

Über die IR-Spektren aliphatischer Trimethylbetaine. I

## Die IR-Spektren des Glykokollbetains und einiger Derivate

Von EBERHARD STEGER und IRMGARD LORENZ

Mit 4 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es wurden die IR-Spektren des Glykokollbetains (Dimethylaminoessigsäure-methylbetain) und seines Chlorids sowie diejenigen der Salze des Methylesters, Amids und Nitrils aufgenommen und die Absorptionen weitgehend den Schwingungen der Trimethylammoniumeinheit und der anderen funktionellen Gruppen zugeordnet.

---

### Biologische und spektroskopische Fragen

In früheren Arbeiten beschäftigten sich E. STRACK und Mitarbeiter<sup>1-7)</sup> mit den Zusammenhängen zwischen chemischer Konstitution und biologischer Verhaltensweise einiger aliphatischer Trimethylbetaine, von denen verschiedene als regelmäßige Bestandteile im Tierkörper anzutreffen sind. Insbesondere interessierte, wie die Reizwirkung auf den Musculus rectus abdominis des Frosches und die Toxizität beeinflußt werden, wenn der intramolekulare Abstand zwischen der quartären Ammoniumgruppe und der Carboxylgruppe geändert wird bzw. wenn die negativ geladene Carboxylgruppe, die die kräftige nicotinartige Wirkung der quartären Gruppe stark hemmt, durch eine elektroneutrale oder eine elektropositive Gruppe ersetzt wird bzw. wenn im Molekül noch eine Hydroxygruppe

---

<sup>1)</sup> E. STRACK u. K. FÖRSTERLING, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **185**, 612 (1937).

<sup>2)</sup> E. STRACK u. K. FÖRSTERLING, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **257**, 1 (1938).

<sup>3)</sup> E. STRACK u. K. FÖRSTERLING, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **277**, 74 (1942).

<sup>4)</sup> E. STRACK u. K. FÖRSTERLING, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **285**, 207 (1950).

<sup>5)</sup> E. STRACK u. F. HENTSCH, Chem. Ber. **84**, 125 (1951).

<sup>6)</sup> E. STRACK u. K. FÖRSTERLING, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **295**, 377 (1953).

<sup>7)</sup> E. STRACK, F. HENTSCH u. W. MISCHEL, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **296**, 256 (1954).

oder eine Doppelbindung vorhanden ist<sup>8)</sup> 9). Ähnliche Fragestellungen liegen auch anderen Arbeiten in der Literatur zugrunde<sup>10-16)</sup>.

Einen tieferen Einblick in die Struktur des Moleküls und damit eine größere Aussagemöglichkeit über derartige Zusammenhänge versprochen wir uns von der Aufnahme der IR-Spektren. Abwandlungen innerhalb des Betainmoleküls, wie Änderung der Kettenlänge, des Abstandes sowie des Sinnes der Ladungen, die Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen müßten auch in den IR-Spektren charakteristische Unterschiede erkennen lassen.

Für ihren Einsatz im Stoffwechsel ist es von Interesse, ob die Betaine in verschiedenen Strukturisomeren<sup>17)</sup> existieren können. Man könnte sich vorstellen, daß das gestreckte Molekül durch Anziehung der entgegengesetzten Ladungen des Dipols zum Ring deformiert werden kann. Umlagerungen der einen Form in die andere unter bestimmten Bedingungen könnten aus einer biologisch inaktiven Form eine aktive Form entstehen lassen. Ließe das IR-Spektrum darüber hinaus noch erkennen, wie die Bindungsfestigkeit zwischen der Methylgruppe und dem quartären Stickstoff von der übrigen Konstitution des Moleküls abhängt, so könnte vielleicht die biologisch interessierende Frage geklärt werden, weshalb z. B. Glykokollbetain im Organismus als Methyl-donator wirkt, die Methylgruppe der Trimethylammoniumgruppe also leicht abgespalten werden kann, während andere Trimethylbetaine keine Methyl-donatoren darstellen.

Das IR-Spektrum des Glykokollbetains und seines Hydrochlorids wurde bisher lediglich zum Vergleich für gewisse Pyridinderivate abgedruckt<sup>18)</sup>, das des Betainhydrates ohne nähere Zuordnung hinsichtlich einzelner Konstitutionsmerkmale betrachtet<sup>19)</sup>.

In spektroskopischer Hinsicht interessierte die Frage, ob die Trimethylammoniumgruppe als Einheit im IR-Spektrum zu erkennen ist

<sup>8)</sup> E. STRACK u. I. LORENZ, *Acta biol. med. germ.* **1**, 556 (1958).

<sup>9)</sup> W. ROTZSCH, I. LORENZ u. E. STRACK, *Acta biol. med. germ.* **3**, 28 (1959).

<sup>10)</sup> F. KÜLZ, *Pflügers Arch. d. ges. Physiol. Menschen Tiere* **195**, 623 (1922).

<sup>11)</sup> F. KÜLZ, *Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* **102**, 283 (1924).

<sup>12)</sup> R. R. RENSHAW u. H. T. HOTCHKISS jr., *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 2698 (1926).

<sup>13)</sup> H. R. ING u. W. M. WRIGHT, *Proc. Roy. Soc. London* **114 B**, 48 (1933).

<sup>14)</sup> J. RAVENTOS, *Quart. J. exp. Physiol.* **26**, 361 (1937).

<sup>15)</sup> G. A. ALLES u. P. K. KNOEFEL, *Univ. California Publ. (Pharmacol.)* **1**, 187 (1939).

<sup>16)</sup> Vgl. W. F. RIKER jr., *Pharmacol. Rev.* **5**, 1-86 (1953).

<sup>17)</sup> A. MUSASHI u. K. TOMITA, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch.* **304**, 65 (1956).

<sup>18)</sup> R. ADAMS u. v. V. IONES, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3828 (1949).

<sup>19)</sup> A. LEIFER u. E. R. LIPPINCOTT, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5098 (1957).

bzw. welche Absorptionen in den Spektren komplizierterer Derivate von diesem Molekülteil verursacht werden.

Eine andere Frage ist, inwieweit die Trimethylammoniumgruppe die charakteristischen Frequenzen bzw. Absorptionsintensitäten benachbarter Gruppen beeinflusst. Es ist z. B. bekannt, daß elektronegative Atome oder Gruppen allgemein die Deformationsschwingungen benachbarter Methylengruppen verstärken und ihre Frequenzen erniedrigen<sup>20</sup>).

Wir untersuchten die IR-Spektren des Glykokollbetains und seines Hydrochlorids, des Glykokollbetainmethylester-perchlorates, des Glykokollbetainamid-chlorids sowie des Glykokollbetainnitrilchlorids und -perchlorates.

### Darstellung und Charakterisierung der untersuchten Verbindungen

Die Darstellungsweisen der Stoffe sind aus der Literatur bekannt. Teilweise wurden sie jedoch auf anderem Wege gewonnen. Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

Glykokollbetain-monohydrat  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—COO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}^*$  wurde aus dem Hydrochlorid mittels Ionenaustauscher dargestellt. Beim Umkristallisieren aus Äthanol kristallisiert das Betain mit einem Molekül Kristallwasser. Entgegen den Angaben in der Literatur<sup>21</sup>) war unser reinstes, kristallwasserhaltiges Glykokollbetain bei normaler Luftfeuchtigkeit nicht hygroskopisch. Fp. 300/305° unter starker Zersetzung („KOFLER“, 5°/min).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (135,2) ber.: C 44,43; H 9,70;  
gef.: C 44,34; H 9,69.

Kristallwasserbestimmung (Trockenpistole, 12 mm,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  + KOH) ber.: 13,33; gef.: 13,43. Wasserfreies Glykokollbetain nimmt beim Stehen an der Luft ein Molekül Wasser auf, ohne zu zerfließen.

Glykokollbetain-hydrochlorid  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—COOH} \cdot \text{Cl}^-$ . Reinstes käufliches Glykokollbetain-hydrochlorid wurde aus wasserhaltigem Äthanol zweimal umkristallisiert. Fp. 235° („KOFLER“, 2°/min.).

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$  (153,6) ber.: C 39,09; H 7,87;  
gef.: C 38,94; H 7,91.

Glykokollbetainmethylester-perchlorat  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—COOCH}_3 \cdot \text{ClO}_4^-$  wurde aus der konzentrierten, methanolischen Lösung des Betainmethylester-chlorids<sup>22</sup>) mit 70proz. wäßriger Perchlorsäure gefällt. Aus Methanol glänzende Blättchen. Fp. 121/122° („KOFLER“, 2°/min). In heißem Äthanol löslich, in kaltem schwer löslich; in Aceton leicht löslich; in Äther unlöslich.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{NCl}$  (231,6) ber.: C 31,11; H 6,09;  
gef.: C 30,91; H 6,17.

<sup>20</sup>) L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, übersetzt von W. Brügel, Darmstadt 1955, S. 187.

\*) Herrn Dr. V. ASSMANN, Physiologisch-chem. Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig danken wir für die Darstellung dieser Substanz.

<sup>21</sup>) M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, S. 273, Verlag S. Karger, Basel 1951.

<sup>22</sup>) E. STRACK u. K. FÖRSTERLING, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 14 (1943).

Glykokollbetainamid-chlorid<sup>12)</sup>  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CONH}_2 \cdot \text{Cl}^-$  wurde in guter Ausbeute bei einstündigem Erhitzen einer 10proz. äthanolischen Lösung von Chloracetamid mit der 2- bis 3-fachen Menge Trimethylamin unter normalem Druck erhalten. Nach 24-stündigem Stehen kristallisierte die Verbindung aus. Fp. 199° („KOFLER“, 2°/min).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$  (152,6) ber.: C 39,34; H 8,59;  
gef.: C 39,20; H 8,66.

Glykokollbetainnitril-chlorid<sup>23)</sup>  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CN} \cdot \text{Cl}^-$  wurde aus Chloracetonitril und der 5fachen Gewichtsmenge einer 25proz. Lösung von Trimethylamin in absolutem Äthanol in guter Ausbeute erhalten. Nach Abklingen der stürmischen Hauptreaktion (evtl. kühlen) wurde noch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, wobei die Substanz teilweise auskristallisierte. Nach Verdampfen des Äthanols im Vakuum ergab der Rückstand aus wenig absolutem Äthanol umkristallisiert, sehr hygroskopische Prismen. In Methanol leicht löslich; in kaltem Aceton schwer, in heißem löslich; in Äther unlöslich. Fp. 186–189° (in zugeschmolzener Kapillare aus Jenaer Glas, 5°/min).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$  (134,6) ber.: C 44,61; H 8,24;  
gef.: C 44,27; H 8,40.

Glykokollbetainnitril-perchlorat  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CN} \cdot \text{ClO}_4^-$  wurde aus der konzentrierten alkoholischen Lösung des Chlorids mit 70proz. Perchlorsäure gefällt. Aus wasserhaltigem Äthanol „gestrickte“ Nadeln. Fp. („KOFLER“) 324/327° (2°/min) bzw. 335/338° (5°/min) unter Zersetzung. In heißem Methanol leicht, in kaltem löslich; in Aceton leicht löslich; in Äther unlöslich.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$  (198,6) ber.: C 30,24; H 5,58;  
gef.: C 30,00; H 5,56.

### Die spektroskopische Aufnahmetechnik

Die Substanzen wurden vorzugsweise nach der Kaliumbromid-Preßtechnik<sup>24)</sup> untersucht. Dabei war zu erwarten, daß die Perchlorate durch doppelte Umsetzung in die entsprechenden Bromide übergehen und Kaliumperchlorat entsteht. Dieser Effekt wurde kürzlich von G. WERNER und K. KELLER eingehend beschrieben<sup>25)</sup>. Wir setzen daher die Möglichkeit einer derartigen Umsetzung voraus und sehen das so erhaltene Spektrum als dasjenige des Bromids bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kaliumperchlorat an.

Die Aufnahme der wäßrigen Lösung von Glykokollbetain erfolgte unter Verwendung von KRS-5-Scheiben.

Es ist nicht gelungen, das Spektrum des wasserfreien Glykokollbetains zu erhalten. Die einzelnen Operationen der KBr-Preßtechnik lassen, auch wenn das Präparat im Trockenkasten über Phosphorpent-

<sup>23)</sup> J. v. BRAUN, H. DEUTSCH und A. SCHMATLOCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1262 (1912); J. v. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3937 (1907).

<sup>24)</sup> Originalliteratur und Beschreibung siehe W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Darmstadt 1954.

<sup>25)</sup> G. WERNER u. K. KELLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **93**, 1274 (1960).

oxyd entnommen, mit Kaliumbromid verrieben und in die Preßform überführt wird, noch soviel Feuchtigkeit eindringen, daß ein teilweiser Übergang in das Hydrat erfolgt. Spezielle Studien hierüber sowie über die Möglichkeit der Bildung einer Additionsverbindung aus Glykokollbetain, Kaliumbromid und Wasser<sup>26)</sup> durch die Kaliumbromid-Preßtechnik sollen noch erfolgen.

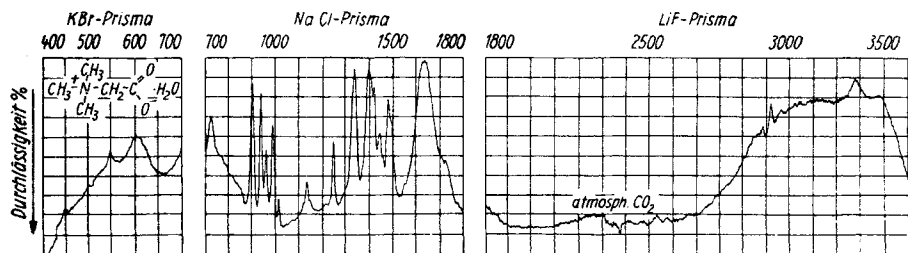


Abb. 1. Betainmonohydrat.

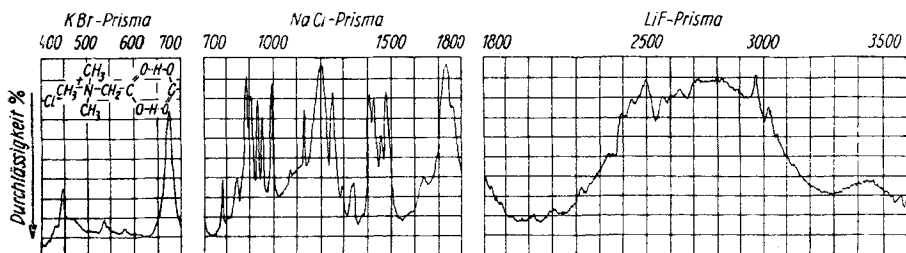


Abb. 2. Betainhydrochlorid.

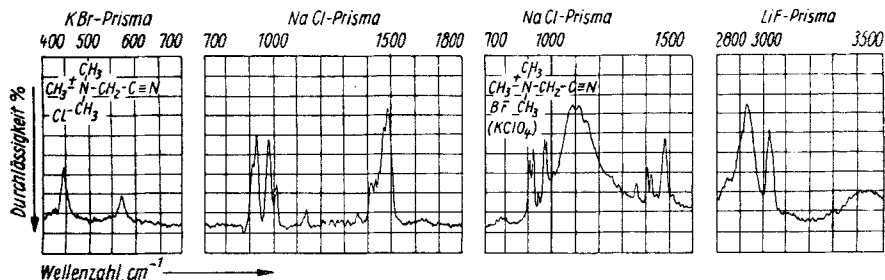


Abb. 3. Betainnitrilperchlorat, Betainnitrilperchlorat im Bereich von 700...1600  $\text{cm}^{-1}$ . Ausgewählt zum Vergleich der verschiedenen  $\text{H}_2\text{O}$ - bzw. Wasserstoffbrückeneffekte bei 1 und 2 sowie der  $\nu_{\text{as}}\text{N}+\text{C}_3$ -Aufspaltung bei  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CN}]+\text{ClO}_4^-$  im Gegensatz zu  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CN}]+\text{Cl}^-$ . Adsorbiertes Wasser vom Kaliumbromid bei 3450  $\text{cm}^{-1}$ .

Abb. 1–3. Spektren einiger der untersuchten Substanzen

<sup>26)</sup> P. PFEIFFER u. J. v. MODELSKI, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 85, 31 (1913).

## Diskussion der Spektren

### 1. Ableitung der theoretisch zu erwartenden Schwingungen

Das IR-Spektrum des freien Glykokollbetains  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  müßte nach der allgemeinen Theorie  $3n - 6$ , das sind 51 Normalschwingungen aufweisen, wenn  $n$  die Zahl der Atome ist. Demgegenüber vermindert sich die Zahl der zu beobachtenden Absorptionsschwingungen durch Entartung innerhalb der Methylgruppen und weiter dadurch, daß einige Frequenzen unterhalb des infrarotzugängigen Bereiches liegen. Mit mehr oder weniger großer Sicherheit lassen sich die Schwingungen des Moleküls auf Grund der bekannten Schwingungen der einzelnen Baugruppen voraussagen. Um den Kopplungsverhältnissen zwischen den einzelnen Gruppen gerecht zu werden, betrachtet man das Molekül als aufgebaut aus der Trimethylammoniumgruppe und der zweiten funktionellen Gruppe, wie der Carboxyl-, Ester-, Säureamid- oder Nitrilgruppe, die durch eine Methylengruppe voneinander getrennt sind.

Die inneren Schwingungen der beiden Gruppen werden sich kaum beeinflussen, weil einmal die Brücke gewinkelt ist und zum anderen innerhalb der jeweiligen funktionellen Gruppe durch Mehrfachbindung oder Mehrfachbindungsanteile festere Bindungen vorliegen.

Das Spektrum der Trimethylammoniumeinheit ist durch raman-spektroskopische Untersuchungen von EDSALL<sup>27)</sup> und Berechnungen von SIEBERT<sup>28)</sup> am Tetramethylammonium bekannt. Von den 45 (z. T. 3-fach miteinander entarteten) Normalschwingungen dieses tetraedrischen Kations leiten sich 33 Normalschwingungen der Gruppe  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  ab, die bei Annahme der Symmetrie  $\text{C}_{3v}$  in 7 totalsymmetrische (Rasse  $a_1$ ), 4 inaktive (Rasse  $a_2$ ) und 11 zweifach entartete (Rasse e) zerfallen. Zwischen den Rassen  $a_1$  und e ist zufällige Entartung möglich.

In der Tab. 1 sind diese 33 Normalschwingungen aufgeführt. Die Frequenzen, die bei dem höher symmetrischen Tetramethylammonium diesen entsprechen, sind in der dritten Spalte der Tab. 1 angegeben. Außerdem enthält die Spalte 4 Vergleichsfrequenzen der analogen Tertiärbutylgruppe nach Untersuchungen von PRITCHARD und NELSON<sup>29)</sup> mit einigen Umstellungen.

Leider haben PRITCHARD und NELSON den Zusammenhang zwischen den Schwingungen der isolierten Methylgruppe und den Methylschwingungen der Tertiärbutylgruppierung nicht richtig dargestellt. Die *t*-Butylgruppe der Symmetrie  $\text{C}_{3v}$  hat unter  $a_1$  nicht zwei  $\nu_{\text{CH}}$ -Schwingungen, denen man die gleiche Frequenz „ca 2920“ zuschreiben darf, sondern eine dieser  $\nu_{\text{CH}}$  ist  $\nu_s\text{CH}_3$ , die andere  $\nu_{as}\text{CH}_3$  (vgl. unsere Tab. 1), und ebenso sind die 3 ent-

<sup>27)</sup> S. T. EDSALL, J. chem. Physics **5**, 225 (1937).

<sup>28)</sup> H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 161 (1953).

<sup>29)</sup> J. G. PRITCHARD u. H. M. NELSON, J. physic. Chem. **64**, 795 (1960).

Tabelle 1

Anzahl der Normalschwingungen und Schwingungsformen der Trimethylammoniumgruppe mit Vergleichsfrequenzen vom Tetramethylammoniumion, der Tertiärbutylgruppe und der Trimethylsilylgruppe

Anzahl und Symmetrie	Charakter	Frequenzen in $\text{cm}^{-1}$ bei		
		$\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$a_1 (+ a_2) + 2 e$ $a_1 + e$	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	in wäßriger Lösg. nicht beobachtbar	2970 st etwa 2920 sch	2965 mst 2900 ss
$a_1 (+ a_2) + 2 e$ $a_1 + e$ $a_1 + e$	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ $\rho \text{CH}_3$	1455 1418 1289	1472 m 1389 s, 1364 st 1189 sch, b; 1027 s	1405... 55 1175... 1340
$a_1 + e$ $e$ $e$ $a_1$ $a$ $e$ $(a_2) + e$	$\rho \text{CH}_2$ $\nu_{\text{as}}\text{N}^+\text{C}_3$ $\nu_{\text{s}}\text{N}^+\text{C}_3$ $\delta_{\text{s}}\text{N}^+\text{C}_3$ $\delta_{\text{as}}\text{N}^+\text{C}_3$ $\tau \text{CH}_3$	1047 955 752 455 372 ?	914 st 1239 s 747 m 424 m 465 m	745... 1015 698 mst 643 (RE) 230 (RE) 200 (RE)

arteten nicht alle bei 2970 zu suchen. Für die Deformationsschwingungen ist der Fehler auch durch entsprechenden Austausch zwischen  $a_1$  und  $e$  zu beheben. Eine weitere Umstellung der Zuordnung ist in Tab. 1 durch Pfeile vorgenommen worden.

Gewöhnlich sucht man den antisymmetrischen Schwingungen starke Infrarotabsorptionen zuzuordnen, was durch diese Umstellung gewährleistet ist. PRITCHARD und NELSON sind nach den Betrachtungen von SIMPSON und SUTHERLAND<sup>30)</sup> verfahren, die eine höhere Frequenz für  $\nu_{\text{as}}\text{CC}_4$  fordern. Auch für Neopentan ist aber nach Berechnungen von H. SIEBERT<sup>31)</sup>  $\Delta\bar{\nu} = 925 \text{ cm}^{-1}$  als  $\nu_{\text{as}}\text{CC}_4$  zu bezeichnen.

Von GOUBEAU und Mitarbeitern wurde eine größere Zahl von  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Verbindungen untersucht<sup>32)</sup>. Mittelwerte oder Bereiche der dabei beobachteten Frequenzen sind in Tab. 1, Spalte 5 angeführt.

Die zusätzlichen 3 äußeren Schwingungen der Trimethylammonium-Gruppe ( $\rho(e)$  und  $\tau$ ) liegen bei tieferen Frequenzen als  $400 \text{ cm}^{-1}$ , der Grenze des KBr-Prismenbereichs.

Die  $\text{CH}_2$ -Brücke trägt zu jedem Spektrum neben  $\nu_{\text{as}}\text{N}^+\text{CC}$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{N}^+\text{CC}$  und  $\delta\text{N}^+\text{CC}$  die 6 bekannten Schwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei ( $\nu_{\text{s}}$ ,  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\delta$ ,  $\rho$ ,  $\omega$ ,  $\tau$ ). Für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe wird von TSUBOI, ONASHI, NAKAGAWA, SHIMANOCHI und MIZUSHIMA<sup>33)</sup> eine andere als die herkömmliche Zu-

<sup>30)</sup> D. M. SIMPSON u. G. B. B. G. SUTHERLAND, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 199, 169 (1949).

<sup>31)</sup> H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. 268, 177 (1952).

<sup>32)</sup> J. GOUBEAU u. E. HEUBACH, Z. physic. Chem., Neue Folge 25, 271 (1960) (dort weitere Literatur).

<sup>33)</sup> M. TSUBOI, T. ONASHI, I. NAKAGAWA, T. SHIMANOCHI u. S. MIZUSHIMA, Spektrochim. Acta 12, 253 (1958).

ordnung der Frequenzen zu den Bewegungsformen angewandt (auf Grund von Normalkoordinaten-Analysen), danach wären die Frequenzen von  $\rho$  CH<sub>2</sub> und  $\tau$  CH<sub>2</sub> zu vertauschen, und  $\omega$  CH<sub>2</sub> bei 1340 cm<sup>-1</sup> statt bei 1100 cm<sup>-1</sup> zu suchen.

Über die voraussichtliche Lage der 3 N<sup>+</sup>CC-Gerüstschwingungen kann man sich an Hand der Frequenzen von Propan, Äthylaminohydrochlorid, Äthylamin, Propannitril, Aminoäthannitril, Chloräthannitril und Butannitril eine Vorstellung machen<sup>34</sup>).

Das einfachste Spektrum von den untersuchten Verbindungen müßte das Nitril zeigen, bei dem die funktionelle Gruppe nur die charakteristische C≡N-Valenzschwingung beisteuert ( $\delta$  und  $\gamma$  C—C≡N liegen unter 400 cm<sup>-1</sup>). Beim Perchlorat sind die Grundschwingungen dieses Anions zu berücksichtigen: 460 (e), 626 (f<sub>2</sub>), 932 (a<sub>1</sub>) und 1110 (f<sub>2</sub>) in cm<sup>-1</sup>; in Infrarotabsorption sind bei tetraedrischer Symmetrie davon nur die Schwingungen der Symmetrie f<sub>2</sub> aktiv.

Beim Betain treten  $\nu_{as}$  CO<sub>2</sub><sup>-</sup>,  $\nu_s$  CO<sub>2</sub><sup>-</sup> und  $\delta$ CO<sub>2</sub><sup>-</sup> (neben 3 äußeren Gruppenschwingungen unter 400 cm<sup>-1</sup><sup>35</sup>) auf. Beim Betainhydrochlorid als freier Karbonsäure sind die Wasserstoffbrückeneffekte einer solchen zu erwarten, also Frequenzen zwischen 2500 und 3000 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  C=O und 3 empirisch gut bekannte  $\delta$  COH-Frequenzen<sup>36</sup>).

Charakteristische Amidbanden liegen bei  $\sim$  1650 cm<sup>-1</sup> und  $\sim$  1620 cm<sup>-1</sup> als Folge von ähnlichen Mesomerie- und Wasserstoffbrückenverhältnissen wie bei der Karboxylgruppe. Sie sind aber zur Zeit noch nicht im gleichen Maße geklärt<sup>37</sup>)<sup>38</sup>). Es ist wahrscheinlich nötig, für verschiedene Verbindungstypen wechselnde Mesomerieverhältnisse anzunehmen.

Für den Betainester ist die C=O-Valenzschwingung bei 1740  $\pm$  10 cm<sup>-1</sup> als sehr charakteristisch zu erwarten. Weniger sind es die 3 Gerüstschwingungen der COC-Gruppierung, wenn auch  $\nu_{as}$  COC sich meist durch Intensität hervorhebt. Weiter kommen 6 Schwingungen der Methylgruppe ( $\nu_{as}$ ,  $\nu_s$ ,  $\delta_{as}$ ,  $\delta_s$ ,  $\rho$ ,  $\tau$ ) zu den von der Trimethylammoniumgruppe herrührenden Absorptionen hinzu.

<sup>34</sup>) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, I 2.I, Tabelle 14, 145.

<sup>35</sup>) J. LEBOMTE, i. Handb. d. Physik XXVI (1958) 537.

<sup>36</sup>) M. S. C. FLETT, J. chem. Soc. (London) 1951, 962.

<sup>37</sup>) l. c. 4, S. 575.

<sup>38</sup>) K. W. F. KOHLRAUSCH, i. Hand- und Jahrb. d. Chem. Physik, (Leipzig 1943) 9 VI, S. 257.



## Zuordnung

### 1. Trimethylammoniumgruppe und C-Kette

Die Zuordnung der deutlich abgesonderten Frequenzen zwischen  $700\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  erfolgt in der nach Tab. 2 angegebenen Weise, weil vor allem  $\nu_{\text{as}}\text{N}^+\text{C}_3$  sicher aufzufinden und durch alle Spektren zu verfolgen ist: Als entartete Schwingung ist sie im Glykokollbetainnitril, das teilweise als Bromid vorliegt, wenn vom Perchlorat ausgegangen wurde, in  $967\text{ cm}^{-1}$  und  $975\text{ cm}^{-1}$  aufgespalten. Demgegenüber bleibt die Entartung im Glykokollbetainnitril-chlorid erhalten. Die Aufspaltung trat jedoch nicht bei allen Registrierungen auf. Man muß daher annehmen, daß der Umsatz zwischen Glykokollbetainnitril-perchlorat und Kaliumbromid zu Kaliumperchlorat und Glykokollbetainnitril-bromid mit stärker gestörter Symmetrie der Gruppe in mehr oder weniger großem Umfange eintritt.

Da im Spektrum des Glykokollbetain-hydrochlorids, das in seinen übrigen Absorptionen mit dem des Glykokollbetain-hydrats übereinstimmt, noch zusätzlich die Bande von  $908\text{ cm}^{-1}$  auftritt, muß diese die Schwingung  $\delta\text{COH}$  sein. Für  $\nu_{\text{as}}\text{N}^+\text{CC}$  ist eine größere Variabilität vor allem beim Ersatz der Carboxylgruppe oder der Säureamidgruppe durch die Nitrilgruppe zu erwarten, deshalb wird eine wechselnde Lage angenommen. Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe hat eine große resultierende Masse, die Frequenz muß deshalb tiefer liegen<sup>39)</sup>.

Die innerhalb der Gruppe  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  totalsymmetrische Schwingung  $\nu_{\text{s}}\text{N}^+\text{C}_3$  wird mit einer z. T. schwach oder gar nicht auffindbaren Absorption von allerdings guter Lagekonstanz identifiziert. Die Schwingungen der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen wurden so zugeordnet, daß möglichste Kontinuität zwischen den Spektren besteht. Mit der Verminderung der Symmetrie vom Tetramethylammoniumion her rücken die verschiedenen  $\rho\text{CH}_3$  hier weiter auseinander.

Bei den  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$  bleibt die zufällige Entartung weitgehend erhalten. Nur im kristallisierten Betain kann man annehmen, daß man alle 3 möglichen Schwingungen getrennt beobachtet.

Schwieriger ist das Verständnis der CH-Valenzschwingungen. Sie sind ohnehin nur bei den Nitrilen isoliert zu erwarten, weil sonst die OH-Absorptionen stören. Beim Perchlorat findet man eine Bandenfolge, bei der sich möglicherweise Oberschwingungen beteiligen. Beim Chlorid erscheint eine zusätzliche starke Absorption, deren Deutung fraglich bleibt.

<sup>39)</sup> l. c. 8, S. 227.

Tabelle 2  
Gemessene Infrarotabsorptionen

Zu- ordnung	Betain- nitril- perchlorat	Betain- nitril- chlorid	Betain- wäBr. Lsg.	Betain- hydrat krist.	Betain- chlorid	Betain- amid- chlorid	Betain- methyl- ester-ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	447 } 462 } <sup>m</sup>	456 m		457-60s, b 547 s	435 ss 450 m 541 s	422 s 452 ss 538 st	445 ss 530 s
	570 s	568 m	H <sub>2</sub> O- Absorp- tion	592 s, b	585 ss	617 st	600 628 } <sup>st</sup>
	ClO <sub>4</sub> f <sub>2</sub> 628 st		↓	δCOO <sup>-</sup> ? 720 m	680 st	650 m	638 } <sup>st</sup>
ν <sub>3</sub> N+C <sub>3</sub>	{780 s } {800 s }	?		784 ss 800 ss	781 s	783 m	773 s
ν <sub>3</sub> NCC ?			902 st	899 st	840 ss 888 st	865 st	
δ COH	—	—	—	—	908 st	—	900 m
ρ CH <sub>2</sub>	902 m 920 m 942 s	909 m 925 st	940 st	935 m	935 m	935 st	926 st
ν <sub>as</sub> N+CC			962 m	955 m	955 m	948 m	
ν <sub>as</sub> N+C <sub>3</sub>	{967 } {975 } <sup>st</sup>	977 st	985 m	985 m	995 st	1000 st	970 m
ρ CH <sub>3</sub>	1001 s	1009 m	1010 ss	1010 ss			ν <sub>as</sub> COC 1026 st
	ClO <sub>4</sub> f <sub>2</sub> 1083 sst 1110 sst 1148 st			1080 ± 10 s, b	1071 ss	1060 s	ClO <sub>4</sub> ~1100 sst
H <sub>2</sub> O-ab- hängig. Frequen- zen		1126 } 1136 } <sup>s</sup>	1134 m	1129 s 1149 ss	1137 m	1120 s 1140 m	
		1211 } 1221 } <sup>ss</sup>			1207 sst	1215 s	1195 m
τ CH <sub>2</sub>	1258 s	1246 ss	1243 m	1243 m	1249 st	1235 st	1222 st
ρ CH <sub>3</sub>	1283 ss 1308 ss	1291 } 1316 } <sup>ss</sup>			1291 ss	1293 } 1317 } <sup>ss</sup>	1265 st
ρ CH <sub>3</sub> u. od. ω CH <sub>2</sub>	1358 s	1365 ± 10 s	1344 sst	1339 st	1339 st 1379 ss	1348 m 1380 ss	1335 s
			ν <sub>s</sub> COO <sup>-</sup> ?	↑ ↓		1401 ss	
δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	1405 m	?	1404 sst	1398 st	1409 m	1410 st	1404 m
δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	1422 m	1416 m	1429 st	1420 m	1429 m	1428 m	1426 m

Tab. 2 (Fortsetzung)

Zuordnung	Betain-nitril-perchlorat	Betain-nitril-chlorid	Betain-wäBr. Lsg.	Betain-hydrat-krist.	Betain-chlorid	Betain-amid-chlorid	Betain-methyl-ester-ClO <sub>4</sub>
$\delta_s \text{CH}_3$	1447 ss	1436 m	1459 m	1439 s	1462 s		
$\delta_{as} \text{CH}_3$	1482 st	1471 st 1490 sst	1484 st 1499	1464 1482 m 1499 st	1482 m	1482 st	1454 } 1468 } st 1484 } 1500 }
Oberschwingungen	1547 ss 1562 ss		1534 s 1554 s 1570			1512 ss 1520 ss 1547 ss 1560 ss	
	2268 s		$\delta \text{H}_2\text{O}$	$\nu_{as} \text{COO}^-$ 1640 sst	$\nu \text{C}=\text{O}\dots\text{H}$ 1640 ss, b 1730 sst 1767 m	Amid I und II 1625 st 1695 sst	1595 ss 1633 s 1720 ss
	$\nu \text{C}\equiv\text{N}$ 2340 } 2360 } ss	2350 ss			ab 2203	ab 2140	1762 sst $\nu \text{C}=\text{O}$ 2030 s
	weitere schwache Absorptionen				zahlr. schw. Absorpt. darunter: 2500 st	zahlr. schw. Absorpt.	zahlr. schw. Absorpt. 2785 s
$\nu_s \text{CH}_2$ $\nu_s \text{CH}_3$	2891 s 2967 s	2880 sch ? 2929, + OH ?	$\text{H}_2\text{O}$ -Absorption		2837 st 2970 st	2951 st	$\nu_{as} \text{OCH}_3$ 2930 m
$\nu_{as} \text{CH}_2$ $\nu_{as} \text{CH}_3$	2988 m 3023, 28 m	?		3019 m		3018 m 3057 m 2138 sst 3248 m 3306 m 3422 sst	2960 m 3012 } 3020 } m 3054 } 3070 } m 3440 m, b

## 2. Funktionelle Gruppen

Für die durch Wasserstoffbrücken dimerisierte Karboxylgruppe war eine charakteristische Deformationsschwingung bei  $908 \text{ cm}^{-1}$  schon erwähnt worden. Die weiteren  $\delta \text{COH}$ -Frequenzen müssen mit  $1207 \text{ cm}^{-1}$  (typische Lage  $1280 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $1462 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. An der  $\nu_{as} \text{CO}_2$ -Bande sind die verschiedenen untersuchten Stoffe deutlich zu unterscheiden: Im Nitril ist ihr Bereich ganz frei von Absorption, im

Betain hat sie die für Salze organischer Säuren normale Lage von  $1640\text{ cm}^{-1}$ , in der freien Säure ist sie durch die Einbeziehung in das Wasserstoffbrückensystem der Dimerisation erhöht und aufgespalten. Beim Amid ergeben ähnliche Effekte eine Lage von  $1695\text{ cm}^{-1}$  für die Schwingung der einer Mesomerie mit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe unterworfenen  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe. Die Säure und das Amid zeigen auch einheitlich im Bereich von  $2320\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2220\text{ cm}^{-1}$  an breite Absorption mit zahlreichen Einzelmaxima, wie sie für solche H-Brückensysteme oft auftritt<sup>40</sup>). Eine systematische Untersuchung der Deformationsschwingungen des dimerisierten Säureamidsystems in Analogie zur assoziierten Carboxylgruppe ist nach unseren Literaturkenntnissen noch nicht erfolgt.

Im Ester wird eine unbeeinflusste  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe und eine sehr starke  $\nu_{\text{as}}\text{COC}$ -Absorption gefunden. Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe mit ihrer charakteristischen Valenzschwingung erscheint bei den beiden hier untersuchten Salzen nur ganz schwach; nicht stärker als die in diesem Spektralbereich auftretenden Oberschwingungen.

### Allgemeinere Feststellungen

Die Untersuchungen ergeben, daß die Trimethylammoniumgruppe gut erkennbar ist an der Schwingung  $\nu_{\text{as}}\text{N}^+\text{C}_3$  bei  $960 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ , die bei der Salzbildung mit geeigneten Anionen durch Entartungsaufspaltung in ein Dublett verwandelt werden kann. Methylgruppenschwingungen bestimmter Verteilung lassen sich nicht zusätzlich angeben.

Der Charakter der Verbindungen ist an den funktionellen Gruppen gut, aber im Falle der Nitrile weniger gut aus den Spektren ablesbar. Es ist im besonderen leicht zu unterscheiden, ob ein Betain als inneres Salz oder als Kation mit undissoziierter Carboxylgruppe vorliegt. Die Trimethylammoniumgruppe hat keinen außergewöhnlichen Einfluß auf die

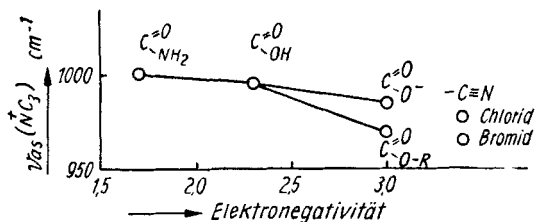


Abb. 4. Substituentenabhängigkeit der  $\nu_{\text{as}}\text{N}^+\text{C}_3$ -Frequenz

Lage dieser Frequenzen. Andererseits kann man bei den an sich geringen Frequenzänderungen der Schwingung  $\nu_{\text{as}}\text{N}^+\text{C}_3$  eine gewisse Systematik feststellen und diese Veränderungen als eine Verfestigung der N-Methyl-Bindungen in der Reihe Nitril-Betain-Amid betrachten. Abb. 2 stellt dar, wie man die Lage der N-Methyl-Frequenzen zur Elektronegativität der

<sup>40</sup>) S. BRATOŽ, O. HADŽI u. N. SHEPPARD, Spektrochim. Acta 8, 249 (1956).

Substituenten in Beziehung setzen kann. Als Maß für die Gruppenelektronegativität von  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  sind die PO-Verschiebungskonstanten<sup>41)</sup> der Gruppen X benutzt worden.

Hinsichtlich der Struktur besagt die genaue Analogie des Betainchloridspektrums zu den Spektren der Fettsäuren bezüglich der Carboxylgruppe, daß wie bei diesen die wohlbekannte Dimerisierung vorliegt. Die Säurefunktion tritt also zumindest bei dieser Verbindung nicht in irgendeine Beziehung zum kationischen Teil der Molekel.

Beobachtungen, die mit der vorliegenden Untersuchung noch nicht geklärt werden konnten, betreffen die Veränderungen in den Spektren durch Wasseraufnahme der Substanzen. Diese wirkt sich in den Intensitätsverhältnissen einiger Frequenzen bei etwa  $1130 \text{ cm}^{-1}$  aus, wie der Vergleich der Aufnahmen des Glykokollbetainhydrats mit denen von mehr oder weniger stark entwässerten Produkten zeigte. Hierfür sind noch spezielle Untersuchungen notwendig.

Herrn Prof. Dr. phil. habil. Dr. Ing. e. h. A. SIMON und Herrn Prof. Dr. med. et phil. E. STRACK sind wir für die Anregung zu dieser Zusammenarbeit und für ihre wertvollen Ratschläge zu bestem Dank verpflichtet.

---

<sup>41)</sup> I. V. BELL, I. HEISLER, H. TANNENBAUM u. I. GOLDENSON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5185 (1954).

*Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule und  
Leipzig, Physiologisch-chemisches Institut der Karl-Marx-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1960.