

Über die IR-Spektren aliphatischer Trimethylbetaine. III

## Über die IR-Spektren einiger Derivate des Carnitins

VON IRMGARD LORENZ, EBERHARD STEGER und ERICH STRACK

Mit 9 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Die IR-Spektren der verschiedenen optisch aktiven Formen einiger Carnitinderivate werden aufgenommen. Die Absorptionen werden weitgehend den Schwingungen der einzelnen funktionellen Gruppen zugeordnet. Die IR-Spektren der racemischen und optisch aktiven Formen stimmen beim Carnitinäthylester und Acetylcarnitinnitril überein, bei den Carnitinnitriltetrachloroauraten treten nur geringe Unterschiede auf, während sich die Spektren des racemischen und des (+)- bzw. (-)-Acetylcarnitins sehr deutlich voneinander unterscheiden.

In einer vorangehenden Arbeit berichteten wir über die IR-Spektren der isomeren Carnitine, um unter anderem zu klären, ob beschriebene, verschiedenartige biologische Wirkungen dieses körpereigenen starken dipolaren Betains ( $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  möglicherweise strukturell bedingt sein könnten<sup>1)</sup>. In der vorliegenden Arbeit haben wir die IR-Spektren einiger biologisch aktiver Derivate der Carnitine studiert, denen besondere Wirkungen in tierischen Geweben zugeschrieben werden.

Carboxylester des Carnitins sind trotz des quartären Stickstoffs nur sehr schwache Reizstoffe<sup>2)</sup>. Sie hemmen die Acetylcholinesterase abhängig von der optischen Form<sup>3)</sup> und kommen als physiologische Bestandteile im Großhirn vor<sup>4)</sup>. Der Äthylester entsteht auch beim Abbau des (-)-Carnitins durch Mikroorganismen<sup>5)</sup>. Von den Acetylcarnitinen ist das physiologische Acetylderivat<sup>6)</sup> am Warmblüterherz<sup>7)</sup> und am Froschherz<sup>7)</sup> studiert worden.

<sup>1)</sup> I. LORENZ, E. STEGER u. E. STRACK, vorangehende Arbeit.

<sup>2)</sup> E. STRACK u. K. FÖRSTERLING, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **285**, 207 (1950).

<sup>3)</sup> E. STRACK, W.-D. THOMITZKE u. I. LORENZ, in Vorbereitung.

<sup>4)</sup> E. A. HOSEIN u. P. PROULX, Nature (London) **187**, 321 (1960).

<sup>5)</sup> E. STRACK, R. NOACK, H. AURICH, G. FÖCKE u. I. LORENZ, Acta biol. med. germ. **9**, 115 (1962).

<sup>6)</sup> S. FRIEDMAN u. G. FRAENKEL, Arch. Biochem. Biophysics **59**, 491 (1955).

<sup>7)</sup> E. STRACK u. K. FÖRSTERLING, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **185**, 612 (1937).

Kürzlich wurde es als Acetyldonator für den Zitronensäurezyklus beschrieben<sup>8)</sup>. Befunde ähnlicher Art, die wir früher an der Rattenleber sahen<sup>9)</sup>, waren mit die Veranlassung für unsere jetzigen Studien über die IR-Spektren dieser Stoffe. Die IR-Spektren könnten durch die Manifestierung induktiver Effekte innerhalb der Molekel Aufschlüsse über die Art geben, in welcher Weise das Carnitin wirksam ist und welche Gruppierungen im Molekül bestimmten Wirkungsarten zuzuordnen sind. Untersucht wurden die IR-Spektren der razemischen und optisch aktiven Acetylcarnitinhydrochloride, Carnitinäthylesterchloride, Carnitinnitrilchloride, -perchlorate und -tetrachloroaurate sowie der Acetylcarnitinnitrilperchlorate.

### Material und Methode

Die Stoffe wurden in größter Reinheit nach Verfahren von STRACK und Mitarbeitern<sup>10-13)</sup> dargestellt. Die rechts- und linksdrehenden Formen der untersuchten Stoffe stimmten jeweils in den üblichen chemischen und physikalischen Daten völlig überein. Für die IR-Aufnahmen präparierten wir die Stoffe vergleichsweise nach der gebräuchlichen Kaliumbromidpreßtechnik von SCHIEDT und REINWEIN<sup>14)</sup> und nach der Einbettungsmethode in Nujol zwischen Natriumchloridscheiben<sup>14)</sup>.

Beim Carnitin sind wir ausführlich darauf eingegangen, daß die Art der Präpariertechnik das Aussehen der Spektren wesentlich beeinflußt. Die in Nujol eingebettete Substanz lieferte z. T. völlig andere Spektren als wenn sie mit Kaliumbromid verpreßt wurde. Feuchtigkeitseufnahme des KBr ist die Ursache. Um auch Reaktionen zwischen der in Nujol eingebetteten Substanz und dem Fenstermaterial unmöglich zu machen, wurden die KBr-Scheiben mit einem dünnen Film von Polyäthylen überzogen. Verwendeten wir an Stelle von KBr-Scheiben solche aus dem weniger angreifbaren Natriumchlorid, so erwies es sich als überflüssig, diese mit Polyäthylen zu überziehen.

Deutliche Unterschiede wiesen lediglich die nach den beiden verschiedenen Methoden (KBr-Preßtechnik, Nujol-Einbettungsmethode) erhaltenen Spektren der drei optisch isomeren Carnitinäthylester — den hygroskopisch-

<sup>8)</sup> J. BREMER, J. Biol. Chem. **237**, 2228 (1962).

<sup>9)</sup> E. STRACK u. W. ROTZSCH, im Druck.

<sup>10)</sup> E. STRACK, PH. WÖRDEHOFF u. H. SCHWANEBERG, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **238**, 183 (1936).

<sup>11)</sup> E. STRACK u. K. FÖRSTERLING, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1143 (1938).

<sup>12)</sup> E. STRACK, H. RÖHNERT u. I. LORENZ, Chem. Ber. **86**, 525 (1953).

<sup>13)</sup> E. STRACK u. I. LORENZ, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **318**, 129 (1960).

<sup>14)</sup> Originalliteratur und Beschreibung siehe W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Darmstadt 1962.

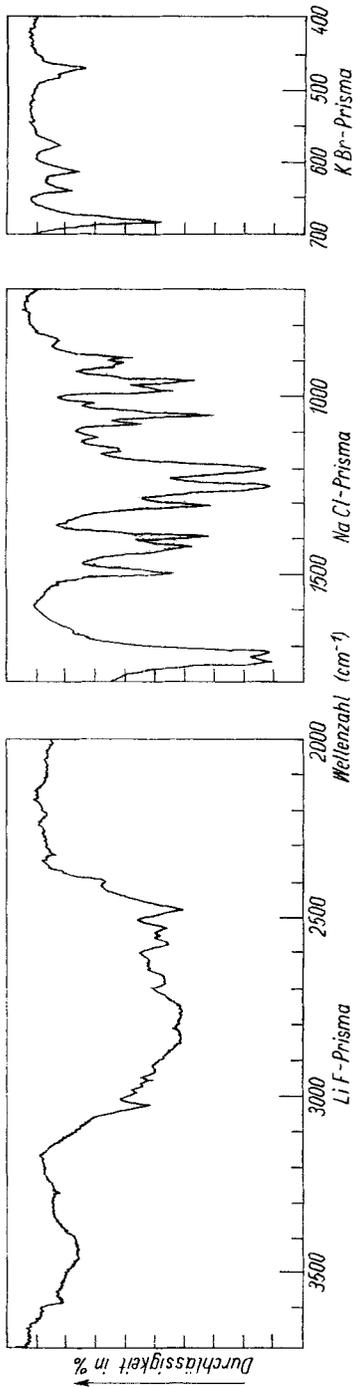


Abb. 1. Razemisches Acetylcarnitin-hydrochlorid, KBr-Preßling

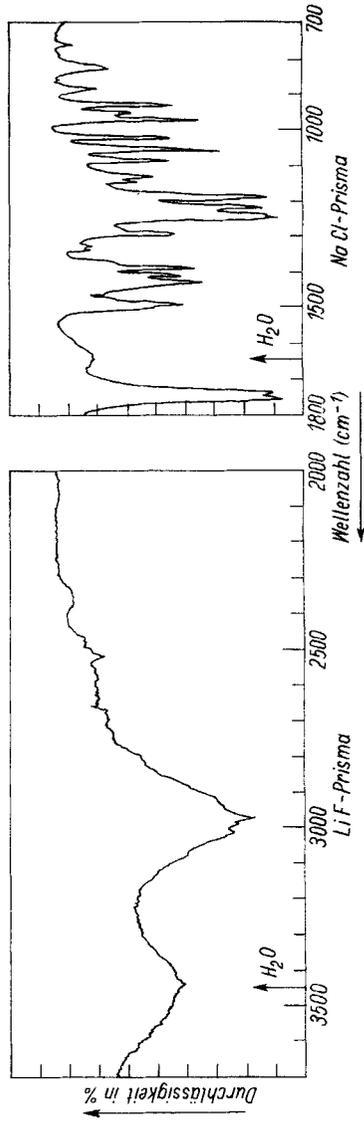


Abb. 2. (+)-Acetylcarnitin-hydrochlorid, KBr-Preßling

sten von den untersuchten Substanzen — auf. Demgegenüber lieferten die Acetylcarnitine, Acetylcarnitinnitrile und Carnitinnitrile sowohl in Nujol als auch in Kaliumbromid identische Spektren. Ein gewisser mit dem Kaliumbromid in den Preßling gelangender Wassergehalt erscheint manchmal rein additiv mit Absorptionen bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  neben dem Substanzspektrum. Zeigen sich außerdem keine anderen Abweichungen gegenüber den Nujolspektren, so werden nur die KBr-Spektren wiedergegeben, weil Kaliumbromid im Gegensatz zu Paraffinöl frei von Eigenabsorptionen ist. Beim Verpressen der Perchlorate mit Kaliumbromid ist zu erwarten, daß diese teilweise oder völlig in die entsprechenden Bromide übergehen und Kaliumperchlorat entsteht<sup>15)</sup>. Die Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Infrarotspektrometer UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen.

### Diskussion der Spektren und Zuordnungen Razematbildung und Hydratisierbarkeit

Die Abb. 1 und 2 zeigen die IR-Spektren des razemischen bzw. des (+)-Acetylcarnitinhydrochlorids in Kaliumbromid. Die Spektren der (+)- und (–)-Form sind erwartungsgemäß identisch, deshalb wird nur das Spektrum des einen Antipoden wiedergegeben. Ebenfalls wie das razemische Carnitinbetain, Carnitinhydrochlorid und Carnitintetrachloroaurat liegt auch das razemische Acetylcarnitinhydrochlorid im Kristall als echtes Razemat vor und nicht als Konglomerat, da sich das Spektrum charakteristisch von dem der Antipoden unterscheidet.

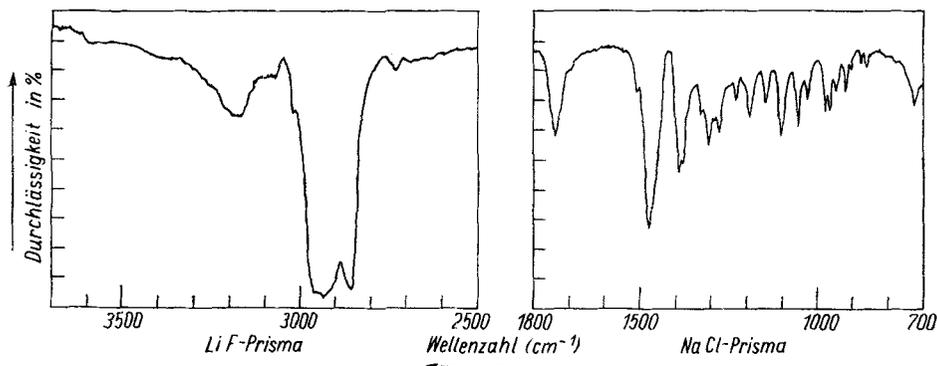


Abb. 3. (–)-Carnitinäthylester-chlorid, in Nujol eingebettet auf NaCl-Scheiben

Beim Carnitinäthylester geben das Razemat und die beiden Antipoden identische Spektren. Diese Substanz ist aber im Vergleich zu den vorerwähnten empfindlich gegenüber der Präparationsmethode. Abb. 3 zeigt das

<sup>15)</sup> G. WERNER u. K. KELLER, Chem. Ber. **93**, 1274 (1960).

Spektrum des Chlorides der (–)-Form in Nujol auf Natriumchloridscheiben, das sich von dem der in Kaliumbromid eingebetteten Substanz (Abb. 4) im gesamten Spektralbereich sehr deutlich unterscheidet. Es müssen hier ähnliche durch Feuchtigkeit bedingte Einflüsse angenommen werden, wie wir sie beim Carnitin gesehen hatten.

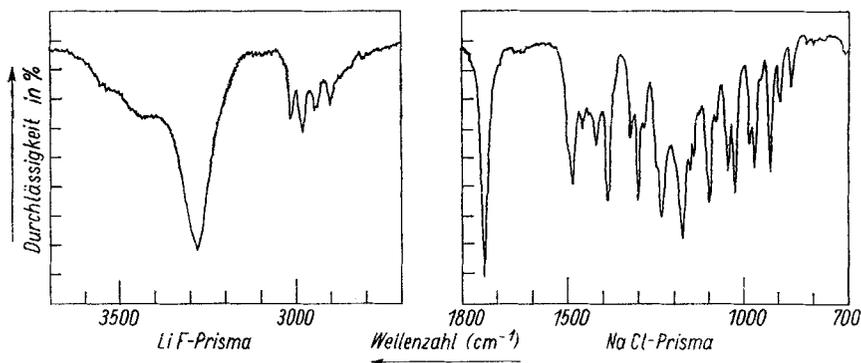
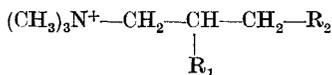


Abb. 4. (+)-Carnitinäthylester-chlorid, KBr-Preßling

Auch bei den Chloriden und Perchloraten der Carnitinnitrile und bei den acetylierten Carnitinnitril-perchloraten (Abb. 9) liefern die optisch aktiven und inaktiven Formen identische Spektren. Beim Carnitinnitril-chlorid fehlt die im KBr (Abb. 5) auftretende Bande von  $920\text{ cm}^{-1}$  im Nujolspektrum (Abb. 6). Bei den Tetrachloroauraten der Carnitinnitrile sind jedoch starke Unterschiede zwischen Razemat (Abb. 7) und Antipoden (Abb. 8) zu beobachten.

### Funktionelle Gruppen

Jeder der untersuchten Stoffe (I–IV) besitzt drei funktionelle Gruppen. Allen gemeinsam ist die quartäre Trimethylammoniumgruppe. Die durch die Schwingungen der funktionellen Gruppen hervorgerufenen Banden sind in den IR-Spektren deutlich zu erkennen.



	$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	
I	– $\text{OCOCH}_3$	– $\text{COOH}$	Acetylcarnitin
II	– $\text{OH}$	– $\text{COOC}_2\text{H}_5$	Carnitinäthylester
III	– $\text{OH}$	– $\text{CN}$	Carnitinnitril
IV	– $\text{OCOCH}_3$	– $\text{CN}$	Acetylcarnitinnitril

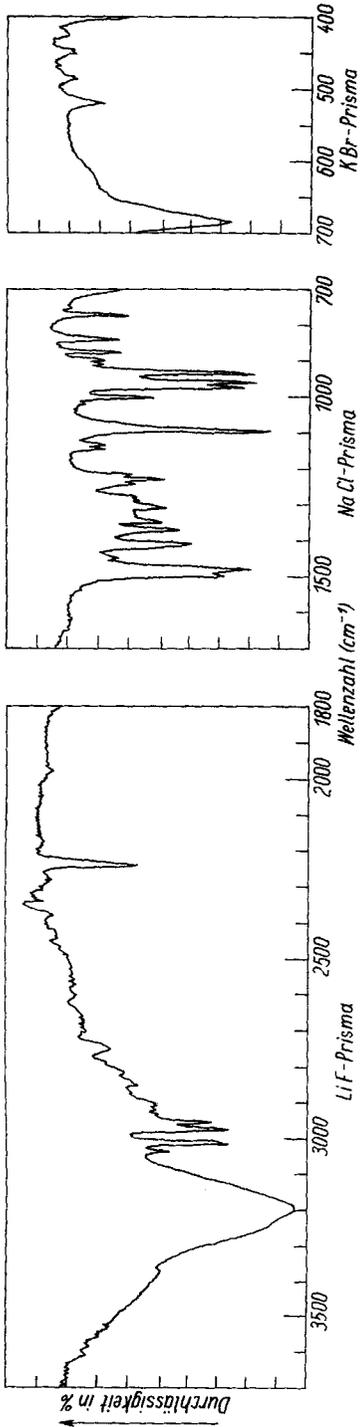


Abb. 5. Razemisches Carnitinnitrat-chlorid, KBr-Preßling

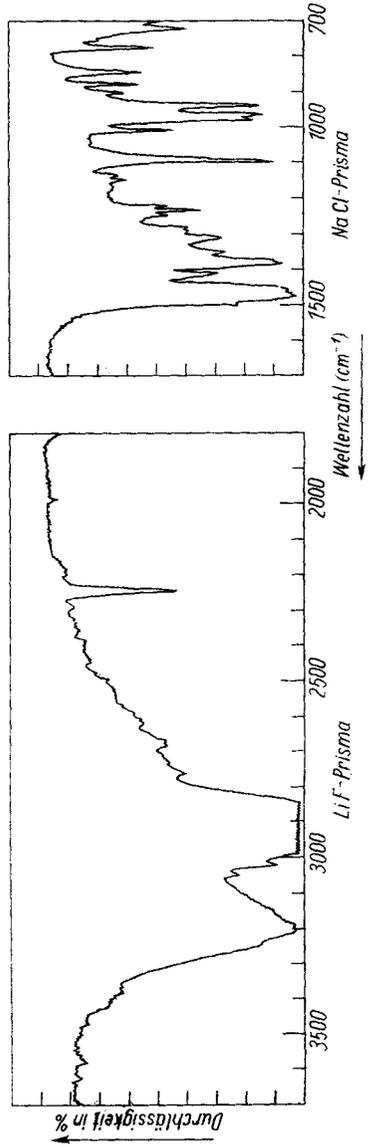


Abb. 6. (+)-Carnitinnitrat-chlorid, in Nujol auf NaCl-Scheiben

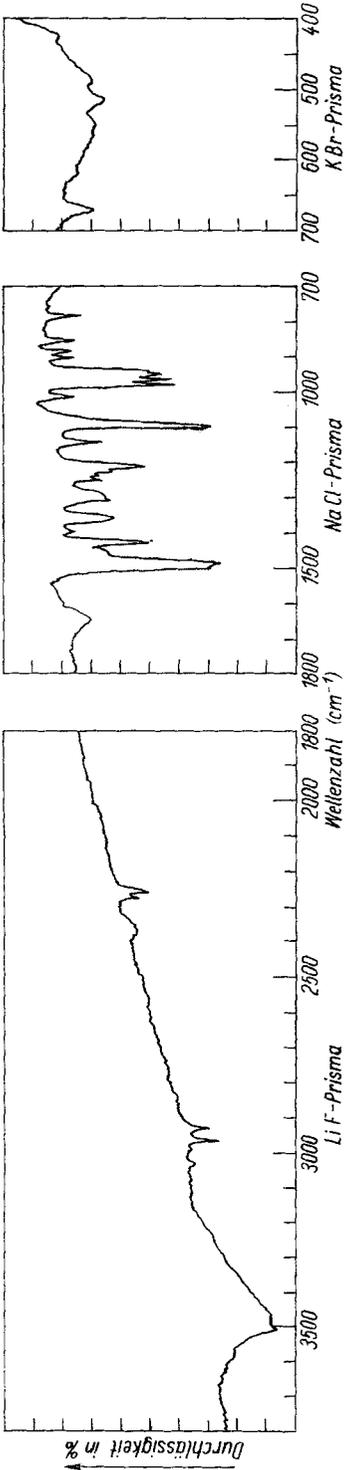


Abb. 7. (-)-Carnitinnitril-tetrachloroaurat, KBr-Preßling

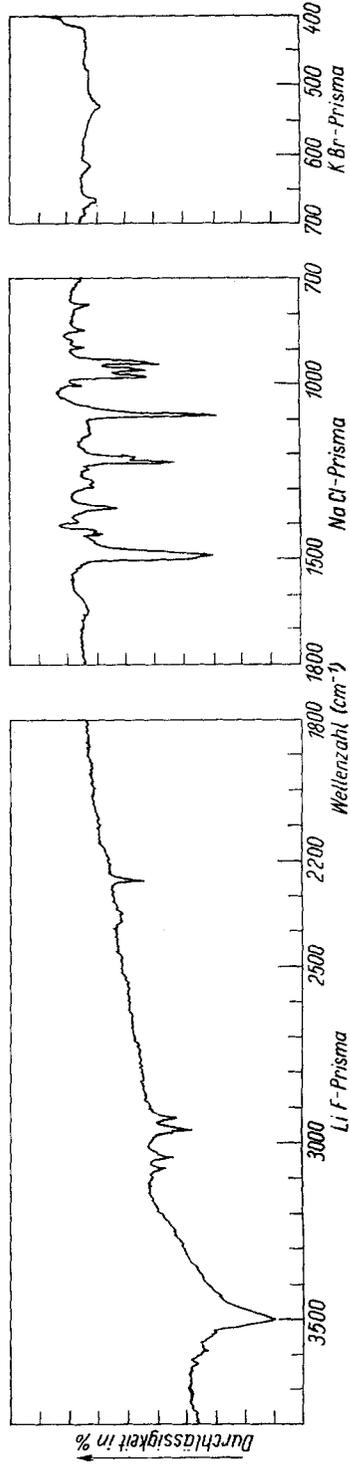


Abb. 8. Razemisches Carnitinnitril-tetrachloroaurat, KBr-Preßling

**a) Trimethylammoniumgruppe**

Wie bei unseren früheren Untersuchungen<sup>1)</sup><sup>16)</sup> ist in allen Spektren die  $\nu_{as}N^+C_3$ -Schwingung unter den Banden im Bereich von 960—980  $cm^{-1}$  zu erkennen.

Die  $\nu_sN^+C_3$ -Bande hat nur geringe Intensität, sie ist aber im Bereich von 760  $cm^{-1}$  bis 780  $cm^{-1}$  in jedem Spektrum zu finden. Im Bereich von 440  $cm^{-1}$  bis 460  $cm^{-1}$  wird regelmäßig eine schwache Bande angetroffen, die ebenfalls versuchsweise der  $\delta_sN^+C_3$ -Schwingung zugeordnet wird. Sie trat auch schon in den früher untersuchten Spektren des Carnitins<sup>1)</sup> im gleichen Bereiche auf.

**b) Carboxylgruppe**

Acetylcarnitin enthält als Hydrochlorid eine nicht dissoziierte Carboxylgruppe. Die breite, starke Absorption mit Einzelmaxima im Bereich von 2400—3200  $cm^{-1}$  weist darauf hin, daß im festen Zustande die durch Wasserstoffbrückenbindungen entstandene dimer Form vorliegt, wie sie für Carbonsäuren typisch ist und uns schon beim Glykokollbetainhydrochlorid<sup>16)</sup> und Carnitinhydrochlorid<sup>1)</sup> begegnet war.

Die  $\nu C=O$ -Bande im Spektrum des Acetylcarnitins ist sowohl bei der optisch aktiven wie auch bei der razemischen Form aufgespalten. Die Bande mit der niedrigen Frequenz wird der  $\nu C=O$ -Schwingung der undissoziierten Carboxylgruppe zugeordnet, die mit

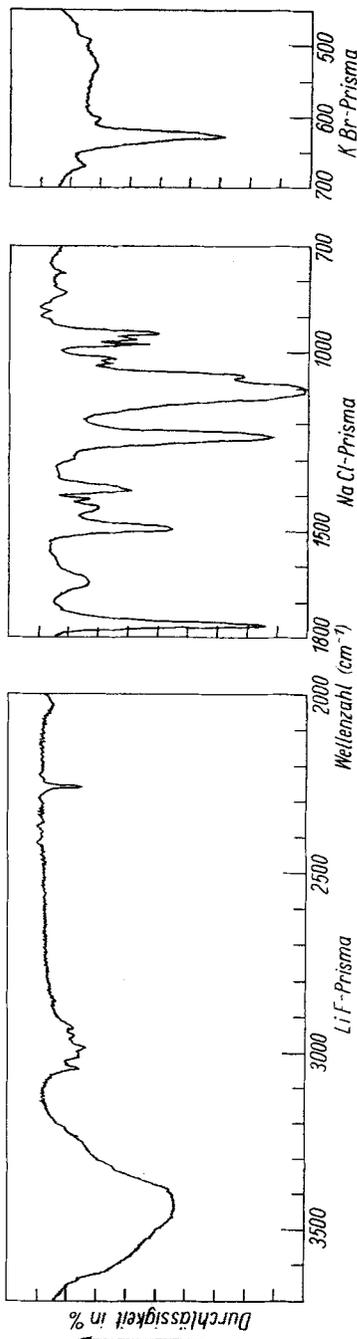


Abb. 9. (—) Acetylcarnitinitrilsperchlorat, KBr-Preßling, adsorbiertes Wasser vom Kaliumbromid bei 1650  $cm^{-1}$  und 3450  $cm^{-1}$

<sup>16)</sup> E. STEGER U. I. LORENZ, J. prakt. Chem. 13, 272 (1961).

Tabelle 1

Gemessene Infrarot-Absorptionen der Acetylcarnitine, Acetylcarnitin-nitrile und Carnitinäthylester in  $\text{cm}^{-1}$ 

Zuordnung	razem. Acetylcarnitin-hydrochlorid in KBr	(+) = (-)-Acet.-carnitin-hydrochlorid in KBr	(+) = (-) = razem. Carnitin-äthylesterchlorid in Nujol	(+) = (-) = razem. Acetyl-carnitinnitril- $\text{ClO}_4$ in KBr
$\delta_s \text{N}^+ \text{C}_3$	455 ss 468 m 480 ss  575 s/m 613 s/m 637 s/m			494 s 532 s, b 603 s 627 st $\text{ClO}_4$ 670 s
$\nu_s \text{N}^+ \text{C}_3$	682 st 770 ss  840 ss 850 ss  890 m 903 m 915 ssSch	766 s 827 m  885 m	857 s 877 s  902 ss 920 s/m	780 s 833 s  887 ss 912 ss
$\rho \text{CH}_2$		929 st 952 s	946 s 964 m 977 m	949 m 964 s 981 m
$\nu_{as} \text{N}^+ \text{C}_3$ <	{ 956 st 975 Sch ? 980 st 1014 s $\nu_{as} \text{COC}$	972 st  $\nu_{as} \text{COC}$ 1024 st	{ 964 m 977 m $\nu_{as} \text{COC}$ 1029 m	{ 1020 s $\nu_{as}$ 1032 s COC
$\rho \text{CH}_3$	1047 st 1073 m 1112 s  1140/50 s  1200 st	1057 st 1084 st  1134 m 1145 s 1185 s.st	1052 m/st 1100 m/st  1147 m 1190 m	{ 1065 s 1099/1115 s. st $\text{ClO}_4$
$\tau \text{CH}_2$ $\rho \text{CH}_3$	1250 st 1303 st	1213 m 1240 s.st 1290 m 1329 s 1342 ss 1371 Sch ?	1228 s/m 1275 m 1302 m 1327 s 1338 ss 1365 ssSch	1232 st 1300 ssSch

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Zuordnung	razem. Acetyl- carnitin-hydro- chlorid in KBr	(+) = (-)- Acet.-carnitin- hydrochlorid in KBr	(+) = (-) = razem. Carnitin- äthylester- chlorid in Nujol	(+) = (-) = razem. Acetyl- carnitin-nitril- ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> in KBr
$\delta_s \text{CH}_2$	1390 st	1386 st	1375 s	1379 Sch
$\delta_s \text{CH}_3$	1420 m/st	1406 m	1387 st	1388 m
		1426 st		1412 s
		1461 Sch		1430/40 s
$\delta_{as} \text{CH}_3$	1493 st	1476 Sch	1475 s.st	1495 m
		{ 1491 st 1499 Sch		
		1650 ss	1508 ss	1630/55 b, m/s $\delta \text{H}_2\text{O}$
$\nu \text{C} = \text{O} \dots \text{H}$	1720 s.st	1736 st		
$\nu \text{C} = \text{O}$	1748 s.st	1753 s.st	1737 st	$\nu \text{C} = \text{O}$ 1761 s.st
				2030 b, s
				2257 s/m $\nu \text{C} \equiv \text{N}$
$\nu_s \text{CH}_2$	2400 ... 3100	einige		2933 s
$\nu_s \text{CH}_3$	sehr breites,	schwache		2952 s
$\nu_{as} \text{CH}_2$	sehr starkes	Absorptionen		2988 s
$\nu_{as} \text{CH}_3$	Absorp- tionsgebiet	2980 s.st		3010 s
	mit mehreren	sehr b } dimere } COOH		3047 s/m
	Einzelmax.		3180 b, st $\nu \text{OH}$	
	3440 s/m, b	3440 m, b		3400 ... 3630 s/m sehr b abs. H <sub>2</sub> O
	$\nu_s, \nu_{as}^-$ CH <sub>2</sub> - und CH <sub>3</sub> sind durch die Banden der dimerisierten Carboxygruppe verdeckt		$\nu_s, \nu_{as}^-$ CH <sub>2</sub> und -CH <sub>3</sub> sind durch Nujolbanden verdeckt	

Tabelle 2  
Gemessene Infrarot-Absorptionen verschiedener Salze der Carnitinnitrile  
in  $\text{cm}^{-1}$  (KBr-Preßling)

Zuordnung	(+) = (-) = razem. Carnitin- nitril-chlorid	(+) = (-) = razem. Carnitin- nitril-perchlorat	razem. Carnitin- -nitriltetra- chloroaurat	(+) = (-)- Carnitin-nitril- tetrachloroaurat
$\delta_s \text{N}^+ \text{C}_3$	404 m	415 s		
	426/33 s	430 ss		425 s
	455 s	450 ss		445 s
	475 ss	475 ss		487 s
	492 s	500 ss		515/20 s
	526 m	525 s	535/38 s	
		628 s.st. ClO <sub>4</sub>	620 s	620 s
$\nu_s \text{N}^+ \text{C}_3$	635 ss	Sch ?		
	672 m	672 m	668 s	670 s/m
	689 st.			
	761 ss	760 ss		
	781 m	783 s/m	780 s	780 s/m
	847 m	849 s/m	852 s	850 s/m
	883 m	883 s	883 ss	883 s
905 ss	905 s	899 s	900 s	
$\rho \text{CH}_2$	915 ss			
	937 st	939 st	942 m/st	940 ss
$\nu_{as} \text{N}^+ \text{C}_3 <$	964 st	967 st	962 m	948 s
	976 st	979 st	979 m	962 m
$\rho \text{CH}_3$	1007 m	1010 s	1010 s	978 st
	1025 ss			1012 s/m
	1095 st	1095 s.st	1089 s.st	1094 s.st
		1122 s.st	1128 ss	
	1138 s			1139 m
	1148 s	1152 s.st	1145 ss	
		1152 s.st ClO <sub>4</sub>	1213 ss	1212 m
	1221 ss	1220 ss		
			1224 st	1225 ss
$\tau \text{CH}_2$	1233 m	1231 s		1237 ss
	1248 ss	1250 Sch	1247 ss	1248 s
		1285 Sch	1280 ss	
$\rho \text{CH}_3$	1290 ss	1292 s	1295 ss	1290 Sch
	1310 m	1314 s		1304 m

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Zuordnung	(+) = (-) = razem. Carnitin- nitril-chlorid	(+) = (-) = razem. Carnitin- nitril-perchlorat	razem. Carnitin- nitril-tetra- chloroaurat	(+) = (-)- Carnitin-nitril- tetrachloroaurat
$\rho\text{CH}_3$ u. od. $\omega\text{CH}_2$	1347 m 1370 m	1355 s 1368 s/m	1355 s/m 1375 ssSch	1356 m 1364 Sch
$\delta_s\text{CH}_2$	1409 m	1392 ss 1424 m	1395 ss 1419 ss 1429 s	1395 s 1422 m/st
$\delta_s\text{CH}_3 <$	1449 s		1445/60 ssSch	1455 Sch
$\delta_{as}\text{CH}_3$	{ 1480 st 1495 s 1542 Sch	{ 1486 st 1500 s 1550 ss 1565 ss	{ 1489 st 1495 Sch	{ 1485 st 1495 Sch
	1640 ss, b 1988 ss	1643 ss, b	1650 s, b	1650 s, b
	2180/90 ss, b	2020 s, b 2198 ss		
	2244 m/st $\nu\text{C} \equiv \text{N}$	2245 m $\nu\text{C} \equiv \text{N}$	2257 s $\nu\text{C} \equiv \text{N}$	{ 2258 s 2275 s $\nu\text{C} \equiv \text{N}$
	bis 2900 mehrere s und ss Absorpt. 2909 ss 2917 ss	bis 2900 mehrere s und ss Absorpt.		
	2930 ss	2924 s	2928 s	2930 s
		2945 Sch		
$\nu_s\text{CH}_2$	2966 m	2960 m	2960 s	2963 s
$\nu_s\text{CH}_3$	2985 m	2982 m/st	2970 Sch	2990 ss
$\nu_{as}\text{CH}_2$	3025 m	3022 m/st	3025 ssSch ?	
$\nu_{as}\text{CH}_3$	3050 s	3048 s	3040 s. 3072 ss	3035 s 3073 ss
	3200 s.st $\nu\text{OH}$			
	3250 Sch	3265 s.st $\nu\text{OH}$		
	3380 Sch			
			3500 st $\nu\text{OH}$	{ 3470 } b, st 3510 } $\nu\text{OH}$
			3589 ss 3627 ss	

der höheren Frequenz hingegen entspricht der  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Schwingung der Acetylgruppe.

Außerdem müßte die undissoziierte Carboxylgruppe noch drei den  $\delta\text{OH}$ -Schwingungen entsprechende Banden zum Spektrum beitragen, die im Bereich von  $900\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ , von  $1250\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1420\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten sind<sup>17-20</sup>). Diese Banden müßten im Spektrum des Esters fehlen. In keinem der Erwartungsbereiche lassen sich jedoch mit Sicherheit Banden auffinden, die diesen Schwingungen zugeordnet werden könnten.

### e) Estergruppe

Da Carnitin gleichzeitig eine Carboxylgruppe und eine Hydroxygruppe enthält, vermag es sowohl mit Säuren wie mit Alkoholen Ester zu bilden. Der sehr charakteristischen  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Schwingung wurde im Acetylcarnitin wie bereits erwähnt die Bande bei  $1753\text{ cm}^{-1}$  ((+)- = (---)-Form) bzw. bei  $1748\text{ cm}^{-1}$  (Razemat) zugeordnet. Im Spektrum des Acetylcarnitinnitrilperchlorats ist die  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande auffällig nach höheren Frequenzen hin verschoben ( $1761\text{ cm}^{-1}$ ), während sie beim Carnitinäthylester im üblichen Erwartungsbereich bei  $\sim 1737\text{ cm}^{-1}$  liegt.

Von den drei Gerüstschwingungen der COC-Gruppierung wird die  $\nu_{\text{as}}\text{COC}$ -Schwingung beim Acetylcarnitin und Carnitinäthylester an Hand der starken Bande bei  $\sim 1020 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  identifiziert; diese Bande fehlt in den Spektren der Carnitine.

Weniger deutlich ist der Unterschied zwischen den Spektren des Carnitinnitrils und Acetylcarnitinnitrils in diesem Bereich. Da beim Carnitinnitril die im Spektrum des Acetylcarnitinnitrils vorhandene Bande bei  $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$  fehlt, wird diese der  $\nu_{\text{as}}\text{COC}$ -Schwingung zugeordnet. Allerdings stellt sie sich nur als schwache Absorption dar.

### d) Nitrilgruppe

Sehr deutlich hebt sich aus den Spektren der Carnitinnitrile sowie der Acetylcarnitinnitrile eine der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung entsprechende Bande mittlerer Intensität heraus. Sie liegt im üblichen Bereich der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung gesättigter Alkylnitrile von  $2240\text{--}2260\text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität der Bande ist nicht wie bei diesen stark, sondern sie ist wegen der Anwesenheit einer sauerstoffhaltigen Gruppe in beiden Molekülen etwas abge-

<sup>17)</sup> M. S. C. FLETT, J. chem. Soc. (London) 962, 1951.

<sup>18)</sup> M. M. DAVIES u. G. B. B. M. SUTHERLAND, J. chem. Phys. 6, 755 (1938).

<sup>19)</sup> D. HADŽI u. N. SHEPPARD, Proc. Roy. Soc. A 216, 247 (1953).

<sup>20)</sup> O. D. SCHREVE, M. R. HEETHER, H. B. KNIGHT u. D. SWERN, Anal. chem. 22, 1498 (1950).

schwächt<sup>21)</sup>. Trotzdem ist sie sehr charakteristisch und als mittelstarke Absorption sehr gut auffindbar. Beim optisch inaktiven Carnitinnitril-tetrachloroaurat ist sie verdoppelt.

### e) CH-Schwingungen

Die durch die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der Methyl- und Methylengruppe hervorgerufenen Banden waren in den Carnitinspektren nicht zu erkennen, weil sie durch Banden der dimerisierten Carboxylgruppe im Bereich von 2500—3000  $\text{cm}^{-1}$  oder durch assoziierte Hydroxygruppen überlagert werden. Sie stellen sich jedoch in den Spektren des Carnitinnitrils, des acetylierten Carnitinnitrils sowie des Carnitinäthylesters, aber natürlich nicht im Spektrum des Acetylcarnitin-hydrochlorids dar.

Die in allen Spektren vorhandene starke Bande bei 1484—1492  $\text{cm}^{-1}$  wird der  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Schwingung zugeordnet<sup>22) 23) 16)</sup>. Beim Nitril, Ester und den optisch aktiven Acetylcarnitinen ist die Bande aufgespalten oder es ist ihr noch eine Schulter aufgesetzt, bei den acetylierten Carnitinnitrilen und beim razemischen Acetylcarnitin erscheint sie einfach. Wie in den Carnitinspektren erscheint die Bande mit der niedrigen Frequenz als starke Bande, die mit der höheren Frequenz dagegen nur als Schulter.

### f) Perchlorate

Bei den Perchloraten werden erwartungsgemäß die durch das  $\text{ClO}_4^-$ -Ion hervorgerufenen Banden bei 626  $\text{cm}^{-1}$  und 1110  $\text{cm}^{-1}$  angetroffen.

### Allgemeines

Die Acetylcarnitine sind im festen Zustand wie die Carnitine und das Glykokollbetain dimerisiert, wenn sie als Kationen vorliegen. Razemisches Acetylcarnitin bildet im festen Zustande wie optisch inaktives Carnitin ein echtes Razemat. Die Acetylgruppe hat anscheinend auf die Grundstruktur des Carnitins wenig Einfluß, was in Hinsicht auf den biologischen Einsatz des Paares Carnitin  $\rightleftharpoons$  Acetylcarnitin Interesse gewinnen könnte. Razemischer Carnitinäthylester und razemisches Acetylcarnitinnitril liefern hingegen die gleichen IR-Spektren wie ihre Antipoden, für sie wird daher Konglomeratbildung angenommen. Von den untersuchten Carnitinnitrilsalzen un-

<sup>21)</sup> L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution übers. von W. BRÜGEL, Darmstadt 1955.

<sup>22)</sup> J. BELLANATO u. J. R. BARCELO' MATUTANO, An. Real. Soc. espan. Fisica Quim. (Madrid) **52 B**, 469 (1956).

<sup>23)</sup> C. C. WATSON, Spectrochim. Acta **16**, 1322 (1960).

terscheiden sich nur die Goldsalze der razemischen Form einerseits und der (+)- bzw. (—)-Form andererseits.

Früher beim Glykokollbetain und Carnitin vorgenommene Zuordnungen der Absorptionen zu den Schwingungen der charakteristischen Molekülgruppen finden wir bei den Derivaten des Carnitins bestätigt.

Leipzig, Physiologisch-chemisches Institut der Karl-Marx-Universität  
und

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie  
der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1963.