

Trichloracetonitril als Lösungsmittel für die IR-Spektroskopie

Von GÜNTHER HEUBLEIN

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird die Verwendung von Trichloracetonitril als Lösungsmittel zur IR-spektroskopischen Untersuchung von Polyhydroxyverbindungen beschrieben. Auf die durch polare Lösungsmittel verursachte Beeinflussung der Wasserstoffbrückenbindung wird hingewiesen.

Zur Klärung analytischer Fragen durch die IR-Spektroskopie genügt oft ein Festkörperspektrum, wenn die stark polare Substanz in CS_2 oder CCl_4 nicht löslich ist. Dagegen ist die Aufnahme von Lösungsspektren zur Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungsverhältnissen unerlässlich. Daß Polyhydroxyverbindungen bisher IR-spektroskopisch kaum untersucht wurden, charakterisiert die bestehende Schwierigkeit, wobei einerseits unpolare Lösungsmittel mit geeigneter Durchlässigkeit, aber zu geringem Lösevermögen und andererseits polare Lösungsmittel¹⁾ mit sehr geringer Durchlässigkeit aber brauchbarem Lösevermögen, einen Kompromiß auszuschließen scheinen.

Bei der Suche nach Lösungsmitteln, die den obigen Anforderungen entsprechen, erwies sich Trichloracetonitril mit einem Dipolmoment von 2 D^2) als recht geeignet.

Abb. 1 zeigt die Spektren des Trichloracetonitril, aufgenommen bei 1 bzw. 2 mm Schichtdicke. Mit Ausnahme des Gebietes bei $1550-1600 \text{ cm}^{-1}$, wo CCl_4 ebenfalls stark absorbiert, ist Trichloracetonitril im Bereich 1300 bis 1800 cm^{-1} und $2500-4000 \text{ cm}^{-1}$ als Lösungsmittel verwendbar. Zwischen $3100-4000 \text{ cm}^{-1}$, dem Gebiet der N-H- und OH-Valenzschwingungen, können Schichtdicken bis 10 mm noch glatt kompensiert werden.

¹⁾ W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarot-Spektroskopie, Springer-Verlag (1954).

²⁾ LANDOLDT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. I/3, 458, Springer-Verlag (1951).

Zur relativ guten Durchlässigkeit des Trichloracetonitrils kommt das wesentlich bessere Lösevermögen für polare Substanzen im Vergleich zu CCl_4 . In Tab. 1 werden einige Verhältniszahlen für die Sättigungskonzentration von D,L-1,2-Diphenyl-äthandiol-1,2 (I) und meso-1,2-Diphenyl-äthandiol-1,2 (II) bei 20° in CCl_4 und Trichloracetonitril gegenübergestellt.

Abb. 2 enthält die Spektren der beiden Dirole im $3\text{-}\mu$ -Gebiet, jeweils bei der Sättigungskonzentration aufgenommen.

Das 6- bis 8fache Lösevermögen des Trichloracetonitrils läßt weit geringere Schichtdicken zur Erzielung vergleichbarer Bandenhöhen zu und verringert damit entstehende Unsicherheiten bei Aufnahmen mit großen Schichtdicken. Andererseits konnte gezeigt werden, daß in Trichloracetonitril von einigen Polyhydroxyverbindungen (Tab. 2) bereits bei 4 mm Schichtdicke annehmbare Spektren erhalten werden, die in CCl_4 und anderen unpolaren Lösungsmitteln nicht mehr zu realisieren sind.

Die Löslichkeit der in Tab. 2 angegebenen Substanzen in CCl_4 ist so gering, daß die Werte nach der analytischen Methode³⁾, nach welcher die Löslichkeitsdaten bestimmt wurden, nicht erhalten werden konnten.

Bei der Untersuchung von Wasserstoffbrücken in polarem Lösungs-

³⁾ H. KIENITZ, in HOUBEN-WEYL, Methoden der organ. Chemie 3/1, 228, G. Thieme-Verlag Stuttgart (1955).

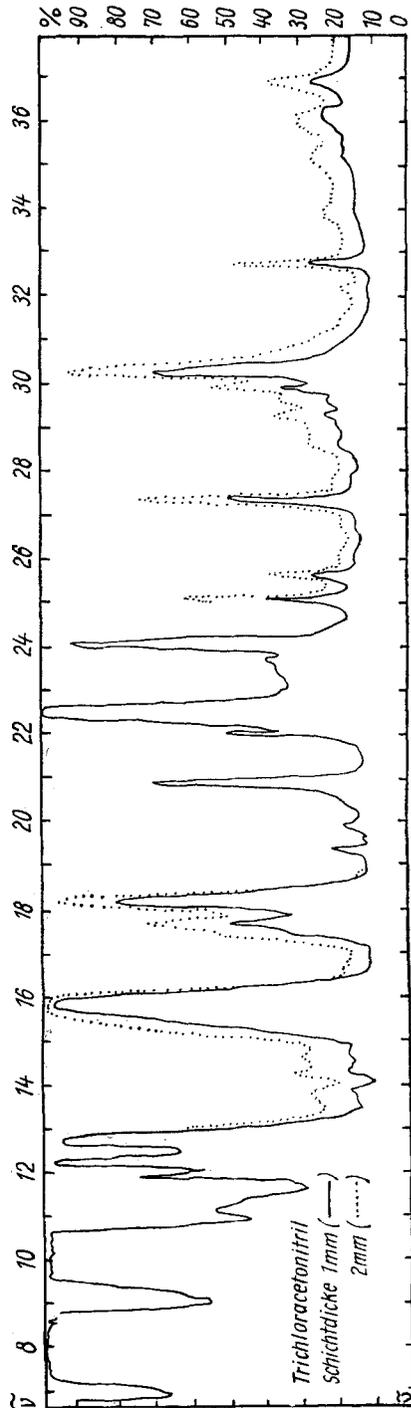


Abb. 1 Übersichtsspektrum des Trichloracetonitrils bei 1 bzw. 2 mm Schichtdicke

mittelst natürlich mit einem stärkeren Lösungsmiteleinfluß auf das Schwingungsspektrum entsprechender Substanzen zu rechnen. Aus Abb. 2 ergeben sich interessante Hinweise auf eine derartige Beeinflussung. Während die Lage der freien und der gebundenen Hydroxylbande in CCl_4 und Trichloracetonitril nur wenig verschieden ist (Tab. 3), kehrt sich das Intensitätsverhältnis beider Banden beim Lösungsmittelwechsel um.

Tabelle 1

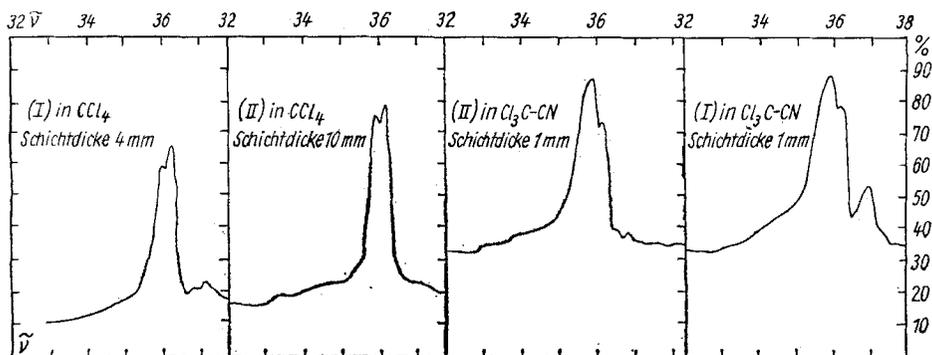
	CCl_4 [g/100 g Lösungsmittel]	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CN}$ [g/100 g Lösungsmittel]
(I)	0,259	1,55
(II)	0,138	1,08

Tabelle 2

	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CN}$ [g/100 g Lösungsmittel]	%-Intensität der OH-Valenzschwingung
Mannit	0,064	25
Mannose	0,117	60
Galaktose	0,080	40
Pyrogallol	0,304	55
Phloroglucin	0,215	55

Tabelle 3

		CCl_4	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CN}$
(I)	freie OH-Bande	3619	3615
	gebundene OH-Bande	3590	3585
(II)	freie OH-Bande	3617	3610
	gebundene OH-Bande	3590	3585

Abb. 2. IR-Spektren des D,L- und meso-1,2-Diphenyl-äthandiol-1,2 im 3- μ -Bereich

Die geringe langwellige Verschiebung der OH-Valenzschwingung, verbunden mit einer starken Bandenverbreiterung⁴⁾, ist dabei Ausdruck für den unmittelbaren Einfluß des Lösungsmittels als Protonenacceptor auf die OH-Gruppe. Diese Wechselwirkung ist beim Trichloracetonitril, infolge geringer Basizität der Acceptorgruppen, nicht sehr groß. Dagegen äußert sich die ionische Natur der Wasserstoffbrückenbindung⁵⁾ in einer Stabilisierung durch das polare Lösungsmittel. Dabei wird die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung als Differenz ($\Delta\nu$) zwischen freier und gebundener OH-Gruppe nicht verändert, sondern lediglich die Bildung der in einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungsformation vorliegenden Moleküle begünstigt. In stereochemischer Hinsicht bedeutet dies für die beiden betrachteten Diole eine durch das Lösungsmittel verursachte Verschiebung des Konformationsgleichgewichtes verschiedener Rotationsisomere zu Konformationen, die eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zulassen. Diese Möglichkeit zur Untersuchung der Konformationsstabilität in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels setzt jedoch eine möglichst geringe Acceptorwirkung durch das Lösungsmittel, wie im vorliegenden Falle, voraus.

Die Erfahrungen bei der Verwendung von Trichloracetonitril konnten zur Untersuchung ebenfalls schwerlöslicher Amine und Aminoalkohole nicht genutzt werden, da Reaktionen sowohl mit dem Halogen⁶⁾ als auch der Cyanogruppe⁷⁾ beobachtet wurden. Mit den untersuchten Hydroxyverbindungen erfolgten bei Zimmertemperatur keine chemischen Reaktionen.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung des Trichloracetonitril erfolgt am zweckmäßigsten durch Wasserabspaltung aus Trichloracetamid^{8) 9)} mit einem Überschuß an P_2O_5 . Zur Erzielung einer 80–85%igen Ausbeute an reinem Trichloracetonitril (Kp. $84^\circ/760$ Torr) ist eine sorgfältige Trocknung des Trichloracetamids (mehrere Tage über P_2O_5) erforderlich. Die Ölbadtemperatur bei der Wasserabspaltung soll 280° nicht überschreiten. Wenn das Reaktionsgemisch stark schäumt, ist die Reaktion zu beenden, da sonst ein zunehmend HCl-verunreinigtes Produkt erhalten wird.

Trichloracetonitril zeigt bei längerem Stehen Neigung zur Trimerisierung⁶⁾ und sollte daher nur frisch destilliert verwendet werden. In säurefreien, fraktioniert destillierten Produkten sind nach mehreren Tagen keine spektralen Veränderungen festzustellen.

4) M. DAVIES, *Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure*, 429, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam (1963).

5) L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, 419, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1964).

6) H. HERLINGER, *Angew. Chem.* **76**, 437 (1964).

7) DRP 671 785 (1936), Erf.: K. DACHLAUER.

8) A. BISCHOPNIK, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **6**, 732 (1873).

9) W. BAUER, *Liebigs Ann. Chem.* **229**, 165 (1885).

Infolge der schleimhautreizenden Wirkung des Trichloracetonitrils bereite man die Lösungen unter einem Abzug vor.

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer UR-10 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen.

Zur Bestimmung der Sättigungslöslichkeit wurde die analytische Methode, unter Benutzung einer modifizierten Apparatur, die auf V. MEYER¹⁰⁾ zurückgeht, verwendet. Bei der geringen Löslichkeit der untersuchten Substanzen liegt die erreichte Genauigkeit für den Löslichkeitswert zwischen 10–15%.

¹⁰⁾ V. MEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 998 (1875).

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1964.