

Über Betaïnbildung und sterische Hinderung

von

Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Die Theorie der sterischen Hinderung bildet sehr oft eine willkommene Erklärung auffallender, bei chemischen Reaktionen beobachteter Erscheinungen; die einschlägige Literatur ist recht umfangreich, dürfte aber voraussichtlich bei genügender Berücksichtigung der chemischen Einflüsse der einzelnen Atomgruppen auf das Zustandekommen derartiger Reaktionen einige Abänderung erfahren. Im Vorjahre hat Michael¹ zeigen können, daß der Raumerfüllung der Substituenten bei der Veresterung organischer Carbonsäuren nicht jene Bedeutung zukommt, welche ihr von V. Meyer² gegeben wurde, daß vielmehr der Einfluß der Substituenten durch deren chemische Natur bedingt ist, die je nach Stellung derselben zur Carboxylgruppe verschiedenlich zum Ausdruck kommt.

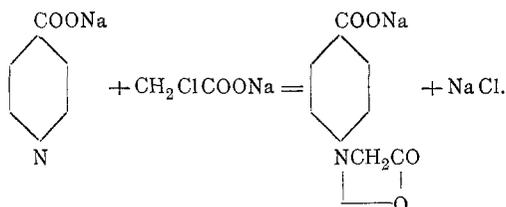
In einer früheren Arbeit »Über einige neue Betaïne der Pyridinreihe« konnte gezeigt werden,³ daß Oxypyridincarbon-säuren in neutraler wässriger Lösung mit Chloressigsäure ganz allgemein unter Betaïnbildung reagieren. Ich habe kürzlich die Untersuchungen über Betaïnbildung wieder aufgenommen, um den Einfluß von Substituenten auf das Zustandekommen dieser Reaktion im Sinne der oben bezeichneten Richtung zu studieren. Es zeigte sich zunächst, daß auch Pyridincarbon-säuren in

¹ Berl. Ber., 42, 310, 317, 3157 (1909).

² V. Meyer und seine Schüler, Berl. Ber., 27, 510, 580, 1580, 31461 (1894); 28, 182, 1254, 1798 (1895); 29, 831 (1896).

³ Monatshefte für Chemie, 29, 471 (1908).

neutraler wässriger Lösung mit Chloressigsäure unter Betaïnbildung reagieren.



Isonicotinsäure, Nicotinsäure und Cinchomeronsäure wurden hierbei nahezu vollständig in die Betaïne verwandelt, während Picolinsäure und Chinolinsäure unvollständig reagierten, Dipicolinsäure aber völlig unverändert blieb.

Ähnliche Beobachtungen hat H. Meyer¹ bei seinen Untersuchungen »Über Esterbildung und Betaïne« gemacht. Er fand, daß alle Pyridincarbonsäuren, mit Ausnahme der α, α' -substituierten Säuren, mit Jodmethyl in sodaalkalischer Lösung unter Bildung von Methylbetaïnen reagieren und deutete diese Erscheinung mit Hilfe der Theorie der sterischen Hinderung.

Des weiteren wurde von mir das Verhalten einiger Pyridinbasen beim Erhitzen mit Chloressigsäure untersucht und gefunden, daß α -Picolin hierbei in das Betaïn übergeführt wird, während α, α' -Dimethylpyridin und Chinaldin eine Betaïnbildung nicht zu erkennen gaben, sondern auf Kosten der Chloressigsäure in ihre Chlorhydrate verwandelt wurden. Nach dieser von Liebreich² herrührenden Methode hat v. Gerichten³ das Betaïn des Pyridins und Chinolins, Pictet⁴ das Betaïn des β -Lutidins und Krüger⁵ das β -Picolinbetaïn dargestellt.

Das Ergebnis meiner Versuche bei den Pyridincarbonsäuren läßt sich, wie dies H. Meyer in seinem Falle getan hat, durch sterische Hinderung erklären, doch darf man andererseits nicht übersehen, daß die Carboxylgruppe zufolge ihrer Nach-

¹ Berl. Ber., 36, 616 (1903); Monatshefte für Chemie, 24, 199 (1903); 25, 1196 (1905).

² Berl. Ber., 2, 12 (1869).

³ Berl. Ber. 15, 1251 (1882).

⁴ Compt. rend., 95, 300 (1882).

⁵ Journ. für prakt. Chemie, 43, 364 (1891).

barstellung zum Stickstoff einen negativierenden Einfluß auf denselben ausüben wird und damit seine Fähigkeit, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, beeinträchtigt. Eine so starke Häufung von Sauerstoffatomen in der Nähe des Stickstoffes wie bei der Dipicolinsäure wird selbst in neutraler Lösung chemisch zum Ausdruck kommen müssen.

Hiermit vereinbart sich die von Goldschmiedt und Hönigschmid¹ gemachte Beobachtung, daß Alkylbetaïne, welche in α -Stellung Carboxyl oder Carbonylgruppen enthalten, schon beim Digerieren mit siedender Jodwasserstoffsäure Alkyl abzuspalten vermögen, denn auch hier wirkt die Nachbarstellung der negativen Gruppe schwächend auf die Haftenergie des Stickstoffes.

Während nun das Ausbleiben der Betaïnbildung bei Dipicolinsäure zwanglos durch den chemischen Einfluß der Carboxylgruppe erklärt werden könnte, reicht diese Erklärung bei der Erscheinung, die wir beim Chinaldin und $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin beobachtet haben, nicht aus. Durch Methylgruppen in α -Stellung dürfte wohl der basische Charakter des Stickstoffes nicht in dem Maße beeinflußt werden, daß er zur Addition von Chloressigsäure unfähig würde. Angesichts dieser Tatsachen läßt sich die Ansicht vertreten, daß hier vorwiegend sterische Einflüsse die Reaktion verzögern, beziehungsweise ganz aufheben.

Isonicotinsäurebetaïn. Gleiche Gewichtsmengen Isonicotinsäure und Chloressigsäure wurden in schwach natronalkalischer wässriger Lösung 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten blieb die Lösung unverändert; auf Zusatz von Salzsäure schied sich das Betaïn in farblosen krystallwasserfreien Nadeln ab, welche aus Wasser umkrystallisiert, bei 262° unter Zersetzung schmolzen. Aus 2 g Isonicotinsäure wurden 2·4 g Isonicotinsäurebetaïn erhalten.

0·1715 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 9·5 cm³ $\frac{1}{10}$ normale Lauge.

Berechnet: 9·5 cm³ $\frac{1}{10}$ normale Lauge.

0·1996 g Substanz gaben 13·2 cm³ Stickstoff bei 18° und 745 mm Druck.

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 707 (1903).

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_7O_4N$ |
|---------|----------|-------------------------------|
| N | 7·60 | 7·73 |

Nicotinsäurebetaïn. Ganz glatt reagierte auch Nicotinsäure unter Einhaltung obiger Versuchsbedingungen mit Chlor-essigsäure; 2 g Säure gaben hierbei 2·35 g Betaïn.

Um die Menge unverändert gebliebener Nicotinsäure zu bestimmen, wurde die Lösung nach Abscheidung des Betaïns durch Sättigen mit gasförmiger Salzsäure von Chlornatrium befreit und dann zur Trockene gebracht. Aus dem Rückstand konnten nach Neutralisation mit Ammoniak durch Fällen mit Kupferacetat 0·05 g nicotinsaures Kupfer gewonnen werden.

Das Betaïn krystallisiert aus konzentrierter wässriger Lösung in monoklinen Prismen, aus verdünnteren Lösungen erhält man oktaederförmige Krystalle.

Beide Formen sind krystallwasserfrei. Schmelzpunkt 190° unter Zersetzung.

0·1685 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 9·3 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Lauge.

Berechnet: 9·3 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Lauge.

0·2560 g Substanz gaben 16·8 cm^3 Stickstoff bei 16° und 749 mm Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_7O_4N$ |
|---------|----------|-------------------------------|
| N | 7·53 | 7·73 |

Picolinsäurebetaïn. Aus dem Reaktionsprodukt von picolinsaurem Natrium und Chloressigsäure läßt sich das Betaïn durch Salzsäure zufolge seiner leichten Löslichkeit in Wasser nicht zur Abscheidung bringen, auch Konzentration der Lösung führt nicht zum Ziele, hingegen läßt sich das Chlorhydrat des Betaïns leicht in reinem Zustand gewinnen, wenn die Lösung durch Salzsäure von Chlornatrium befreit, auf dem Wasserbade konzentriert wird, das Chlorhydrat kommt hierbei in langen Prismen zur Abscheidung, die bei 181° schmelzen. Aus der wässrigen Lösung des reinen Chlorhydrates gewinnt man das freie Betaïn durch Zusatz der zur Neutralisation der Salzsäure

erforderlichen Menge Ammoniak, es krystallisiert in wasserfreien, kurzen zugespitzten Prismen und schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 165° . Die Löslichkeit der drei beschriebenen neuen Betaïne in Wasser ist annähernd proportional der Löslichkeit ihrer Muttersubstanzen.

0·1510 g Chlorhydrat verbrauchten, nach vorhergehender Neutralisation mit Soda, $6\cdot9\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normale Silberlösung. Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$: $6\cdot9\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normale Silberlösung.

0·2076 g Picolinsäurebetaïn verbrauchten zur Neutralisation $11\cdot4\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normale Lauge. Berechnet: $11\cdot4\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normale Lauge.

0·1805 g Betaïn gaben $12\cdot7\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 21° und 746 mm Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ |
|---------|----------|---|
| N | 7·80 | 7·73 |

Zur quantitativen Bestimmung der bei der Betaïnbildung unverändert gebliebenen Picolinsäure wurde die vom Chlorhydrat des Betaïns abgeschiedene Mutterlauge in gleicher Weise wie beim Nicotinsäurebetaïn durch Kupferacetat gefällt.

Aus 2 g Picolinsäure, welche zur Synthese verwendet wurden, konnten 0·75 g des charakteristischen Kupfersalzes der Picolinsäure zurückgewonnen werden, entsprechend 0·6 g Picolinsäure oder $30\frac{0}{10}$ der angewandten Substanz.

Cinchomeronsäurebetaïn. In analoger Weise wie bei den Monocarbonsäuren wurde die Betaïnbildung auch bei den Pyridindicarbonsäuren bewerkstelligt. Nach dreistündigem Kochen der neutralen Lösung von Cinchomeronsäure und Chloressigsäure scheidet sich das Betaïn beim Ansäuern mit Salzsäure in nahezu theoretischer Ausbeute ab. 2 g Cinchomeronsäure gaben 2·4 g Cinchomeronsäurebetaïn. Aus heißem Wasser krystallisiert das Betaïn in schwach gelb gefärbten rhombenförmigen Tafeln ohne Krystallwasser, durch Auflösen in konzentrierter Salzsäure und hydrolytische Spaltung des gebildeten Chlorhydrates gelingt es, farblose Krystalle zu erhalten. Schmelzpunkt bei zirka 180° unter Zersetzung.

0·1351 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation $12\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normale Lauge. Berechnet: $12\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normale Lauge.

0·1635 g Substanz gaben $9\cdot4\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 18° und 743 mm Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_7O_6N$ |
|---------|----------|-------------------------------|
| N | 6·41 | 6·22 |

Chinolinsäurebetaïn. Die Abscheidung dieses Betaïns aus dem Einwirkungsprodukt von Chloressigsäure auf Chinolinsäure begegnete anfangs einigen Schwierigkeiten, da Chinolinsäurebetaïn in Wasser sehr leicht löslich ist und andererseits, wie die Erfahrung lehrte, leicht unter Kohlensäureverlust in Nicotinsäurebetaïn übergeht. Die Lösung wurde zunächst durch Sättigen mit Salzsäure von Chlornatrium befreit und auf dem Wasserbade eingedampft; gegen Ende der Operation trat ziemlich lebhaftes Aufschäumen (eine Folge der Kohlensäureabspaltung) der Masse ein. Aus dem Rückstande wurde durch Aufnehmen mit Wasser ein Teil unveränderter Chinolinsäure zurückgewonnen, bei mehreren Versuchen im Durchschnitt 30% vom Ausgangsmaterial.

Aus der Mutterlauge fiel auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak ein Körper aus, der bei 190° unter Zersetzung schmolz und in allen seinen Eigenschaften identisch war mit dem aus Nicotinsäure gewonnenen Betaïn.

0·1985 g des Körpers verbrauchten zur Neutralisation 11 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Lauge.
Berechnet für Nicotinsäurebetaïn: 11 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Lauge.

Da unter den gewählten Versuchsbedingungen Nicotinsäure aus Chinolinsäure nicht entstanden sein konnte, mußte der Bildung von Nicotinsäurebetaïn die Anlagerung von Chloressigsäure an Chinolinsäure vorangegangen sein.

Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es denn auch, das Chlorhydrat des Chinolinsäurebetaïns durch andauerndes Einleiten von Chlorwasserstoff in die eisgekühlte Lösung, unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen, zur Abscheidung zu bringen. Das Chlorhydrat löst sich überaus leicht in Wasser, aus der Lösung scheidet sich in kürzester Zeit infolge hydrolytischer Spaltung das freie Betaïn in Form farbloser, spitzer, krystallwasserhaltiger Prismen aus.

Bei längerem Erhitzen auf 100° entweicht nebst Krystallwasser auch Kohlensäure unter Bildung von Nicotinsäure-

betaïn, die Reaktion läßt sich jedoch quantitativ nicht verfolgen infolge teilweise tiefergehender Zersetzung. Der Schmelzpunkt ist dementsprechend ungenau, bei raschem Erhitzen tritt bei ungefähr 185° völlige Zersetzung ein.

Der Titer der wässerigen Lösung des Betaïns ändert sich beim Kochen sehr rasch und bleibt schließlich nach Erreichung des halben Wertes annähernd konstant, der Vorgang entspricht dem Übergang einer zweibasischen in eine einbasische Säure und erklärt sich durch die Abspaltung einer Carboxylgruppe; in der Lösung wurde Nicotinsäurebetaïn nachgewiesen.

Es sei hier an das Verhalten von Chinolinsäuremethylbetaïn und α -Pyridinricarbonsäuremethylbetaïn erinnert, auch diese Körper spalten beim Erhitzen äußerst leicht ein Molekül Kohlendioxyd ab.¹

0·1709 g lufttrockener Substanz verbrauchten zur Neutralisation $14\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -normale Lauge. Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N}(\text{H}_2\text{O})$: $14\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -normale Lauge.
0·1849 g lufttrockener Substanz gaben 10 cm^3 Stickstoff bei 25° und 739 mm Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N}(\text{H}_2\text{O})$ |
|---------|----------|---|
| N | 5·90 | 5·76 |

Verhalten der Dipicolinsäure gegen Chloressigsäure. Wiederholte Versuche durch Einwirkung von Chloroessigsäure auf Dipicolinsäure in neutraler Lösung zu dessen Betaïn zu gelangen, führten immer wieder zu demselben negativen Resultat, auch durch Abänderung der Versuchsbedingungen und lange anhaltendes Digerieren bei 100° konnte eine Anlagerung von Chloressigsäure nicht erreicht werden.

Beim Ansäuern mit Salzsäure wurde stets Dipicolinsäure in Form ihres schwer löslichen sauren Natriumsalzes quantitativ zurückgewonnen.

Dem sauren Natriumsalz der Dipicolinsäure kommt nach H. Meyer² die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4\text{Na} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ zu.

¹ Kirpal, Monatshefte für Chemie, 22, 368 (1901); 26, 53 (1905).

² H. Meyer: Monatshefte für Chemie, 24, 205 (1903).

α -Picolinbetaïn. Während beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Pyridin und Chloressigsäure nach der Methode von Liebreich sehr lebhaftere Reaktion eintritt und das Chlorhydrat des Betaïns in kürzester Zeit krystallinisch zur Abscheidung kommt, reagiert α -Picolin unter gleichen Verhältnissen nur sehr träge mit Chloressigsäure, die anfangs farblose dünnflüssige Lösung wird bei anhaltendem Digerieren auf dem Wasserbad gelb und verwandelt sich schließlich in einen zähflüssigen Syrup, aus welchem keinerlei Krystallabscheidung zu bewirken war, in Alkohol ist dieser Syrup leicht löslich und wird auf Zusatz von Äther scheinbar unverändert wieder ausgefällt. Das Chlorhydrat des Betaïns konnte daher nicht isoliert werden, leicht gelang es jedoch, das Betaïn in Form seines Platindoppelsalzes abzuscheiden. Die wässrige Lösung des Syrups wurde mit Silberoxyd bis zum Verschwinden der Halogenreaktion geschüttelt und das Filtrat, eine schwach gelb gefärbte, nach Picolin riechende Flüssigkeit, zur Verjagung der flüchtigen Base auf dem Wasserbad eingedampft, aus dem Rückstand, der in verdünnter Salzsäure gelöst wurde, schied sich auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz des Betaïns in prächtigen gelb gefärbten Krystallprismen, die nach kurzem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Alkohol analysenrein waren, ab. Das Salz schmilzt bei 212° unter lebhafter Zersetzung.

0·1905 g Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0091 g.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für (C ₈ H ₁₀ NO ₂ Cl) ₂ PtCl ₄ +3H ₂ O |
|------------------------|----------|--|
| H ₂ O | 4·77 | 4·81 |

0·2525 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·2498 g Kohlensäure und 0·0640 g Wasser.

0·2193 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 8·1 cm³ Stickstoff bei $20\cdot5^{\circ}$ und 743 mm Druck.

0·1739 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·0477 g Platin.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_8H_{10}NO_2Cl)_2PtCl_4$ |
|----------|----------|--|
| C | 26·98 | 26·97 |
| H | 2·89 | 2·81 |
| N | 4·10 | 3·92 |
| Pt | 27·42 | 27·36 |

Um aus dem Platindoppelsalz das freie Betaïn darzustellen, wurde das Salz in verdünnter Salzsäure gelöst und das Platin durch andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt, ein kleiner Teil Schwefelplatin scheidet sich aus dem Filtrat noch beim Eindampfen ab. Der Eindampfungsrückstand ist krystallinisch und besteht aus dem Chlorhydrat des Betaïns; es schmilzt bei 188° unter Zersetzung. Das Chlorhydrat wurde mit Silberoxyd von Halogen befreit und aus der Lösung schließlich durch Eindunsten über Schwefelsäure im Vakuum das freie Betaïn gewonnen. α -Picolinbetaïne ist eine äußerst hygroskopische Verbindung; sie zerfließt rasch an feuchter Luft, ist leicht löslich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch absoluten Äther in Form farbloser Krystallnadeln wieder abgeschieden. Bei 100° getrocknet, wird der Körper rasch gewichtskonstant, seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel des wasserfreien Betaïns $C_8H_9O_2N$, eine quantitative Wasserbestimmung konnte nicht durchgeführt werden, da ein Teil des Krystallwassers schon beim Trocknen über Schwefelsäure abgegeben wird. Beim Erhitzen über 100° färbt sich das Betaïn dunkelbraun und zersetzt sich lebhaft bei 162°. Die wässrige Lösung des Betaïns reagiert neutral.

0·1720 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 14·6 cm^3 Stickstoff bei 21° und 738 mm Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_9O_2N$ |
|---------|----------|-------------------------------|
| N | 9·38 | 9·27 |

Verhalten von α, α' -Dimethylpyridin gegen Chloressigsäure. α, α' -Dimethylpyridin stellte ich aus dem Erkner-

schen » β -Picolin« nach der Methode von Ahrens¹ mit Hilfe alkoholischer Salzsäure dar. Zur Prüfung der Reinheit wurde eine Kohlenwasserstoffbestimmung der Base durchgeführt.

0·5924 g Substanz gaben 1·7040 g Kohlensäure und 0·4213 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₇ H ₉ N |
|---------|----------|--|
| C | 78·45 | 78·50 |
| H | 8·62 | 8·40 |

Erwärmt man äquimolekulare Mengen der Base und Chloroessigsäure auf dem Wasserbad, so erfüllt sich nach kurzer Zeit der ganze Kolbeninhalt mit langen Krystallprismen, welche mit absolutem Alkohol von der Mutterlauge getrennt wurden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich schöne farblose Prismen, welche den für das salzsaure Salz des α, α' -Dimethylpyridins von Koenigs und Happe² angegebenen Schmelzpunkt von 231° zeigten. Auch sonst erwies sich das Salz in allen Eigenschaften identisch mit dem Chlorhydrat der genannten Base.

Versuche, welche den Zweck verfolgten, in der vom salzsauren Salz abfiltrierten Mutterlauge ein Additionsprodukt von Chloroessigsäure an die Base nachzuweisen, verliefen negativ, hingegen wurde aus dem Reaktionsprodukt von Chloroessigsäure und α, α' -Dimethylpyridin auf Zusatz von Kalilauge und Extraktion mit Äther die Base nahezu quantitativ zurückgewonnen.

Verhalten von Chinaldin gegen Chloroessigsäure. Äquimolekulare Mengen Chinaldin und Chloroessigsäure wurden bei Wasserbadtemperatur digeriert, die Lösung färbte sich rotbraun und erstarrte nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse. Durch Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther wurden grau gefärbte Krystallnadeln erhalten, die sich durch Wiederholung dieser Operation nahezu farblos gewinnen ließen. Der Körper zeigte den Schmelzpunkt von 220° und ließ sich unschwer als salzsaures Salz des Chinaldins

¹ Berl. Ber., 38, 155 (1905).

² Berl. Ber., 36, 2904 (1903).

erkennen. Ein zu Vergleichszwecken aus Chinaldin mit alkoholischer Salzsäure dargestelltes Präparat von Chinaldinchlorhydrat schmolz ebenfalls bei 220° .

0·2000 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1575 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_9N \cdot HCl$ |
|---------|----------|---|
| Cl..... | 19·70 | 19·77 |

Aus dem Reaktionsprodukt von Chinaldin und Chloressigsäure konnte nach Zusatz von überschüssiger Lauge durch Extraktion mit Äther die Base in nahezu unveränderter Menge zurückgewonnen werden, es lagen demnach auch hier keine Anhaltspunkte vor, welche auf die Bildung eines Betaïns hindeuten würden.
