

Die Infrarotspektren kurzkettiger substituierter Carbonsäuren. I

Die IR-Spektren von α -Oxypropionsäure, β -Oxybuttersäure und α -Oxyisobuttersäure

VON DIETRICH MÜCKE, GERHARD GEPPERT UND LOTHAR KIPKE

Mit 10 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden die IR-Spektren von n-Buttersäure, α -Oxypropionsäure, β -Oxybuttersäure und α -Oxyisobuttersäure aufgenommen und ihre Bandenzuordnungen besprochen. Gute Hinweise für das Vorliegen einer Oxysäure liefert das nahe IR, insbesondere die Banden bei $1,49\mu$ (6711 K) und $1,94\mu$ (5155 K) sowie die OH- ν -Schwingung bei $2,9\mu$ (3448 K). Eine Abhängigkeit der Stellung der Oxygruppe in der C-Kette wurde an einer Bandenverschiebung im Bereich von etwa $9,5\mu$ (1052 K) beobachtet.

Über die IR-Spektren von den physiologisch bedeutungsvollen Oxy-carbonsäuren und ihren Substitutionsverbindungen liegen im Schrifttum nur spärliche Angaben vor (Zsf. Darst. ¹). Im SADTLER-Katalog²) sind die IR-Spektren von Buttersäure (Nr.125) und β -Oxybuttersäure (Nr.5280) enthalten. Über IR-spektroskopischen Nachweis von β -Oxybuttersäure in Bakterienzellen berichten BLACKWOOD und EPP³). Diese IR-Spektren sind jedoch ohne Zuordnungen der Absorptionsbanden veröffentlicht worden. Da gesicherte Aussagen über das Vorliegen dieser Carbonsäuren im Untersuchungsmaterial nur möglich sind, wenn ihre IR-Spektren genau analysiert sind, haben wir die IR-Spektren von

n-Buttersäure	(I)
α -Oxypropionsäure	(II)
β -Oxybuttersäure	(III)
α -Oxyisobuttersäure	(IV)

vermessen.

¹) L. J. BELLAMY, deutsche Übers. v. W. BRÜGEL, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1955.

²) S. P. SADTLER and Son, Inc.: Catalog of Infrared Spectrograms [Philadelphia].

³) A. C. BLACKWOOD u. A. EPP, J. Bact. **74**, 266 (1957).

Methodik

Die IR-Spektren im Bereich von 2–15 μ wurden mit einem Zwei-strahl-IR-Spektralphotometer mit optischem Nullabgleich⁴⁾ aufgenommen. Die Aufnahmen im nahen IR wurden mit einem Universalspektralphotometer⁵⁾ ausgeführt. Subst. I, II u. III wurden als Film zwischen zwei Steinsalzfenstern aufgenommen, Subst. IV als KBr-Preßling. — I stammte von E. MERCK, Darmstadt, II von VEB Laborchemie Apolda, III und IV von Sigma Chemic. Corp. St. Louis/O.

Untersuchungsergebnisse

Substanz I

Die 3- μ -Region zeigt die für Säuren charakteristische Absorption (Abb. 1); es ist erkennbar, daß die Säuren nicht im monomeren, sondern im dimeren Zustand vorliegen. Die C=O-Frequenz wurde bei 5,88 μ (1700 K⁶⁾) gefunden. In der 7- μ -Region zeigen sich Bandenmaxima bei

6,85 μ	(1460 K)
7,10 μ	(1410 K)
7,82 μ	(1280 K)
8,25 μ	(1212 K).

Ein weiteres Maximum findet sich bei 9,18 μ (1090 K). Die OH- ν -Schwingung findet sich bei 10,8 μ (925 K). Die Bande bei 13 μ (770 K) dürfte der (CH₂)_n- ω -Schwingung zugeordnet werden.

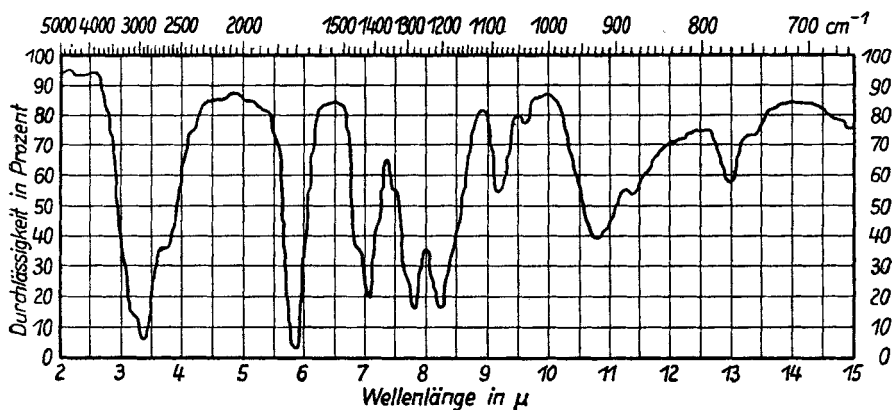


Abb. 1. IR-Spektrum der Buttersäure

Substanz II

In der 3- μ -Region bei 2,9 μ (3448 K) ist eine OH- ν -Schwingung deutlich erkennbar (Abb. 2), während das weitere Bild dem Carbonsäurespektrum gleichkommt. Die C=O-

⁴⁾ G. GEPPERT, Z. exp. Technik d. Physik **5**, 175 (1957).

⁵⁾ G. GEPPERT, Z. exp. Technik d. Physik **6**, 79 (1958).

⁶⁾ K = cm⁻¹.

Schwingung wurde bei $5,82\mu$ (1720 K) gefunden. Die $7\text{-}\mu$ -Region zeigt deutliche Banden bei $6,89\mu$ (1451 K), $7,3\mu$ (1370 K) und eine breite Bande mit Maximum bei $8,3\mu$ (1205 K). Weitere Banden treten bei $8,95\mu$ (1117 K) mit einer Schulter bei etwa $9,2\mu$ (1087 K) auf. Die Bande bei $9,62\mu$ (1040 K) ist sicher als CHOH-Schwingung zu deuten. Die OH- γ -Schwingung wird bei $10,9\mu$ (917 K) erkennbar. Weiterhin finden sich noch Banden bei $12,25\mu$ (816 K) und $13,55\mu$ (738 K).

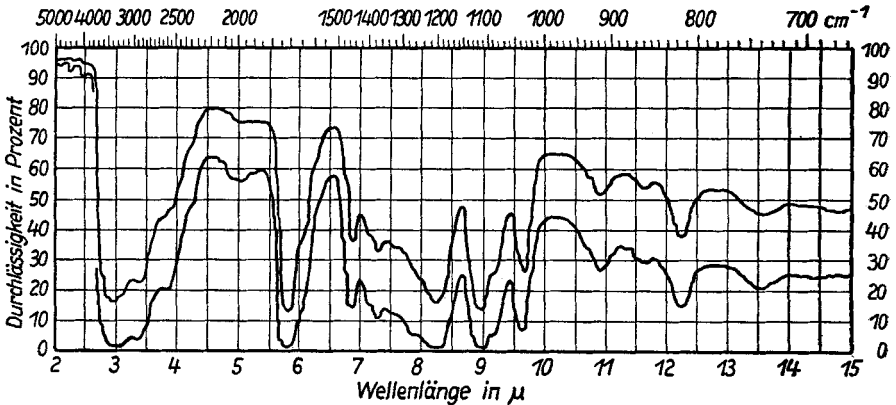


Abb. 2. IR-Spektrum der α -Oxypropionsäure

Substanz III

In der $3\text{-}\mu$ -Region ist eine OH-Bande bei $2,9\mu$ (3448 K) erkennbar. Das weitere Bild gleicht einem typischen Carbonsäurespektrum (Abb. 3); die $\text{C}=\text{O}$ - ν -Schwingung liegt bei $5,85\mu$ (1710 K). In der $7\text{-}\mu$ -Region zeigen sich Banden, deren Maxima bei $7,18\mu$ (1392 K), $7,32\mu$ (1366 K), etwa $7,85\mu$ (1273 K) und $8,5\mu$ (1176 K) liegen. Ferner treten Banden bei $8,98\mu$ (1113 K) auf; bei $9,45\mu$ (1058 K) liegt die CHOH-Schwingung. Die OH- γ -Schwingung ist bei $10,65\mu$ (939 K) zu finden. Weitere schwache Absorptionsmaxima sind bei etwa $11,3\mu$ (885 K) und $11,85\mu$ (844 K) zu erkennen.

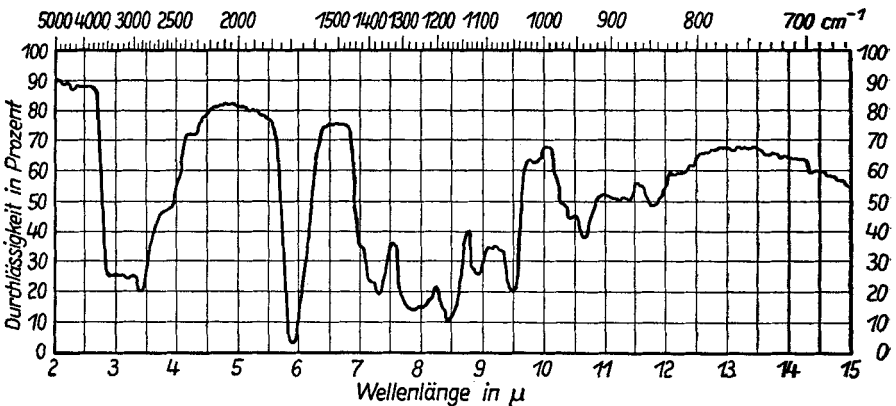
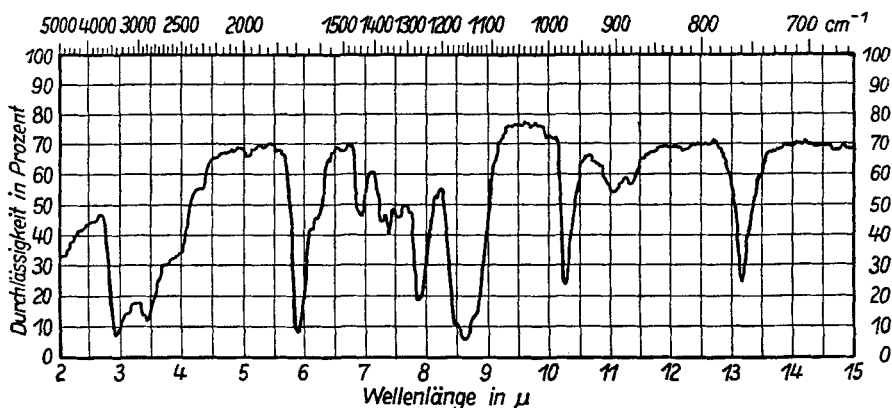


Abb. 3. IR-Spektrum der β -Oxybuttersäure

Substanz IV

Substanz IV zeigt ein typisches Festkörperspektrum mit scharfen Bandenmaxima (Abb. 4). Die OH-Gruppe liegt bei $2,9\mu$ (3448 K); in der $3\text{-}\mu$ -Region ist die für Carbon-säuren bekannte Bandenstruktur zu finden. Die $\text{C}=\text{O}$ - ν -Schwingung wurde bei $5,81\mu$ (1721 K) gemessen. Die in der $7\text{-}\mu$ -Region auftretenden Banden liegen bei $6,9\mu$ (1449 K), $7,28\mu$ (1374 K), $7,41\mu$ (1350 K), $7,56\mu$ (1323 K) und $7,9\mu$ (1266 K). Bei etwa $8,62\mu$ (1160 K) aufweist. Sie sind mit einiger Sicherheit der Propyl- und COH-Schwingung zuzuordnen. Bei $10,3\mu$ (971 K) wird eine starke Bande beobachtet. Bei $11,05\mu$ (905 K) und $11,35\mu$ (810 K) finden sich zwei mittelstarke Absorptionsbanden, wobei die letztere noch der Propylgruppe zugeordnet werden kann. Die $\text{C}-\text{C}-\omega$ -Schwingung ist bei $13,18\mu$ (759 K) zu erkennen.

Abb. 4. IR-Spektrum der α -Oxy-isobuttersäure

Besprechung

Über den Einfluß der Lage der Oxygruppe im Fettsäuremolekül berichtet WEISSBERGER⁷⁾. So wird bei der 2-Oxystearinsäure die OH-Frequenz von $2,9\mu$ (3440 K) auf $2,82\mu$ (3540 K) bei der 3-Oxystearinsäure verschoben. Die $\text{C}=\text{O}$ - ν -Schwingung verschiebt sich von $5,73\mu$ (1745 K) bei der ersteren auf $5,93\mu$ (1685 K) bei der letztgenannten Oxy-säure. Wir haben bei den von uns gemessenen Säuren die $\text{C}=\text{O}$ - ν -Schwingungen bei

- I = $5,88\mu$ (1700 K)
- II = $5,82\mu$ (1718 K)
- III = $5,85\mu$ (1710 K)
- IV = $5,81\mu$ (1721 K)

⁷⁾ A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry; Vol. IX, Chemical Applications of Spectroscopy. Intersci. Publ., N. Y. 1956.

beobachten können (Abb. 5). Wir beobachteten bei der C=O- ν -Schwingung eine Bandenverschiebung von 10 K zwischen den von uns untersuchten α - und β -Oxycarbonsäuren. Die von WEISSBERGER gefun-

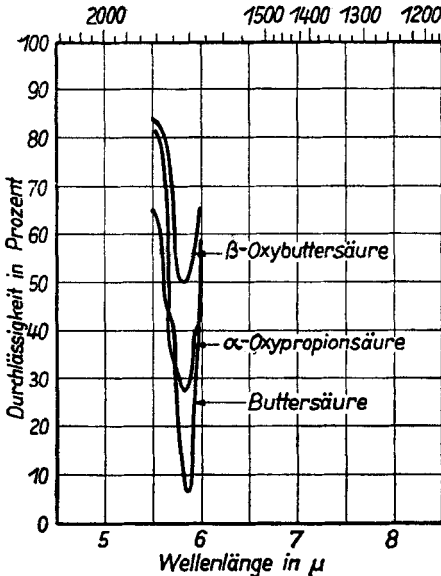


Abb. 5a. Vergleich der C=O- ν -Schwingung von Buttersäure, α -Oxypropionsäure und β -Oxybuttersäure

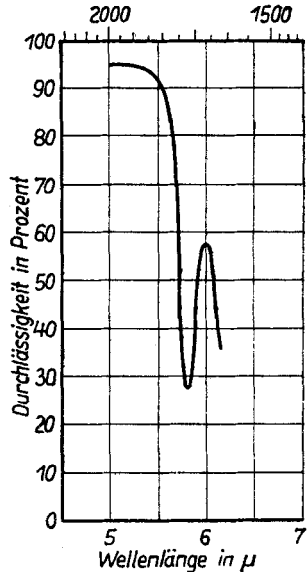
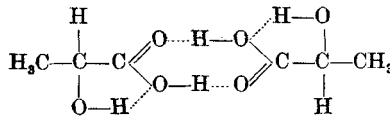
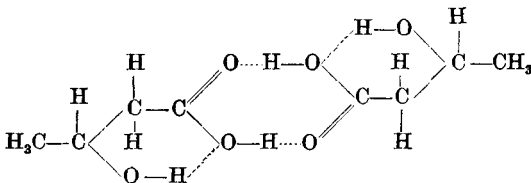


Abb. 5b. Lage der C=O- ν -Schwingung von α -Oxy-isobuttersäure

dene Differenz von 60 K zwischen α - und β -Oxystearinsäure rührt demnach nicht nur von der Ringbildung allein her. Aus der großen Differenz ist zu schließen, daß die lange C-Kette der Stearinsäure noch einen Einfluß auf die C=O- ν -Schwingung ausüben muß. Für die Substanzen II, III und IV ist folgende Struktur anzunehmen (Formelbild 1-3):



Formelbild 1: α -Oxypropionsäure



Formelbild 2: β -Oxybuttersäure

Gute analytische Anhaltspunkte über das Vorliegen einer Oxysäure liefert das nahe IR (Abb. 8–10). Mit Hilfe der Oberschwingungen ist es möglich, die Frage nach Oxysäuren oder n-Carbonsäuren eindeutig zu beantworten. Die Substanzen II und III zeigen bei $1,49\mu$ (6711 K) sowie bei $1,94\mu$ (5155 K) eine starke Bande, die bei I fehlt (Abb. 5). Die Bande bei $1,49\mu$ (6711 K) kann der ersten Oberschwingung zugeordnet werden,

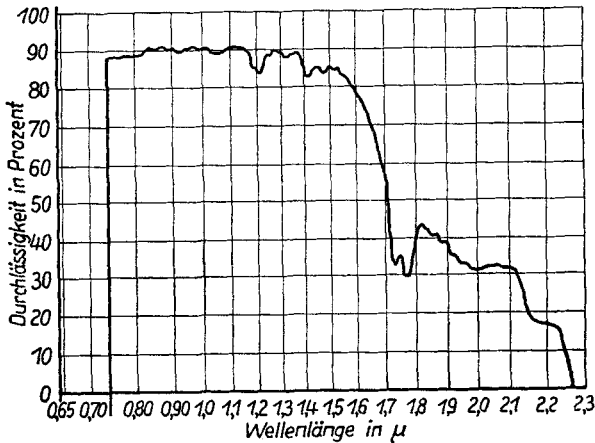


Abb. 8. Spektrum der Buttersäure im nahen IR

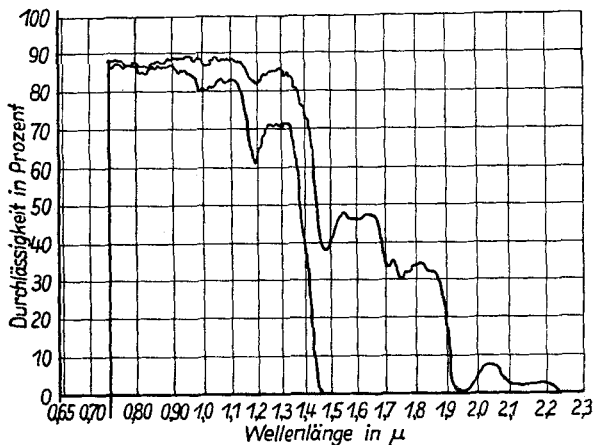


Abb. 9. Spektrum der α -Oxypropionsäure im nahen IR

während es sich bei der Bande bei $1,94\mu$ (5155 K) um eine Kombinations-schwingung handelt. Bemerkenswert ist, daß die Maxima der OH-Schwingungen im nahen IR in ihrer Wellenlänge bei α - und β -Oxysäuren nicht verschoben sind. Subst. IV zeigt bei $7,28\mu$ (1375 K) und $7,4\mu$

(1350 K) Absorptionen, die sehr wahrscheinlich der Propylgruppe zuzuordnen sind. Die bei $8,5\mu$ (1177 K) und $8,78\mu$ (1140 K) auftretenden Flanken können ebenfalls noch der Propylgruppe zugeordnet werden.

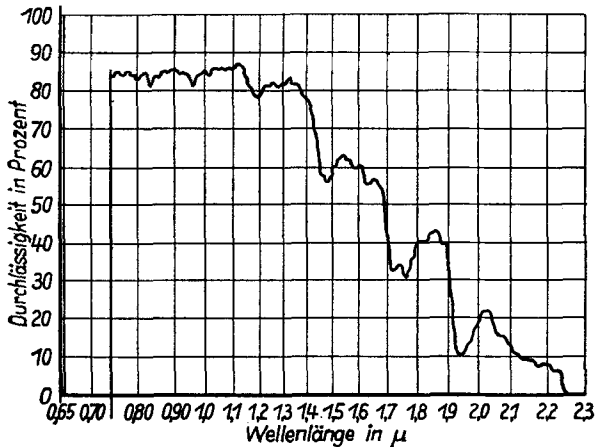


Abb. 10. Spektrum der β -Oxybuttersäure im nahen IR

Leipzig, Physiologisch-chemisches Institut der Karl-Marx-Universität und Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie der Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und medizin. Institute bei der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1959.