

Die zur Destillation der Aluminiumalkyle verwendete Kolonne zeigt Abbild. 24. Sie ist so gebaut, daß das Destillat nirgends mit Schmiermittel in Berührung kommt. Die Kühlschlange mit der Tropfspitze ist aus Kupfer, der Schlißkern, mit dem die Kühlschlange zu drehen ist, aus Messing. Die Abnahme des Destillats erfolgt über ein Trichterchen, in dem eine Glasperle liegt. Diese verschließt, durch den entstehenden Flüssigkeitsfilm gedichtet, die Abnahme für den Dampf. Nur die von der Tropfspitze fallenden Tropfen laufen zwischen der Glasperle und der Trichterinnenfläche hindurch und gelangen so in die Vorlage. Destilliert wurde in verdünnter Argon- oder Stickstoffatmosphäre.

114. Fritz Micheel und Bernhard Schleppinghoff: Infrarotspektren von *N*-Acetyl- α -aminosäuren und Azlactonen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (W.)]
(Eingegangen am 12. Februar 1955)

Es wurden die IR-Spektren einer größeren Anzahl von *N*-Acetyl- α -aminosäuren aufgenommen und die Lage der für bestimmte Atomgruppen charakteristischen Banden festgelegt. Bei einer Reihe von α -Aminosäuren und *N*-Acetyl- α -aminosäuren finden sich Banden, die für ihre analytische Identifizierung geeignet sind.

Es sind in den letzten Jahren eine Reihe von Untersuchungen über die IR-Spektren von Amidin, Aminosäuren und Peptiden bekannt geworden¹). Dabei lassen sich wichtige charakteristische Banden bestimmten Atomgruppen zuordnen. Von H. W. Thompson²) wurde das Spektrum des *N*-Acetyl-glycyl-glycins in weiterem Rahmen diskutiert.

Untersucht wurden eine größere Zahl von *N*-Acetyl- α -aminosäuren und das *N*-Acetyl-glycyl-glycin.

Die Aufnahmen erfolgten im IR-Spektrographen von Perkin-Elmer, Mod. 21, mit einem NaCl-Prisma unter Verwendung der Kaliumbromid-Methode³). In den Vergleichsstrahl wurde eine parallel zum Versuche hergestellte Kaliumbromidplatte gebreitet. Ferner wurden einige Messungen zu Vergleichszwecken in Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform ausgeführt.

Bei sämtlichen *N*-Acetyl- α -aminosäuren tritt im Bereich der H-Valenzschwingungen ($3700\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$) eine scharfe Bande in der Gegend von 3350 cm^{-1} auf, die bei den freien Aminosäuren nicht vorkommt. Sie ist der N-H-Valenzschwingung zuzuordnen¹) und findet sich auch bei monosubstituierten Amidin. Beim Tryptophan findet sich außerdem eine um 60 cm^{-1} nach kürzeren Wellenlängen verschobene Bande, die der N-H-Valenzschwingung der NH-Gruppe im Ringe zuzuordnen sein dürfte. Eine Abweichung zeigt auch die *N*-Acetyl-glutaminsäure, bei der neben einer Bande bei 3260 cm^{-1} eine zweite schwächere bei 3100 cm^{-1} auftritt. Bei allen *N*-Acetyl-aminosäuren findet sich ferner eine zweite, schwächere Bande bei 2500 cm^{-1} , die

¹) H. M. Randall, G. Fowler, N. Nelson u. J. R. Dange, *Infrared Determination of organic Structures*, New York 1952; R. E. Richards u. H. W. Thompson, *J. chem. Soc. [London]* 1947, 1248; H. W. Thompson, D. L. Nicholson u. L. N. Short, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 222 [1950]; G. B. B. M. Sutherland, *Advances Protein Chem.* 7, 291 [1952]; H. Lenormant, *Ann. Chimie* 5, 459 [1950]; S. Mizushima, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3490 [1950].

²) H. W. Thompson, D. L. Nicholson u. L. N. Short, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 231 [1950]. ³) U. Schiedt u. H. Reinwein, *Z. Naturforsch.* 7b, 271 [1952].

ebenfalls bei den freien Aminosäuren nicht auftritt. Hingegen verschwindet erwartungsgemäß die 2150 cm^{-1} -Bande der freien Aminosäuren, die der NH_3^{\oplus} -Gruppe zugeordnet wird. Im Bereiche der Doppelbindungs-Valenzschwingungen tritt bei den *N*-Acetyl-aminosäuren eine starke scharfe Bande bei 1700 cm^{-1} bis 1720 cm^{-1} auf. Sie entspricht der C=O-Valenzschwingung der Carboxygruppen. Beim *O,N*-Diacetyl-tyrosin tritt jedoch eine weitere scharfe, starke Bande bei 1780 cm^{-1} auf, die sich beim *N*-Acetyl-tyrosin nicht findet. Sie dürfte deshalb der C=O-Valenzschwingung der *O*-Acetylgruppe zuzuordnen sein. Dieser gegenüber ist die C=O-Schwingung der *N*-Acetylgruppe, die sich bei allen *N*-Acetyl-aminosäuren findet, und bei diesen zwischen 1595 und 1625 cm^{-1} liegt, zu größeren Wellenlängen verschoben. Eine Deutung liegt darin, daß die C=O-Bindung in der $-\text{CO}-\text{NH}$ -Gruppe weitgehend geschwächt ist:



Ähnliches wird aus röntgenometrischen Untersuchungen am *N*-Acetyl-glycyl-glycin gefolgert⁴⁾.

Die *N*-Acetyl-aminosäuren zeigen ferner zwei weitere Banden im Bereich 1225 cm^{-1} und 1275 cm^{-1} . Sie lassen sich der *N*-Acetylgruppe zuordnen.

Tafel 1 und Abbild. 1 geben eine Übersicht über die Banden*).

Tafel 1. Wellenzahlen (cm^{-1}) charakteristischer Banden von *N*-Acetyl- α -aminosäuren^{5, **)}

Substanz	I (NH-Val)	II	III CO (COOH)	IV CO (Acetylgr.)	V <i>N</i> -Acetyl	VI <i>N</i> -Acetyl
<i>N</i> -Acetyl-glycin	3360 st	2540 m	1715 st	1590 st	1280 st	1235 st
<i>N</i> -Acetyl-DL-alanin	3340 st	2500 sw	1715 st	1585 st	1275 st	1225 st
<i>N</i> -Acetyl-DL-valin	3360 m	2560 m	1720 st	1600 st	1275 st	1225 st
<i>N</i> -Acetyl-L-leucin	3310 m	2580 sw	1695 st	1620 st	1265 m	1240 st
<i>N</i> -Acetyl-DL-phenyl- alanin	3345 st	2580 m	1705 st	1615 st	1250 m	1240 st
<i>O,N</i> -Diacetyl-L-tyrosin	3340 st	2500 m	1700 st	1625 st	1275 m	1235 st
<i>N</i> -Acetyl-L-tyrosin	3310 st	2580 sw	1700 st	1615 st	1260 st	1230 st
<i>N</i> -Acetyl-DL-tryptophan	3340 st	2580 sw	1718 st	1625 st	1280 sw	1235 st
<i>N</i> -Acetyl-L-glutamin- säure ⁶⁾	{ 3260 st 3100 m	{ 2500 sw	{ 1705 st	{ —	{ 1270 st	{ 1240 st
<i>N</i> -Acetyl-L-methionin	3360 st	2600 m	1690 st	1620 st	1290 m	1245 st
<i>N</i> -Chloracetyl-DL-serin	3310 st	2550 m	1730 st	1650 st	1270 m	1225 st
<i>N</i> -Acetyl-glycyl-glycin	{ 3310 st 3100 sw	{ 2500 sw	{ 1700 st	{ 1640 st	{ 1260 m	{ 1235 st

st = stark m = mittelstark sw = schwach

Außer diesen Banden zeigen alle *N*-Acetyl-aminosäuren eine Bande im Bereich 1550 cm^{-1} .

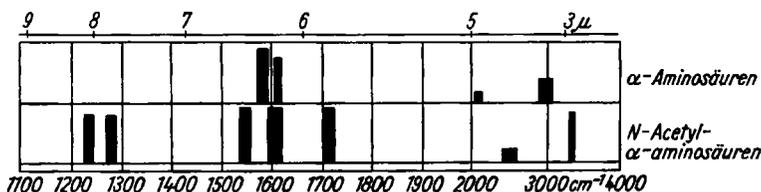
⁴⁾ G. Carpenter u. J. Donohue, J. Amer. chem. Soc. 72, 2315 [1950].

^{*)} Nach einer Mitteilung von Hrn. Prof. R. Mecke wird demnächst ein allen Interessenten zugängliches Randlochkartensystem geschaffen werden, das die Dokumentation der Ergebnisse der IR-Spektroskopie zum Gegenstand hat. Deshalb wird an dieser Stelle auf die Wiedergabe der Spektrogramme der untersuchten Verbindungen verzichtet.

⁵⁾ Darst. nach M. Bergmann u. F. Stern, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 437 [1930].

^{**)} Alle untersuchten Stoffe wurden i. Hochvak. über P_2O_5 getrocknet.

⁶⁾ Darst. nach P. Karrer, K. Escher u. R. Widmer, Helv. chim. Acta 9, 317 [1926].

Abbildung 1. Übersicht über die Banden von α -Aminosäuren und N-Acetyl- α -aminosäuren

Es lassen sich ferner im Bereiche von 650 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} bei den N-Acetyl-aminosäuren Banden feststellen, die für deren analytische Identifizierung geeignet sind (siehe Tafel 2). Untersuchungen an Di- und Tripeptiden haben gezeigt, daß diese analytischen Banden nicht bei Di- und Tripeptiden auftreten, so daß sie nicht zur Ermittlung von deren Struktur auf Grund ihrer IR-Spektren verwendet werden können⁷⁾.

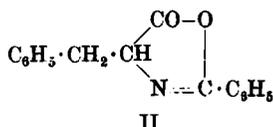
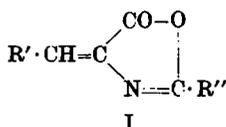
Tafel 2. Analytische Banden von N-Acetyl- α -aminosäuren (Wellenzahl (cm^{-1}))

Substanz		
N-Acetyl-glycin	685 m	898 m
N-Acetyl-DL-alanin	750 sw	848 m
N-Acetyl-DL-valin	725 m	775 sw
N-Acetyl-L-leucin	660 m	710 sw
N-Acetyl-DL-phenylalanin	695 st	865 m
O,N-Diacetyl-L-tyrosin	630 m	910 st
N-Acetyl-L-tyrosin	620 m	795 sw
N-Acetyl-DL-tryptophan	745 st	820 sw
N-Acetyl-L-glutaminsäure ¹⁾	705 m	810 st
N-Acetyl-L-methionin	740 sw	795 m

st = stark

m = mittelstark

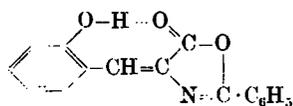
sw = schwach



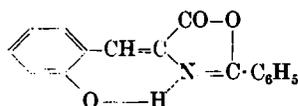
Die ungesättigten Azlactone (I) zeigen im Bereiche von 1850 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} 4 charakteristische Banden, deren Lage von der Natur des varierten aromatischen Restes R' abhängt. Die intensivste Bande liegt bei etwa 1800 cm^{-1} und ist identisch mit der Lactonbande⁸⁾. Zwei weitere Banden liegen im Bereiche von 1750 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} . Befindet sich in o-Stellung im Reste R' jedoch eine Oxygruppe, so findet eine starke Verschiebung bei diesen drei Banden um etwa 80 cm^{-1} zum längerwelligen Gebiete hin statt. Diese Verschiebung tritt sowohl im festen Zustande (in Kaliumbromid) wie in Lösung (Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform) auf. Dies läßt auf eine beträchtliche Änderung des innermolekularen Aufbaus schließen. Für die Annahme von Wasserstoffbrücken (Formel III oder IV) ist diese Verschiebung bemerkenswert groß.

⁷⁾ Vergl. dazu L. Larsson, Acta chem. scand. 4, 27 [1950].

⁸⁾ E. J. Hartwell, R. E. Richards u. H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1948, 1436; N. Fuson, M.-L. Josien u. E. M. Shelton, J. Amer. chem. Soc. 76, 2526 [1954].



III



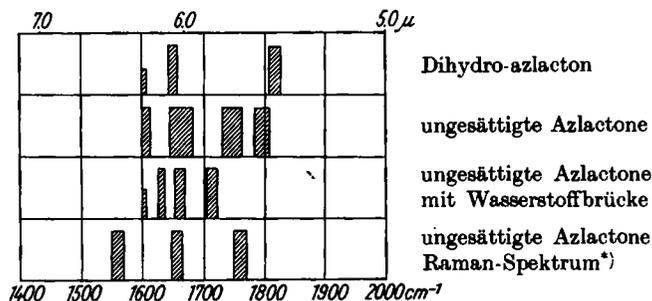
IV

Das gesättigte Azlacton II zeigt ein abweichendes Spektrum. Es treten bei 1815 cm^{-1} und 1825 cm^{-1} zwei starke Banden auf, während die Bande bei 1750 cm^{-1} fehlt. Die Banden bei 1650 cm^{-1} und 1605 cm^{-1} liegen im Bereich der Azlacton-Banden. Tafel 3 und Abbild. 2 unterrichten über die wichtigsten Banden der Azlactone.

Tafel 3. Charakteristische Banden der Azlactone⁹⁾

Substanz	Wellenzahlen (cm^{-1})			
	I	II	III	IV
2-Phenyl-4-benzal-oxazolone-(5)	1785 st	1745 m	1660 st	1600 m
2-Methyl-4-benzal-oxazolone-(5)	1805 st	1770 m	1660 st	1600 m
2-Phenyl-4-[o-oxy-benzal]-oxazolone-(5) ...	1705 st	1665 st	1630 sw	1600 sw
2-Methyl-4-[o-oxy-benzal]-oxazolone-(5) ...	1720 st	1670 st	1630 sw	1600 sw
2-Phenyl-4-[p-oxy-benzal]-oxazolone-(5) ...	1780 st	1750 st	1660 st	1600 st
2-Phenyl-4-[o,p-dioxy-benzal]-oxazolone-(5)	1755 st	1705 st	1675 st	1610 m
2-Phenyl-4-[p-oxy-m-methoxy-benzal]-oxazolone-(5)	1780 st	1740 st	1650 st	1600 m
2-Methyl-4-[p-oxy-m-methoxy-benzal]-oxazolone-(5)	1800 sw	1745 st	1680 m	1600 st
2-Phenyl-4-[o-nitro-benzal]-oxazolone-(5) ...	1760 st	1715 m	{ 1630 st 1690 at	1600 st
2-Phenyl-4-[m-nitro-benzal]-oxazolone-(5) ..	1790 st	1760 sw	1660 st	1600 sw
2-Phenyl-4-methylen-oxazolone-(5)	{ 1825 m 1785 st	1740 m	1675 st	1600 m
2-Phenyl-4-furfural-oxazolone-(5)	1785 st	1755 m	1650 st	1600 st
2-Phenyl-4-cinnamal-oxazolone-(5)	1780 st	1745 m	1645 st	1600 st
2-Phenyl-4-benzyl-oxazolone-(5)	{ 1825 st 1815 st	—	1650 st	1605 sw

Abbild. 2. Übersicht über die wichtigsten Banden der Azlactone. Die Bandenlage variiert innerhalb der schraffierten Flächen



^{*}) D. N. Shirogin u. Y. K. Syrkin, *Acta physicochim. URSS* 21, 423 [1946].

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeiten zu großem Dank verpflichtet, ebenso dem Fonds der Chemie für ein Stipendium (Sch.).

⁹⁾ Darst. nach *Organic Reactions*, Bd. III, S. 198 ff.