1–3. Die Valenzschwingung  $\nu(\text{Sn} - \text{Me})$  und die Pulsationsschwingung der Ringe koppeln miteinander.

Außerdem treten diese Schwingungen mit höheren Banden- und Linienintensitäten auf. Dabei ist die zu beobachtende Rotverschiebung der Absorptions- und Streumaxima nicht ausschließlich das Ergebnis der Schwingungskopplung, sondern sie dokumentiert zusätzlich die geringere Lewis-Acidität des Zinnatoms einer Tetraorganozinnverbindung.

**Tabelle 2.** Betrachtungen zur  $C_{3v}$ -Symmetrie der Koordinationspolyeder der Verb. 1–4 und Pulsationsschwingungsfrequenz der Gerüstringe

Schwingungs- rasse	Moden- beschreibung	Verb. 1		Verb. 2		Verb. 3		Verb. 4		
		Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ra	IR	Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ra	IR	Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	IR	Ra
$A_1$	$\delta_s(\text{Sn}-\text{C}_3)$	a	192 <sup>s,b</sup>	a	a	a	a	a	a	a
	$\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$	376 w	376 m <sup>b</sup>	376 w	375 m <sup>b</sup>	378 w	380 m <sup>b</sup>	380 m <sup>b</sup>	380 m <sup>b</sup>	355 m <sup>b</sup>
	$\nu(\text{Sn}-\text{X})$	228 vs	237 vs <sup>b</sup>	a	a	a	a	484 w	484 w	479 vs <sup>b,c</sup>
	$\nu_s(\text{Sn}-\text{C}_3)$	526 vw 528 w	526 s <sup>b</sup>	520 w	523 m <sup>b</sup> 531 s	524 w	523 m <sup>b</sup> 531 s	502 m	502 m	500 m
E	$\delta_{as}(\text{Sn}-\text{C}_3)$	a	278 w	280 w	a	270 m	a	a	a	270 w
	$\delta(\text{N}\rightarrow\text{Sn}-\text{C})$	a	160 s	a	a	a	a	a	a	a
	$\delta(\text{X}-\text{Sn}-\text{C})$	a	148 s	a	a	a	a	a	a	a
	$\nu_{as}(\text{Sn}-\text{C}_3)$	552 s	549 w	552 vs	550 w	552 s	557 w	526 s	526 s	521 vw
Pulsationsschwin- gungsfrequenz	492 m	492 m	495 s <sup>b</sup>	492 m	502 s <sup>b</sup> 492 m	484 vs	495 s <sup>b,c</sup>			

<sup>a</sup> Aus geräte-technischen oder aus Gründen der Substanzbeschaffenheit nicht zugänglich

<sup>b</sup> Depolarisationsgrad hier  $0 < \rho < 3/4$

<sup>c</sup> Gekoppelt mit Pulsationsschwingung bzw. mit  $\nu(\text{Sn}-\text{Me})$

**Tabelle 3.** Schwingungsfrequenzen  $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$ , Abstände  $d(\text{Sn}-\text{N})$  und Bindungsordnung

	Verb. 1		Verb. 2		Verb. 3		Verb. 4	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
$\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	376 w	376 m <sup>b</sup>	376 w	375 m <sup>b</sup>	376 w	380 m <sup>b</sup>	384 w	380 w – m <sup>b</sup>
$d(\text{Sn}-\text{N})$ (pm)	237.2	238 <sup>a</sup>	238 <sup>a</sup>	232 <sup>a</sup>	262.4	262.4	232.4	232.4
Bindungsordnung nach Dräger [15]	0.7	0.69 <sup>a</sup>	0.74 <sup>a</sup>	0.46	0.46	0.76	0.76	0.76

<sup>a</sup> Korrelierte Werte

<sup>b</sup> Depolarisationsgrad hier  $0 < \rho < 3/4$

Alle *Valenzschwingungen*,  $\nu_s$ ;  $\nu_{as}$  ( $\text{Sn}-\text{C}_3$ ) treten sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum auf. Schlußfolgernd aus den Untersuchungen von Beattie und McQuillan an  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Pyridin}$  [11] wird hier deutlich, daß das Zinnatom in den 1-substituierten 2,8,9-Tricarbastannatranen in Übereinstimmung mit den Röntgendaten nicht in der Ebene der 3 ihm benachbarten Methylengruppen angeordnet ist.

Ein Einfluß der am Zinnatom substituierten Halogene auf die Valenzschwingungen  $\nu(\text{Sn}-\text{C}_3)$  ist nicht zu erkennen. Die Bindungsstärken der kovalenten Bindungen ( $\text{Sn}-\text{C}_{\text{äqu.}}$ ) werden sich demzufolge für die Verb. **1**–**3** kaum unterscheiden. Dagegen weisen in Verb. **4** die Banden- und Linienmaxima der  $\nu(\text{Sn}-\text{C}_3)$  eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen auf. Die Erklärung ist eine kleinere Bindungsordnung der kovalenten Bindungen ( $\text{Sn}-\text{C}_{\text{äqu.}}$ ), resultierend aus der verminderten Acceptorstärke des Zinnatoms in dieser Verbindung. Die geringere Lewis-Acidität der Zinnatome in Tetraorganozinnverbindungen wird hiermit im Schwingungsspektrum sichtbar.

Die *Valenzschwingungen*  $\nu(\text{Sn}-\text{Halogen})$  sind aus Gründen der Substanzbeschaffenheit nur für Verb. **1** ( $X=\text{Cl}$ ) zugänglich. Sie zeigt sich als sehr starke Absorptionsbande bei  $228\text{ cm}^{-1}$  und als polarisierte Linie großer Intensität bei  $237\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Effekt. Die Untersuchungen am Pyridin-Addukt des Trimethyl-chlorstannan [11] hatten verdeutlicht, daß beim Auftreten einer transannularen Wechselwirkung ( $\text{Sn} \leftarrow \text{Pyridin}$ ) die Frequenz der Schwingung  $\nu(\text{Sn}-\text{Cl})$  auf Werte unter  $250\text{ cm}^{-1}$  verschoben wird. Gleichzeitig wird damit die trigonalbipyramidale Konfiguration des Zinnatoms charakterisiert. Dieser Effekt konnte bei unseren Untersuchungen am Pyridinaddukt des *n-Propyl*<sub>3</sub>SnCl ebenfalls nachgewiesen werden [12]. Zieht man diese Kriterien in Betracht, so ist im Fall des 1-Chlor-2,8,9-Tricarbastannatrans die Existenz der koordinativen Bindung ( $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$ ) in einem Koordinationspolyeder, dessen Geometrie einer trigonalen Bipyramide entspricht, bestätigt.

Zum Verständnis der Bindungsverhältnisse wird das Modell einer hypervalenten Wechselwirkung angewendet [13]. Entsprechend bedeutet die Vergrößerung des Resonanzintegrals der Bindung ( $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$ ) eine herabgesetzte Energie der Bindung ( $\text{Sn}-\text{X}$ ). Demzufolge ist mit dem Auftreten einer transannularen Wechselwirkung ( $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$ ) in den 1-Halogeno-2,8,9-Tricarbastannatranen eine Erniedrigung der  $\nu(\text{Sn}-\text{Halogen})$  zu erwarten, die diese Schwingung unter die für Triorganozinnhalogenide bekannten Frequenzen führt.

Neben den Valenzschwingungen  $\nu(\text{Sn}-\text{X})$  existieren Deformationsschwingungen im Koordinationspolyeder, an denen der Substituent  $X$  ebenfalls beteiligt ist. Die  $\delta(X-\text{Sn}-\text{C})$  tritt als zweifach entartete Schwingung auf. Sie ist im Frequenzbereich unter  $200\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten.

Mit den Frequenzen, die den Deformationsschwingungen  $\delta(\text{N}-\text{C}_3)$  zuzuordnen sind, tritt im Bereich der Skelettschwingungen der Koordinationspolyeder die *Schwingungsfrequenz*  $\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{N})$  auf. Mit Hilfe der Röntgendaten konnten wir erkennen, daß eine lineare Korrelation der Bindungsabstände  $d$  ( $\text{Sn}-\text{N}$ ) und der Frequenzen  $\nu(\text{Sn} \leftarrow \text{N})$  für die Verb. **1** und **4** sowie für den *t*-Butyl-substituierten Vertreter der 2,8,9-Trioxastannatranen besteht. Sie ist in Abb. 3, 4 dargestellt. Wir haben die röntgenographisch noch nicht untersuchten I- und Br-Verbindungen anhand ihrer Schwingungsdaten eingeordnete und sagen daraufhin die in Tabelle

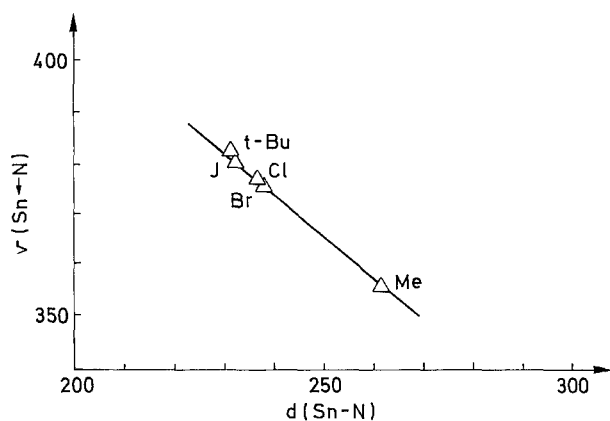


Abb. 3. Korrelation  $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$ ,  $[\text{cm}^{-1}]$  und  $d(\text{Sn}-\text{N})$ ,  $[\text{pm}]$

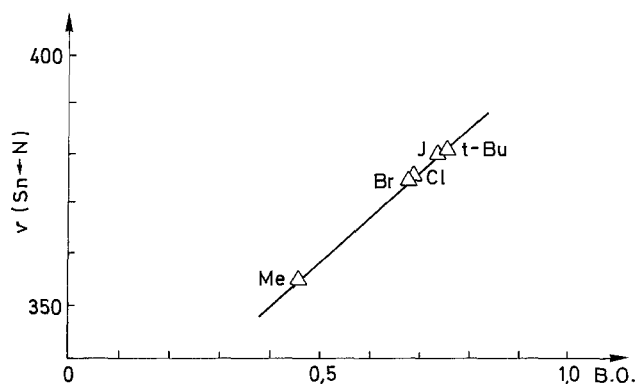


Abb. 4. Korrelation  $\nu(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$ ,  $[\text{cm}^{-1}]$  und Bindungsordnung nach Dräger [15]

3 angeführten Werte für die Bindungsabstände  $d(\text{Sn}-\text{N})$  und Bindungsordnungen nach Dräger [15] voraus.

Aus den schwingungsspektroskopischen Daten läßt sich ableiten, daß die  $(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$  Koordination in Verb. 3 am stärksten ist. Sie erweist sich als vergleichbar mit der Stärke der Koordination im *t*-Butyl-2,8,9-Trioxastannatran, dessen Zinnatom durch die benachbarten Sauerstoffatome eine relativ hohe Lewis-Acidität aufweisen wird. Für Verb. 1 und 2 unterscheiden sich die Stärken der koordinativen Bindungen  $(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$  nur unwesentlich. Die schwächste transannulare Wechselwirkung ergibt sich für Verb. 4. Das stimmt mit den Röntgendaten überein, die für diesen Vertreter den längsten Abstand  $d(\text{Sn}-\text{N})$  ausweisen. Eine Erklärung dafür liefert wiederum die geringere Acceptorstärke des Zinnatoms in dieser Verbindung. Die Lösungsspektren der Verbindungen 1–4 bestätigen die Existenz der koordinativen Bindung  $(\text{Sn}\leftarrow\text{N})$  auch für den gelösten Zustand. Zum Schwingungsverhalten des *Molekülgerüsts* tragen auch die Valenz- und Deformationsschwingungen  $\nu(\text{N}-\text{C}_3)$  und  $\delta(\text{N}-\text{C}_3)$  bei. Die Absorptions- und Streumaxima der  $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}_3)$  zeigen für die Verb. 1–3 weitgehende Übereinstimmung. Eine Verschiebung dieser Maxima zu höheren Wellenzahlen ergibt sich jedoch für Verb. 4. Im Zusammenhang mit der niedrigeren Pulsationsfrequenz der Gerüstringe und der niedrigeren Frequenz der  $\nu(\text{Sn}-\text{C}_3)$  weist dieser Effekt, der durch die geringe Acceptorstärke des Zinnatoms der Tetraorganozinnverbindung hervorgerufen wird, auf das Anwachsen

der Kraftkonstante der Bindungen (N–C) hin. Damit ist eine Annäherung an das Schwingungsverhalten der acyclischen Modellsubstanz *n*-Tripropylamin zu verzeichnen.

Das Auftreten von 2 Absorptionsbanden  $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}_3)$  in den untersuchten Verbindungen kann als Folge einer Störung der Symmetrie der Gerüstringe bewertet werden. Wahrscheinlich zeigt sich hier bereits der Einfluß unterschiedlicher Konformationen der Achtringe [14]. Auch die Beweglichkeit des Stickstoffatoms, beruhend auf seiner Inversionsfähigkeit im  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Zustand, sollte einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die  $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}_3)$  ausüben. Die  $\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{C}_3)$  der 1-substituierten 2,8,9-Tricarbastannatrane lassen ebenfalls die gestörte Symmetrie des Gerüstes erkennen. Wir schließen dies sowohl aus der Anzahl der auftretenden Absorptionen als auch aus den ungewöhnlichen Intensitätsverhältnissen der Streulinien und der Absorptionsbanden.

Schwingungen der Gerüstbausteine ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ ), ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Sn}$ ) erscheinen im Frequenzbereich  $940-1160\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden mit starker bis sehr starker Intensität bei  $940\text{ cm}^{-1}$  und  $970\text{ cm}^{-1}$  gehören zu den  $\rho(\text{CH}_2)$  der Methylengruppen. Der Einfluß des schweren Zinnatoms bewirkt eine Frequerniedrigung. Deswegen ordnen wir das Absorptionsmaximum bei  $940\text{ cm}^{-1}$  den dem Zinnatom benachbarten Methylengruppen zu.

Als niederfrequenteste Deformationsschwingungen der Methylengruppen treten die rocking-Schwingung auf, die die Methylengruppen um das Zinnatom bzw. um das N-Atom ausführen. Sie zeigen sich mit starker Intensität im Bereich  $680-740\text{ cm}^{-1}$ . Entsprechend der Abhängigkeit der Frequenz dieser Schwingungen von der Masse ihrer Nachbaratome ordnen wir die  $\rho(\text{CH}_2)$  bei  $680-700\text{ cm}^{-1}$  den dem Zinnatom benachbarten Methylengruppen zu. Die höherfrequentierte Bande bei  $740\text{ cm}^{-1}$  wird dementsprechend den dem Stickstoffatom benachbarten Methylengruppen zugewiesen. Die Aussagen der Schwingungsspektren der Modellsubstanzen *n*-Tripropylamin und *n*- $\text{Prop}_3\text{SnCl}$  stützen diese Aussagen. Die höherfrequenten Deformationsschwingungen der Methylengruppen verdeutlichen die Existenz mehrerer Konformerer im Bereich der Gerüstringe, die durch die unterschiedliche räumliche Orientierung ihrer ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) Fragmente charakterisierbar wird. Wegen Schwingungskopplungen ist eine eindeutige Zuordnung der Frequenzen nicht möglich. Eine versuchsweise Zuordnung ist in Tabelle 4 gegeben. Genauere Ausführungen zu dieser Problematik sind [12] zu entnehmen.

Für Konformationsbetrachtungen muß man davon ausgehen, daß in den Festsubstanzen die Konformerer der günstigsten und damit energetisch stabilsten Form vorliegen. Das bedeutet, daß die Achtringe der Stannatrane die Boot/Sessel-Konformation repräsentieren. Torsionswinkelbetrachtungen an einigen Vertretern hatten dies bestätigt [3, 4].

Da die verschiedenen Enantiomeren chiraler Moleküle, die hier vorliegen, keine unterschiedlichen Schwingungen besitzen, müssen zusätzlich auftretende Absorptionen bzw. Streulinien in den Lösungsspektren als weitere Achtringkonformationen (Boot/Boot- bzw. Sessel/Sessel-Konformation) diskutiert werden.

Für die Verb. 1–4 zeigen sich bereits in den Festkörperspektren im Bereich der höherfrequentierten Deformationsschwingungen der Methylengruppen entsprechende Banden geringer bzw. sehr geringer Intensität, die auf die Existenz unterschiedlicher Achtringkonformationen hindeuten. In den Lösungsspektren tauchen deutliche Absorptionen auf, die beim Absenken der Temperatur auf 223 K z. T. an Intensität gewinnen und auf ein Konformationsgleichgewicht hinweisen.

Tabelle 4. Frequenzen der Gerüstschwingungen und der (CH)-Valenzschwingungen in den Feststoffen [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Schwingungsmode	Verb. 1		Verb. 2		Verb. 3		Verb. 4	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
$\delta_p(\text{CH}_2)\text{-Sn}$	700 s		700 s		696 s		680 s	683 vw
$\delta_p(\text{CH}_2)\text{-N}$	730 s		736 s		738 s			730 vw
$\nu_s(\text{N}-\text{C}_3)$	858 w	854 vw	858 vw	862 w	860 w	863 w	850 w	858 w
$\rho(\text{CH}_2)\text{-Sn-(CH}_2)$	872 m	872 m	872 m	878 w	872 s		872 m	872 m
$\rho(\text{CH}_2)\text{-N-(CH}_2)$	940 s		940 s		936 s	936 m	936 s	937 vw
	972 vs		972 vs		972 vs	968 vs	970 s	968 w
$\nu_{as}(\text{N}-\text{C}_3)$	1028 w		1032 w		1032 w		1040 m	1020 vw
	1060 m	1063 vw	1062 m-s		1060 m	1060 w	1080 s	1080 vw
$\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	1110 w	1105 m		1105 m	1102 w	1100 m		1115 vs
	1116 vw	1118 m		1118 w-m		1124 s	1121 vw	1121 s
$\delta_s(\text{CH}_3)$							1160 m	1160 vs
$\delta_t(\text{CH}_2)\text{-Sn}$	1196 s	1200 w	1196 s		1196 s		1204 s	1210 vw
$\delta_t(\text{CH}_2)\text{-N}$	1236 m		1236 m		1236 m		1242 w	1249 vw
$\delta_t\text{-C-(CH}_2)\text{-C}$	1280 m	1282 w	1280 m		1280 m		1276 w	1289 vw
							1288 m	
$\delta_o(\text{CH}_2)\text{-Sn}$	1332 w		1332 w		1332 m		1330 w	
$\delta_o(\text{CH}_2)\text{-N}$	1368 m		1368 w		1366 m		1366 m	
$\delta(\text{CH}_2)$	1404 vw		1404 w		1400 vw		1400 vw	
	1416 w		1420 vw		1416 w		1420 vw	
		1438 vw	1438 m					1433 w
$\delta_s(\text{CH}_2)$	1450 m		1448 m		1448 m		1444 m	
	1464 m	1464 w	1464 s		1464 m-s		1460 s	1459 m
	1472 s		1472 m					
$\delta_{as}(\text{CH}_2), \delta_{as}(\text{CH}_3)$	2968 m		2956 m	2968 m	2960 s		2944 vs	2940 w
$\nu\text{C-(CH}_2)\text{-C}$	2924 w			2933 s	2936 vs		2928 s	
$\nu(\text{CH}_2)\text{-N}$	2908 vs		2912 s	2920 vs	2920 vs		2910 vw	2913 s
$\nu(\text{CH}_2)\text{-Sn}$	2872 s			2880 m	2878 vs		2900 s	2900 s
$\nu(\text{CH}_3)$			2865 vs	2865 m			2848 vs	2855 vs



## Dank

Unser Dank gilt Herrn Dr. K. Jurkschat für die Bereitstellung der Substanzen. Herrn Dipl.-Phys. Janka vom Kombinat VEB Carl Zeiss Jena danken wir für die leihweise Überlassung von CsI-Küvetten für die Tieftemperaturmessungen.

## Literatur

- [1] Hencsei P., Parkanyi L.: *Rev. Si, Ge, Sn Pb Compds.* **8**: 191
- [2] Kupce E., Liepins E., Lapsina A., Zelcans G., Lukevics E. (1987) *J. Organomet. Chem.* **333**: 1
- [3] Jurkschat K., Tzschach A., Meunier-Piret J. (1986) *J. Organomet. Chem.* **315**: 45
- [4] Jurkschat K., Tzschach A., Meunier-Piret J., van Meersche M. (1985) *J. Organomet. Chem.* **290**: 285
- [5] Jurkschat K., Tzschach A. (1984) *J. Organomet. Chem.* **272**: C 13
- [6] Mügge C. (1988) Dissertation B. Humboldt-Universität, Berlin
- [7] Mügge C. (1979) Thesis. Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg
- [8] Jurkschat K. (1988) Dissertation B. Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg
- [9] Mügge C., Pepermans H., Gielen M., Willem R., Tzschach A., Jurkschat K. (1988) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **567**: 122
- [10] Voronkov M. G., Reich P., Shewshenko S., Baryshkov W. P., Frolov J. L., Annisimova J. L. (1985) IR- und Raman-Spektren der Silatrane und ihrer Modells-substanzen. Akademie d. Wiss. d. UdSSR, Nowosibirsk
- [11] Beattie J. R., McQuillan G. P. (1963) *J. Chem. Soc.*: 1519
- [12] Schenzel K. (1988) Thesis. Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg
- [13] Musher J. J. (1969) *Angew. Chem. Intern. Ed.* **8**: 54
- [14] Wang A. H. J., Missavage R. J., Byra S. R., Paul J. C. (1972) *J. Am. Chem. Soc.* **94**: 7100
- [15] Dräger M. (1983) *J. Organomet. Chem.* **251**: 209

*Eingegangen 31. Januar 1990. Angenommen 15. Februar 1990*