

Die Infrarotspektren kurzkettiger substituierter Carbonsäuren. II

**Die IR-Spektren von α -, β -, γ -Aminobuttersäure,
 α -, β -Aminoisobuttersäure, Methionin,
Aethionin, Methoxinin, Aethoxinin und Carnitin**

Von DIETRICH MÜCKE, GERHARD GEPPERT und LOTHAR KIPKE

Mit 10 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Infrarotspektren von 10 Aminosäuren werden für den Bereich von 2 bis $15\ \mu$ wiedergegeben und die Bandenzuordnungen besprochen. Besonders hingewiesen wird auf die Lage der charakteristischen Aminosäurebande in der Nähe von $7,7\ \mu$ sowie auf die Verschiebung der NH-Deformationsschwingung der NH_2 -Gruppe im Bereich zwischen $4,6$ und $5,0\ \mu$.

Über die IR-Spektren von Aminobuttersäuren und ihren Derivaten liegen nur wenige Veröffentlichungen vor. Meist werden nur einige Charakteristika beschrieben. KOEGL u. Mitarb.¹⁾ haben in ihren umfassenden Untersuchungen 53 enantiomorphe α -Aminosäure-Paare und ihre Racemate behandelt und auch die IR-Spektren der DL- und L- α -Amino-n-buttersäure veröffentlicht und besprochen. LEIFER und LIPPINCOTT²⁾ berichten nur über typische Frequenzen der Aminobuttersäuren und erörtern die strukturellen Zusammenhänge. Die Natur der Aminosäuren in Lösungsmitteln mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten hat BARROW³⁾ untersucht.

Im SADTLER-Katalog⁴⁾ und in der DMS-Kartei⁵⁾ sind keine Aminobuttersäure-Spektren veröffentlicht. Über die IR-Spektren von Methoxinin, Aethoxinin, Aethionin und Carnitin finden sich im Schrifttum keine Angaben.

¹⁾ R. J. KOEGL u. Mitarb., Ann. of N. Y. Acad. of Science **69**, 94 (1957); J. Amer. chem. Soc. **77**, 5708 (1955).

²⁾ A. LEIFER u. E. R. LIPPINCOTT, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5098 (1957).

³⁾ G. M. BARROW, J. Amer. chem. Soc. **80**, 86 (1958).

⁴⁾ S. P. SADTLER and Son, Inc., Catalog of Infrared Spectrograms, Philadelphia.

⁵⁾ DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim; Butterworth, London.

Die genaue Kenntnis der IR-Spektren ist einerseits für ihre Verwendbarkeit bei der Analyse unerlässlich, andererseits können vergleichende Untersuchungen der Spektren homologer Substanzen Aufschluß über strukturelle Besonderheiten geben. Wir untersuchten daher die IR-Spektren folgender Substanzen:

Nr.	Testsubstanz	Herkunft
I	DL- α -Aminobuttersäure	VEB Laborchemie, Apolda
II	DL- β -Aminobuttersäure	Hoffmann-La Roche, Grenzach/Bad.
III	DL- γ -Aminobuttersäure	Hoffmann-La Roche, Basel
IV	DL- α -Amino-iso-buttersäure	Hoffmann-La Roche, Basel
V	DL- β -Amino-iso-buttersäure	Hoffmann-La Roche, Basel
VI	DL-Methionin	E. Merck AG., Darmstadt
VII	DL-Aethionin	Hoffmann-La Roche, Grenzach/Bad.
VIII	DL-Methoxinin	Hoffmann-La Roche, Grenzach/Bad.
IX	DL-Aethoxinin	Hoffmann-La Roche, Basel
X	DL-Carnitin ⁶⁾	Hoffmann-La Roche, Basel

Methodik

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 2–15 μ mit einem Zweistrahl-IR-Spektralphotometer mit optischem Null-Abgleich⁷⁾ aufgenommen. Die Substanzen wurden als KBr-Preßlinge (1 bzw. 2 mg Substanz, 0,7 g KBr, 15 mm Tablettendurchmesser) untersucht.

Untersuchungsergebnisse und Diskussion

Substanz I: α -Aminobuttersäure

In der 3 μ -Region wird die für Aminosäuren charakteristische Absorption beobachtet. Die NH_3^+ -Valenzschwingung verschmilzt mit den CH-Valenzschwingungen und ist nicht deutlich von diesen abtrennbar.

Die Bande bei 4,70 μ wird von einigen Autoren (u. a. KOEGL und Mitarb.¹⁾, RANDALL, FOWLER, FUSON, DANGL⁸⁾ der NH -Valenzschwingung der NH_3^+ -Gruppe zugeordnet. Auf Grund von Verschiebungen dieser Bande bei α -, β - und γ -Aminobuttersäuren führen sie LEIFER und LIPPINCOTT²⁾ auf die NH-Deformationsschwingung in der NH_3^+ -Gruppe zurück. Die Verschiebung der Bande innerhalb der Substitutionsreihe hat ihre Ursache in der unterschiedlichen Größe des Ringes, der sich bei

⁶⁾ DL-Carnitin von höchster Reinheit wurde uns freundlicherweise von Fräulein Dr. J. LORENZ (Physiol.-chem. Inst. der Univ. Leipzig) zur Verfügung gestellt; wir danken ihr für ihr Entgegenkommen.

⁷⁾ G. GEPPERT, Z. exp. Technik d. Physik 5, 175 (1957).

⁸⁾ H. M. RANDALL, R. G. FOWLER, N. FUSON and J. R. DANGL, Infrared Determination of organic structures, D. Van Nostrand Comp. Inc., Toronto, New York, London 1949.

der intramolekularen H-Bindung zwischen der COO-Gruppe und der NH_3^+ -Gruppe ausbildet. Unsere Befunde können diese Deutung stützen.

Bei etwa $6,10 \mu$ wird die Aminosäurebande I beobachtet, die wahrscheinlich der NH_3^+ -Deformationsschwingung zugeordnet werden kann. Die sehr stark ausgeprägte Bande bei $6,30 \mu$ ist der COO-Gruppe zuzuordnen. Demgegenüber ist die Ursache der Aminosäurebande II ($6,60 \mu$) noch nicht völlig geklärt; da sie meist nur bei Vorliegen von NH_3^+ -Aminosäuren beobachtet wird, kann sie wohl auch als NH_3^+ -Deformationsschwingung ausgewertet werden.

Asymmetrische und symmetrische CH_3 -Deformationsschwingungen werden bei $6,82 \mu$ und $6,98 \mu$ beobachtet. Eine symmetrische COO-Deformationsschwingung tritt bei $7,10 \mu$ auf, während die Bande bei $7,66 \mu$ als charakteristische Bande für Aminosäuren zugeordnet werden kann. Dagegen ist mit Sicherheit die Bande bei $7,42 \mu$ einer CH_2 -Wagging-Schwingung zuzuordnen; die benachbarte CH_3 -Gruppe übt hier einen die Intensität erhöhenden Einfluß aus. Der CH_2 -Bending-Schwingung bei $7,96 \mu$ folgt bei $8,72 \mu$ und $9,05 \mu$ eine CH_3 -Rocking-in-plane-Schwingung.

Die folgenden Banden sind Gerüst- und Kombinationsschwingungen mit der CH_3 -Gruppe. Ebenfalls als Gerüstschwingung (CH_3 - CH_2 -Gruppierung) ist die Bande bei $13,25 \mu$ anzusprechen.

Substanz II: β -Aminobuttersäure

Die 3μ -Region zeigt die charakteristischen Banden. Gegenüber Substanz I ist die Bande bei $4,70 \mu$ bereits deutlich auf $4,6 \mu$ verschoben. Die folgenden Absorptionsmaxima ($6,10 \mu$, $6,32 \mu$, $6,60 \mu$, $6,92 \mu$, $7,12 \mu$, $7,38 \mu$) sind in gleicher Weise auch bei Substanz I zu finden.

Auffällig ist die Dislokation der charakteristischen Aminosäurebande; es bleibt fraglich, ob die Bande bei $7,72 \mu$ ihr zugeordnet werden kann. Weitere Banden bei $7,88 \mu$, $8,35 \mu$ und $8,75 \mu$ sind CH_3 -Rocking-Schwingungen; Gerüstschwingungen liegen bei $9,80 \mu$ und $11,0 \mu$ vor. Die Absorption bei $13,35 \mu$ ist sicher einer CH_2 -C-Schwingung zuzuordnen.

Substanz III: γ -Aminobuttersäure

Im Bereich von 3μ zeigt sich die typische Aminosäure-Absorption. Die Bande bei $4,65 \mu$ ist von mittlerer Intensität und zeigt eine Verschiebung gegenüber Substanz I und II. Die Aminosäurebanden I und II sowie die COO-Schwingung liegen etwa an der gleichen Stelle wie in Substanz I und II.

Bei $7,05 \mu$ absorbiert die symmetrische COO^- -Schwingung, während die Bande bei $7,22 \mu$ sicher einer CH_2 -Deformationsschwingung zuzuordnen ist.

Die Bande bei $7,51 \mu$ ist eine CH_2 -Wagging- und bei $7,82 \mu$ eine CH_2 -Bending-Schwingung. Die Bande bei $7,68 \mu$ ist als charakteristische Aminosäurebande anzusprechen. Die Banden im Bereich von 9μ sind CH_2 -Rocking- oder C-C-Stretching-Schwingungen zuzuordnen. Schwächere Banden finden sich noch bei $11,38 \mu$ und $11,60 \mu$; sie sind Ausdruck einer COO^- -Schwingung. Die Banden bei $10,0 \mu$ und $12,72 \mu$ entsprechen einer C-C-Schwingung in einer CH_2 -Kette.

Substanz IV: α -Amino-iso-buttersäure

Bis $6,65 \mu$ zeigt sich das charakteristische Aminosäurespektrum. In der 4μ -Region ist eine Bande bei $4,8 \mu$ registriert, die von mittlerer Intensität ist. Eine sehr intensive Bande bei $6,87 \mu$ gehört zur CH_2 -Deformationsschwingung und asymmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung, während die Absorption bei $7,35 \mu$ einer symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung entspricht. Dabei sollte noch erörtert werden, daß letztere Bande auch einer CH-Bending-Schwingung der CH_3 -Gruppe zuzuordnen wäre. Die Bande bei $7,12 \mu$ ist der symmetrischen COO^- -Schwingung zuzuordnen, während die Banden bei $7,88$ und $8,38 \mu$ auf die besondere Stellung der CH_3 -Gruppen im Molekül Hinweise geben. Es ist noch zu diskutieren, ob die Bande bei $7,77 \mu$ einer charakteristischen Aminosäurebande zugeordnet werden kann. Die Banden bei $11,21 \mu$ und $12,7 \mu$ sind CH_2 -Gerüstschwingungen, und in ihrer Lage geben sie Hinweise auf die Isopropyl-Konfiguration. Ob die Bande bei $10,6 \mu$ oder $11,21 \mu$ eventuell auch einer COO^- -Schwingung zuzuordnen wäre, ist sehr fraglich.

Substanz V: β -Amino-iso-buttersäure

Im 3μ -Gebiet wird die charakteristische Aminosäure-Absorption beobachtet. Bei $4,75 \mu$ tritt die NH-Deformationsschwingung der NH_3 -Gruppe von schwächerer Intensität auf; Maxima bei $6,12 \mu$ und $6,55 \mu$ entsprechen den Aminosäurebanden I und II. Absorptionen bei $6,40 \mu$ und $7,05 \mu$ sind COO^- -Schwingungen zuzuordnen. Eine Bande bei $7,28 \mu$ kann der C- CH_3 -Schwingung zugeordnet werden, während die Bande bei $7,78 \mu$ eine Aminosäureschwingung ist. Die Absorption bei $8,3 \mu$ entspricht wahrscheinlich einer CH_3 -Rocking-Schwingung; für die Banden bei $8,82 \mu$ und $9,10 \mu$ trifft dies mit Sicherheit zu.

Die COO^- -Schwingung ist nicht genau zu lokalisieren; es bleibt zu erörtern, ob die Bande bei $11,25 \mu$ oder bei $11,88 \mu$ ihr zuzuschreiben ist. Die Gerüstschwingung der Isopropyl-Konfiguration liegt bei $12,80 \mu$.

Substanz VI: Methionin

Diese Aminosäure weist bis $6,62 \mu$ das typische Aminosäurespektrum auf. In der 4μ -Region ist die Bande bei $4,85 \mu$ zu erkennen. Weitere Banden sind bei $7,00 \mu$ (CH_2 -OH-Schwingung und asymmetrische CH_3 -Schwingung) und bei $7,12 \mu$ (symmetrische CH_3 -Schwingung). Die Bande bei $7,50 \mu$ ist die CH_3 -Wagging-Schwingung. Eine Schulter bei $7,60 \mu$ ist für die Aminosäuren charakteristisch; Banden bei $7,88 \mu$ und $8,22 \mu$ entsprechen CH_2 -Bending-Schwingungen, und die Absorption bei $8,68 \mu$ ist einer CH_3 -Rocking-Schwingung zuzuordnen. Weitere Banden sind als Gerüst- und Kombinationsschwingungen zu werten; die C-S-Schwingung ist bei $14,7 \mu$ zu beobachten.

Substanz VII Aethionin

Aethionin zeigt ein dem Methionin sehr ähnliches Spektrum. Jedoch zeigen sich deutlich Intensitätsunterschiede bei den Banden bei $10,85 \mu$ und $11,4 \mu$, wobei letztere Bande noch etwa $0,08 \mu$ nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Das Gebiet von $12,4 \mu$ weist deutliche Unterschiede zum Methionin auf. Die C-S-Schwingung wird bei $14,55 \mu$ beobachtet.

Substanz VIII: Methoxinin

Bis zur Aminosäurebande II ($6,65 \mu$) ist das Spektrum typisch für die Aminosäuren. In der 4μ -Region findet sich die Bande bei $4,9 \mu$.

Bei $6,98 \mu$ ist die CH_2 -Schwingung, bei $7,12 \mu$ die symmetrische COO^- -Schwingung und bei etwa $7,20 \mu$ die CH_3 -Deformationsschwingung zu beobachten, während die Bande bei $7,5 \mu$ als eine CH_3 -Deformationsschwingung gedeutet wird. Die Bande bei $7,60 \mu$ ist eine charakteristische Aminosäurebande, während bei $8,40 \mu$ die CH_3 -Rocking-Schwingung beobachtet wird. Die C-O-C-Schwingung absorbiert sehr stark bei $9,0 \mu$. Die weiteren Banden sind als Gerüst- und Kombinationsschwingungen zu werten.

Substanz IX: Aethoxinin

Von 3μ bis in den 7μ -Bereich ist das Spektrum der Substanz IX identisch mit demjenigen der Substanz VIII. In der 4μ -Region ist die Bande bei etwa 5μ zu beobachten. Die CH_2 -Schwingung findet sich bereits bei $7,00 \mu$; die Bande bei $7,05 \mu$ ist einer CH_3 -Gruppe zuzuordnen.

Die Lage der COO⁻-Schwingung ist von 7,12 μ (Substanz VIII) auf 7,15 μ und die CH₃-Schwingung von 7,20 μ (Substanz VIII) auf 7,24 μ verschoben. Die Absorption bei 7,5 μ ist auf eine CH₃-Gruppe zurückzuführen. Die Bande bei 7,60 μ ist die charakteristische Aminosäureschwingung. Die C-O-C-Gruppierung kommt im Maximum bei 9,0 μ deutlich zum Ausdruck. Weitere Banden sind Gerüstschwingungen und zeigen deutliche Unterschiede.

Substanz X: dl-Carnitin-HCl

In der 3 μ -Region wird bei 3,1 μ eine relativ breite OH-Bande registriert, die Schlüsse auf Assoziation im Molekül zuläßt. Die CH₂-Valenzschwingungen liegen bei 3,55 μ .

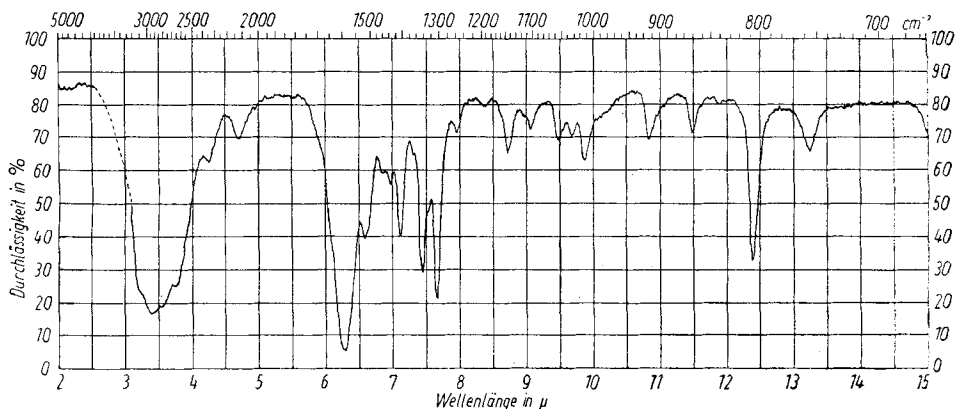


Abb. 1. DL- α -Aminobuttersäure

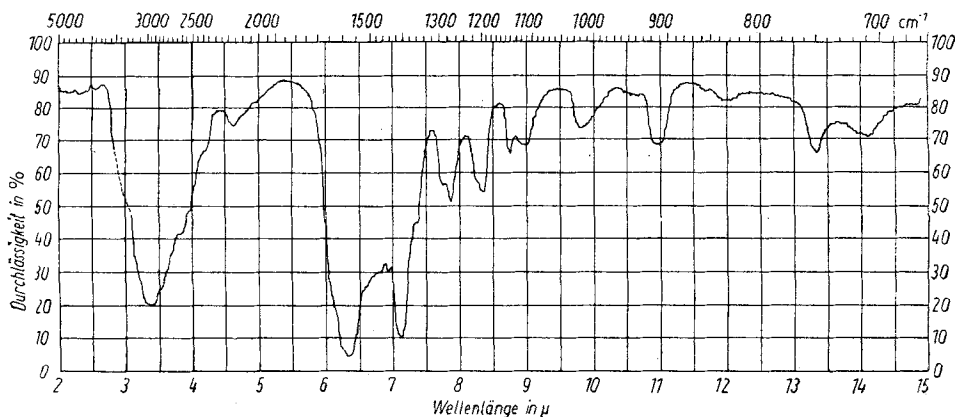


Abb. 2. DL- β -Aminobuttersäure

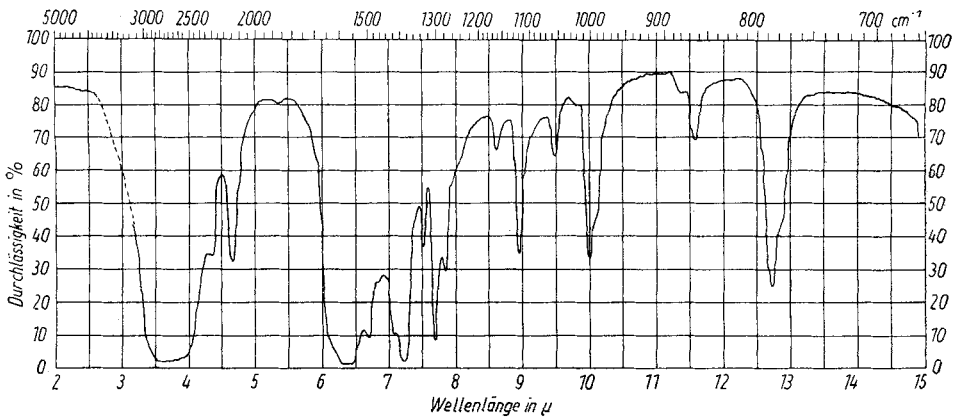


Abb. 3. DL- γ -Aminobuttersäure

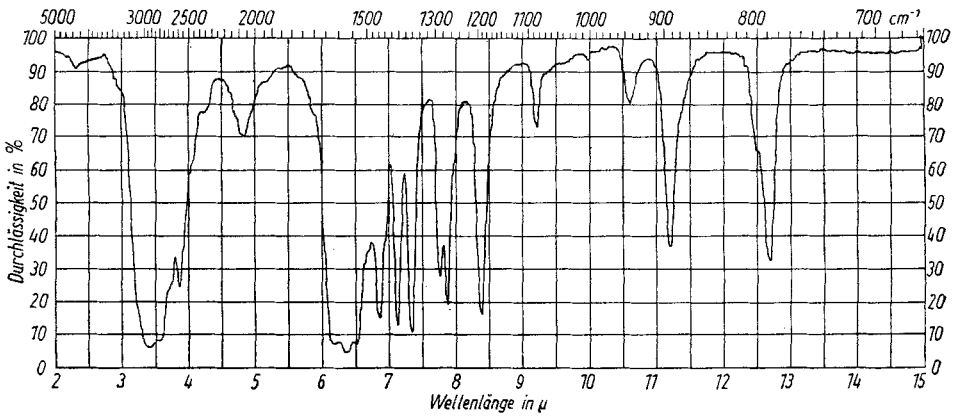


Abb. 4. DL- α -Aminoisobuttersäure

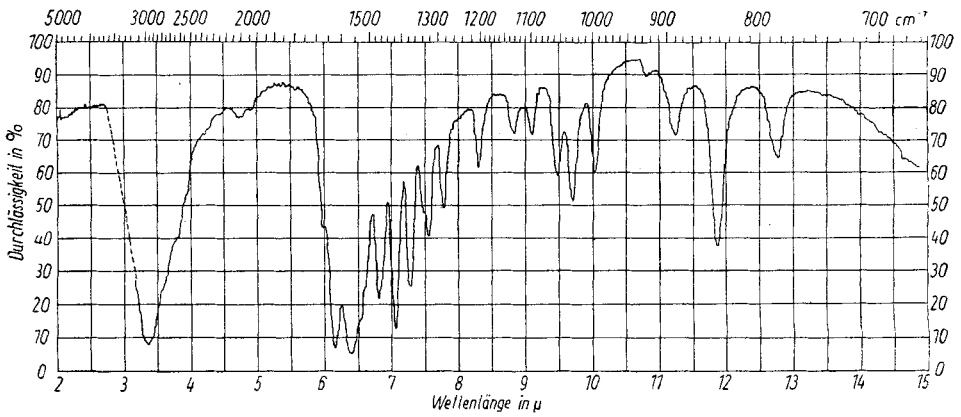


Abb. 5. DL- β -Aminoisobuttersäure

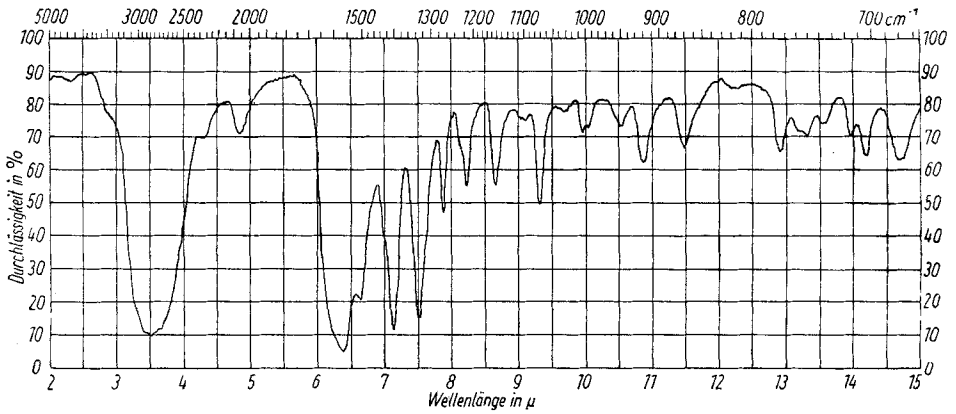


Abb. 6. DL-Methionin

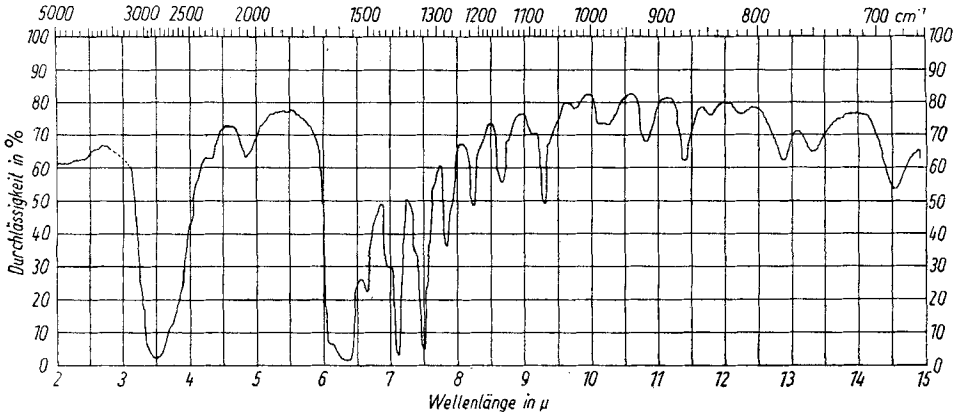


Abb. 7. DL-Aethionin

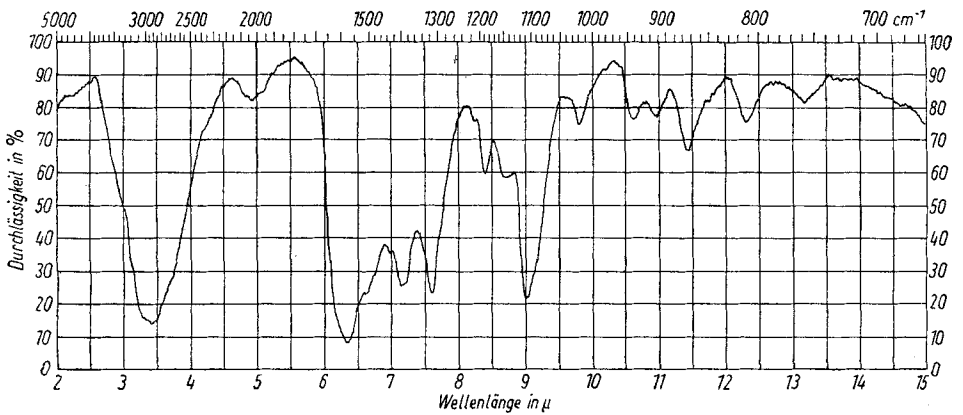


Abb. 8. DL-Methoxinin

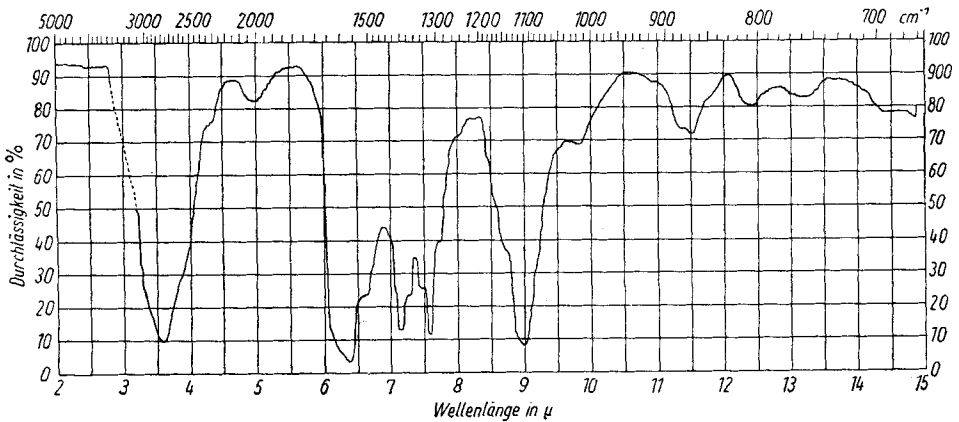


Abb. 9. DL-Aethoxinin

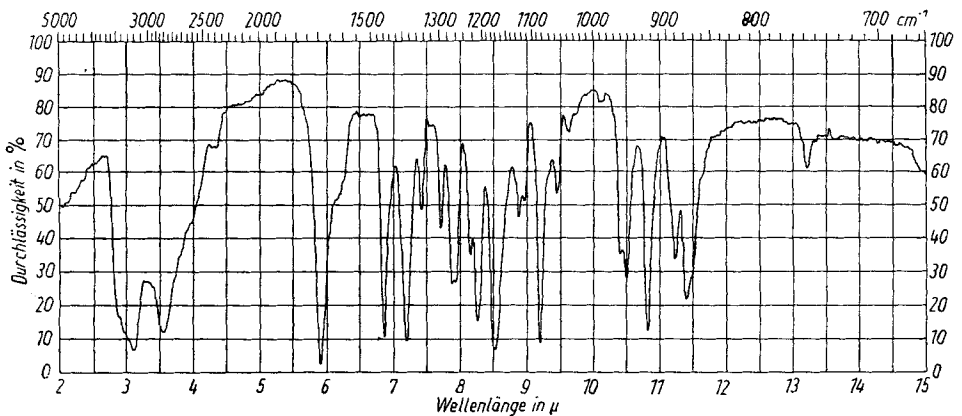


Abb. 10. DL-Carnitin-HCl

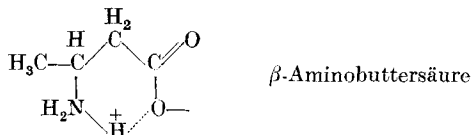
Bei $5,90 \mu$ wird die $C=O$ -Valenzschwingung der $COOH$ -Gruppe beobachtet, die sich aber bei der freien Base infolge Vorliegens einer COO^- -Gruppe bedeutend nach größeren Wellenlängen verschiebt. Die Flanke dieser Bande bei etwa $6,15 \mu$ kann von Wasserspuren verursacht sein. Die Banden $6,85 \mu$, $7,20 \mu$, $7,42 \mu$ sind CH -Deformationsschwingungen, bei denen die große Intensität der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung erwartet wurde. Die $>CH-OH$ -Schwingung absorbiert bei $8,52 \mu$, wobei noch zu diskutieren wäre, ob die Banden bei $8,15 \mu$ und $8,25 \mu$ den gleichen Ursprung haben.

Diskussion

In der 3μ -Region werden keine besonderen Abweichungen gegenüber den bisher in der Literatur veröffentlichten Daten beobachtet. Die Ver-

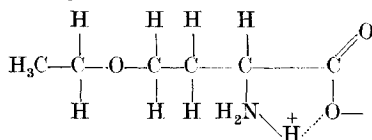
breiterung der Bande in der $3\ \mu$ -Region deutet auf zahlreiche H-Brückenbindungen. In der Region zwischen $4,5\ \mu$ und $5,0\ \mu$ können wir die Annahme von LEIFER und LIPPINCOTT²⁾ bestätigen, daß es sich bei der Schwingung eher um eine NH-Deformationsschwingung der NH_3 -Gruppe handelt, als um eine NH-Valenzschwingung.

Die β -Aminosäuren bilden über H-Brücken stabile 6-Ringe, die die Frequenz der NH-Schwingung erhöhen.



Die 5- und 7-Ringe sind instabiler, und die Absorption der NH-Deformationsschwingung der NH_3^+ -Gruppe tritt bei größeren Wellenlängen auf.

Wir beobachteten bei β -Aminobuttersäure mit $4,6\ \mu$ die niedrigste Wellenlänge bei den von uns untersuchten Verbindungen. Die weiteren Substanzen zeigen diese Absorption bei größeren Wellenlängen. Sicher hat dann auch die so substituierte Seitenkette am Ring einen Einfluß auf die Frequenz der Schwingung. So absorbiert das Aethoxinin, das man sich als 5-Ring mit einer relativ großen Seitenkette vorstellen kann, bei der größten Wellenlänge.



Während die Intensität der NH-Deformationsschwingung der NH_3^- -Gruppe bei α - und β -Aminobuttersäuren etwa gleich stark ist, beobachteten wir bei γ -Aminobuttersäure eine nicht geklärte erhebliche Intensitätserhöhung.

NH-Deformationsschwingungen der NH_3 -Gruppe:

Substanz	I	$4,70\ \mu$	Substanz	VI	$4,85\ \mu$
	II	$4,60\ \mu!!$		VII	$4,85\ \mu$
	III	$4,65\ \mu$		VIII	$4,90\ \mu$
	IV (α -iso)	$4,80\ \mu$		IX	$4,95-5,0\ \mu$
	V (β -iso)	$4,75\ \mu$			

Die Aminosäurebande I wird oft in der Literatur (so auch von LEIFER und LIPPINCOTT) als Zuordnung zu einer NH_3 -Deformationsschwingung bezweifelt, weil sie in vielen Fällen fehlt. Wir konnten sie an einigen Substanzen oft auch nur als Schulter deuten. So ist zunächst bei den Substanzen I, II, III der Nachweis dieser Bande sehr schwer zu führen.

Jedoch läßt die Bandenform die Vermutung zu, daß sie bei den von uns untersuchten Aminosäuren vorhanden ist. Als verhältnismäßig lagekonstant können die COO⁻-Schwingung und die Aminosäurebande II bezeichnet werden, die bei den von uns untersuchten Substanzen keine größeren Verschiebungen aufweisen. Schwankungen zeigte jedoch die symmetrische COO⁻-Schwingung, die im Bereich von etwa 7,05 μ bis 7,15 μ beobachtet wurde. Die CH-Deformationsschwingungen konnten aus Vergleichen mit bereits bekannten Daten aus der Literatur erörtert und analysiert werden. Ab 7,5 μ zeigen die Substanzen meist ein unterschiedliches Spektrum. Auch Homologe besitzen in diesem Gebiet Bandenunterschiede, die eine deutliche Differenzierung solcher Substanzen mittels des IR-Spektrums gestatten.

Die für Aminosäuren charakteristische Bande ist oft großen Schwankungen in Intensität und Lage unterworfen, so daß es oft schwerfällt, diese Bande genau zu analysieren.

Für die für die Thioaminosäuren charakteristische C-S-Schwingung wurde von uns versuchsweise die Bande bei etwa 14,5–14,7 μ vorgeschlagen; es besteht aber die Möglichkeit, daß diese Schwingung erst bei noch größeren Wellenlängen absorbiert. Als für die Carboxo-Aminosäuren charakteristische C-O-C-Schwingung kann mit Sicherheit die Bande bei 9,0 μ bezeichnet werden.

Beim Carnitin-HCl wird eine typische Säurefrequenz beobachtet, die sich bei der freien Base um etwa 0,4 μ nach größeren Wellenlängen infolge Vorliegens einer COO⁻-Gruppe verschiebt.

Die OH-Gruppe am β -C-Atom ist mit ihrer Wellenlänge bei etwa 8,5 μ sicher charakterisiert, so daß kein Zweifel bestehen konnte, daß die OH-Gruppe an anderer Stelle substituiert wäre. Ob die OH-Gruppe inter- oder intramolekulare H-Brückenbindungen eingeht, kann aus der Verbreiterung der OH-Bande bei 3,1 μ geschlossen werden. Jedoch ist der endgültige Beweis für derartige Behauptungen aus vorliegendem Spektrum nicht zu klären.

*Rostock, Physiol.-chem. Institut der Universität und
Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie der
Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1960.