

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 könnten¹⁾. 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 Reizstoffe²⁾. Sie hemmen die Acetylcholinesterase abhängig von der optischen Form³⁾ und kommen als physiologische Bestandteile im Großhirn vor⁴⁾. Der Äthylester entsteht auch beim Abbau des (-)-Carnitins durch Mikroorganismen⁵⁾. Von den Acetylcarnitinen ist das physiologische Acetylderivat⁶⁾ am Warmblüterherz⁷⁾ und am Froschherz⁷⁾ studiert worden.

¹⁾ I. LORENZ, E. STEGER u. E. STRACK, vorangehende Arbeit.

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

³⁾ E. STRACK, W.-D. THOMITZKE u. I. LORENZ, in Vorbereitung.

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

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

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

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

Kürzlich wurde es als Acetyldonator für den Zitronensäurezyklus beschrieben⁸⁾. Befunde ähnlicher Art, die wir früher an der Rattenleber sahen⁹⁾, 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 Mitarbeitern¹⁰⁻¹³⁾ 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 REINWEIN¹⁴⁾ und nach der Einbettungsmethode in Nujol zwischen Natriumchloridscheiben¹⁴⁾.

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-

⁸⁾ J. BREMER, J. Biol. Chem. **237**, 2228 (1962).

⁹⁾ E. STRACK u. W. ROTZSCH, im Druck.

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

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

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

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

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

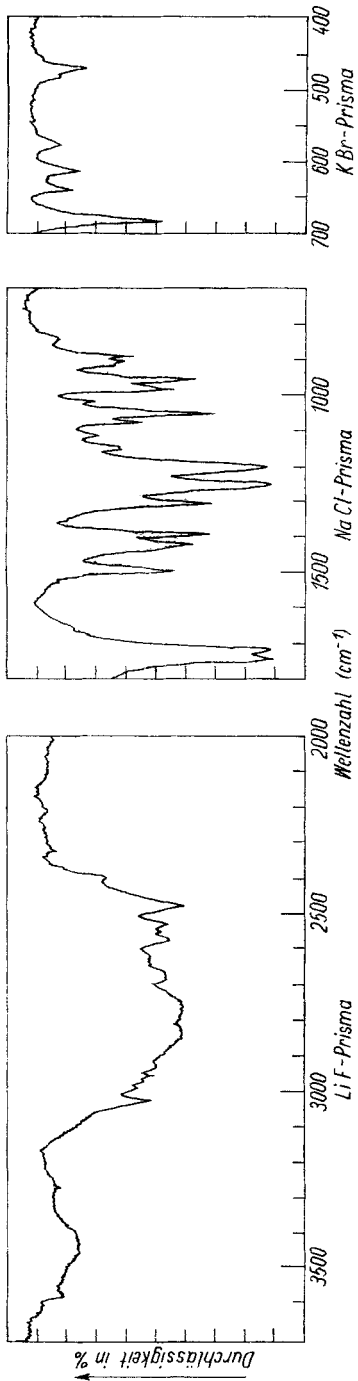


Abb. 1. Razemisches Acetylcarnitin-hydrochlorid, KBr-Preßling

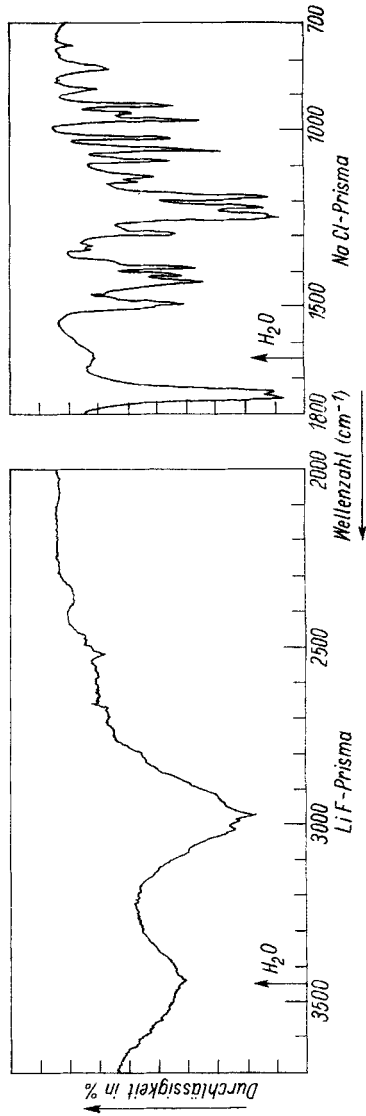


Abb. 2. (+)-Acetylcarnitin-hydrochlorid, KBr-Preßling

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 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 entsteht¹⁵⁾. 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.

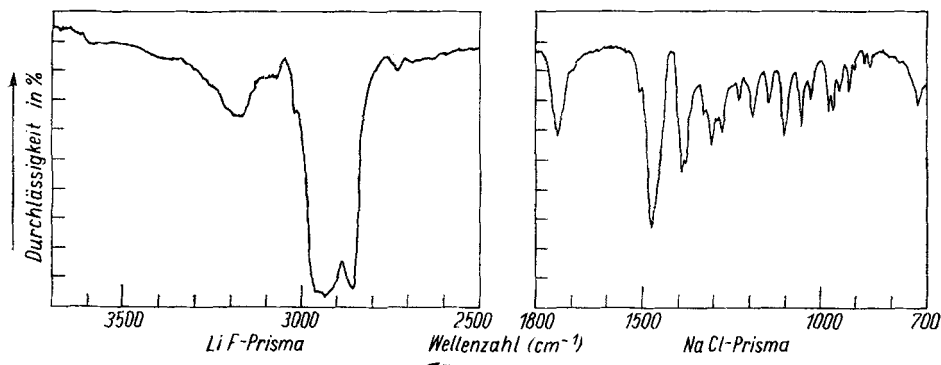


Abb. 3. (–)-Carnitinäthylester-chlorid, in Nujol eingebettet auf NaCl-Scheiben

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

¹⁵⁾ 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.

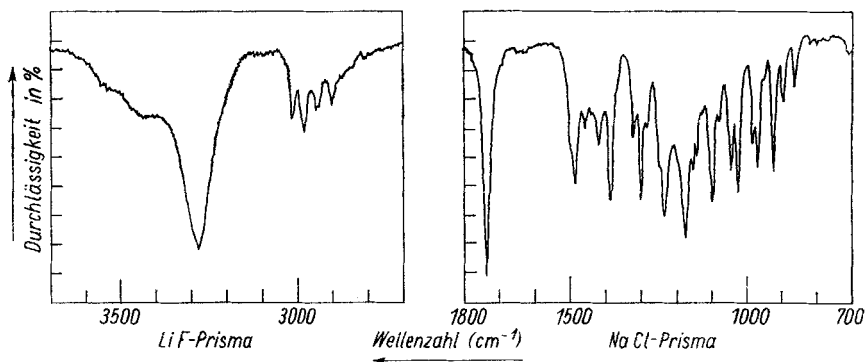
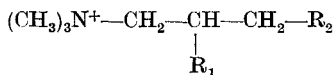


Abb. 4. (+)-Carnitinäthylester-chlorid, KBr-Preßling

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 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.



| | R_1 | R_2 | |
|-----|--------------------|-----------------------------|----------------------|
| I | — OCOCH_3 | — COOH | Acetylcarnitin |
| II | — OH | — COOC_2H_5 | Carnitinäthylester |
| III | — OH | — CN | Carnitinnitril |
| IV | — OCOCH_3 | — CN | Acetylcarnitinnitril |

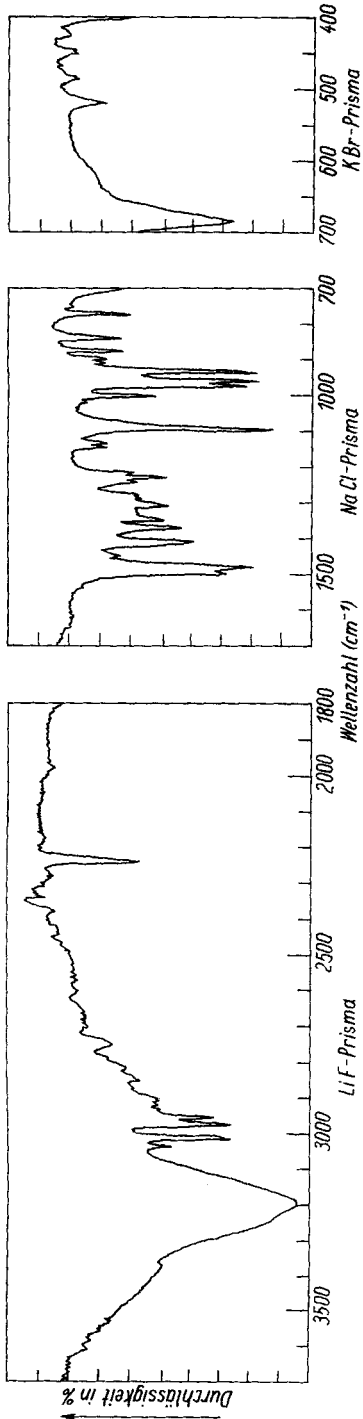


Abb. 5. Razemisches Carnitinnitrat-chlorid, KBr-Preßling

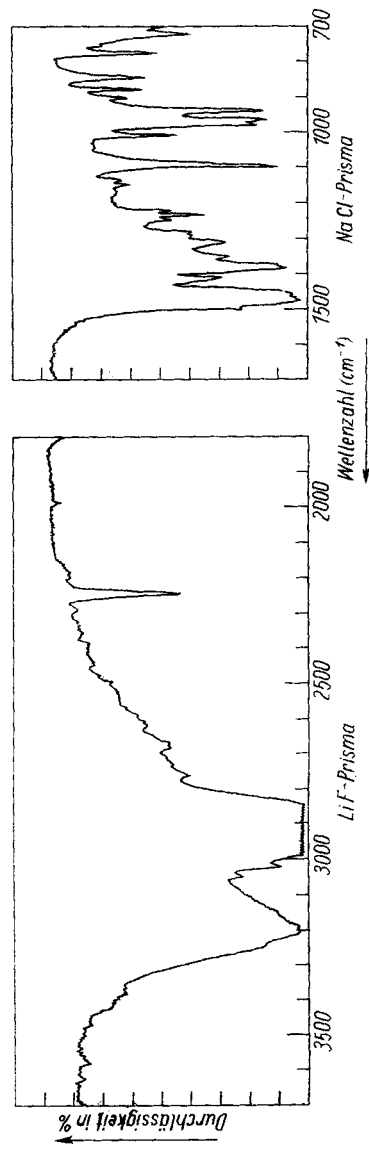


Abb. 6. (+)-Carnitinnitrat-chlorid, in Nujol auf NaCl-Scheiben

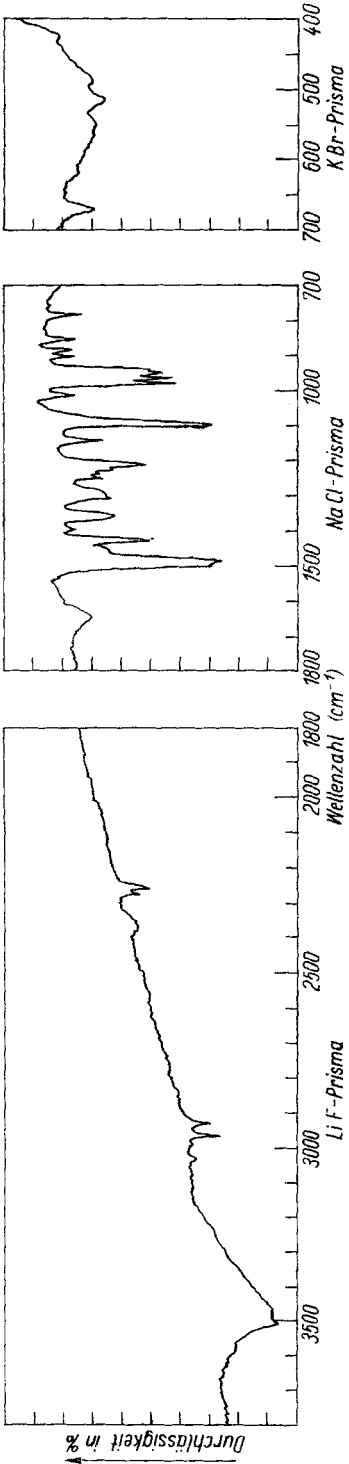


Abb. 7. (-)-Carnitinnitril-tetrachloroaurat, KBr-Preßling

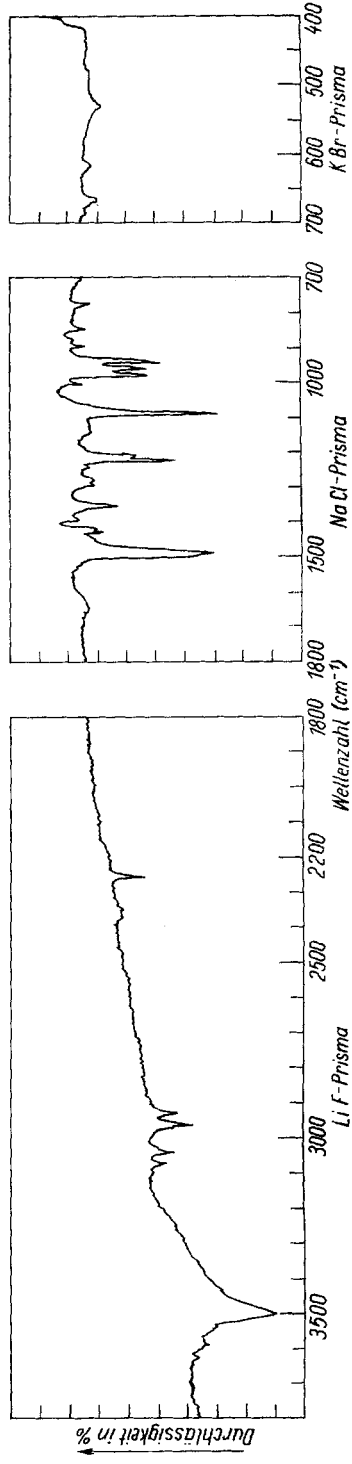


Abb. 8. Razemisches Carnitinnitril-tetrachloroaurat, KBr-Preßling

a) Trimethylammoniumgruppe

Wie bei unseren früheren Untersuchungen¹⁾¹⁶⁾ 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 Carnitins¹⁾ 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 Glykokollbetainhydrochlorid¹⁶⁾ und Carnitinhydrochlorid¹⁾ 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

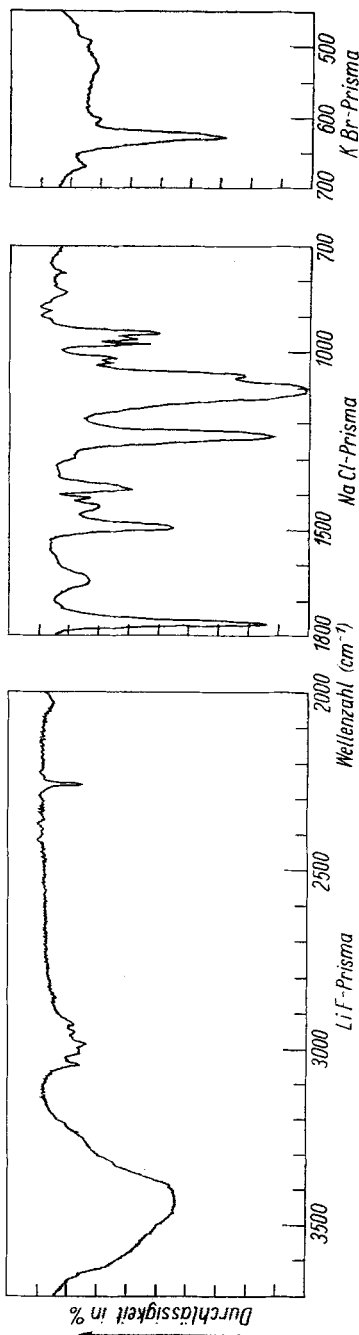


Abb. 9. (—) Acetylcarnitinitrilsperchlorat, KBr-Preßling, adsorbiertes Wasser vom Kaliumbromid bei 1650 cm^{-1} und 3450 cm^{-1}

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

Tabelle 1

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

| Zuordnung | razem. Acetylcarnitin-hydrochlorid in KBr | (+) = (-)-Acet.-carnitin-hydrochlorid in KBr | (+) = (-) = razem. Carnitin-äthylesterchlorid in Nujol | (+) = (-) = razem. Acetyl-carnitinnitril- 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 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 |
| ρCH_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 ν_{as} 1032 s COC |
| ρCH_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 ClO_4 |
| τCH_2 ρCH_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 ₄ ⁻ in KBr |
|--|---|---|---|---|
| $\delta_s \text{CH}_2$ | 1390 st | 1386 st 1406 m | 1375 s 1387 st | 1379 Sch 1388 m |
| $\delta_s \text{CH}_3$ | 1420 m/st | 1426 st 1461 Sch 1476 Sch | | 1412 s 1430/40 s |
| $\delta_{as} \text{CH}_3$ | 1493 st | { 1491 st 1499 Sch | 1475 s.st | 1495 m |
| | | 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 schwache Absorptionen | | 2933 s 2952 s 2988 s 3010 s 3047 s/m |
| $\nu_s \text{CH}_3$ | sehr breites, sehr starkes Absorp- tionsgebiet | 2980 s.st sehr b } dimere } COOH | | |
| $\nu_{as} \text{CH}_2$ | mit mehreren | | | |
| $\nu_{as} \text{CH}_3$ | Einzelmax. 3440 s/m, b | 3440 m, b | 3180 b, st νOH | 3400 ... 3630 s/m sehr b abs. H_2O |
| | ν_s, ν_{as}^- CH_2^- und CH_3 sind durch die Banden der dimerisierten Carboxygruppe verdeckt | | ν_s, ν_{as}^- CH_2 und $-\text{CH}_3$ sind durch Nujolbanden verdeckt | |

Tabelle 2
Gemessene Infrarot-Absorptionen verschiedener Salze der Carnitinnitrile
in 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 ₄ | 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 | |
| ρCH_2 | 915 ss | | | |
| $\nu_{as} \text{N}^+ \text{C}_3 <$ | 937 st | 939 st | 942 m/st | 940 ss |
| | | | | 948 s |
| ρCH_3 | { 964 st | { 967 st | { 962 m | { 962 m |
| | { 976 st | { 979 st | { 979 m | { 978 st |
| | 1007 m | 1010 s | 1010 s | 1012 s/m |
| | 1025 ss | | | |
| | 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 ₄ | 1213 ss | 1212 m |
| | 1221 ss | 1220 ss | | |
| | | | 1224 st | 1225 ss |
| | 1233 m | 1231 s | | 1237 ss |
| τCH_2 | 1248 ss | 1250 Sch | 1247 ss | 1248 s |
| | | 1285 Sch | 1280 ss | |
| ρCH_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 |
|---|---|--|--|---|
| ρCH_3 u. od. ωCH_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 νOH | | | |
| | 3250 Sch | 3265 s.st νOH | | |
| | 3380 Sch | | | |
| | | | 3500 st νOH | { 3470 } b, st 3510 } νOH |
| | | | 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 δOH -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 cm^{-1} zu erwarten sind¹⁷⁻²⁰). 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 cm^{-1} ((+)- = (---)-Form) bzw. bei 1748 cm^{-1} (Razemat) zugeordnet. Im Spektrum des Acetylcarnitinnitrilperchlorats ist die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande auffällig nach höheren Frequenzen hin verschoben (1761 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-

¹⁷⁾ M. S. C. FLETT, J. chem. Soc. (London) 962, 1951.

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

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

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

schwächt²¹⁾. Trotzdem ist sie sehr charakteristisch und als mittelstarke Absorption sehr gut auffindbar. Beim optisch inaktiven Carnitinnitril-tetrachloraurat 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 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 cm^{-1} wird der $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Schwingung zugeordnet²²⁾ ²³⁾¹⁶⁾. 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 ClO_4^- -Ion hervorgerufenen Banden bei 626 cm^{-1} und 1110 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-

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

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

²³⁾ 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.