

OPTISCHE ROTATIONSDISPERSION BEI WÄSSRIGEN LÖSUNGEN VON
JOD-AMYLOSE UND JOD-AMYLOPEKTIN

Rainer Wolf und Rolf C. Schulz

Organisch-Chemisches Institut der
Universität Mainz, Deutschland

(Received 23 February 1967)

Der Jod-Amylose-Komplex stellt eine Kanaleinschluß-Verbindung dar, bei welcher in die Hohlräume helix-förmig gewundener Amyloseketten linear angeordnete Jodatome eingelagert sind (1, 2). Je nach Länge der Helices und der Jodketten liegt das Absorptionsmaximum des Jod-Amylose-Komplexes zwischen 490 und 645 nm (2, 3). Die Dissymetrie der Helix in Verbindung mit einem starken Chromophor läßt einen induzierten Cotton-Effekt im Bereich des Absorptionsmaximums erwarten.

Induzierte Cotton-Effekte treten auch bei Addukten aus optisch inaktiven Farbstoffen und Polypeptiden (4, 5) oder sauren Polysacchariden auf, sofern diese in Helixform vorliegen. Hierbei handelt es sich aber immer um salzartige Bindungen zwischen Farbstoff und Makromolekül, und man nimmt an, daß sich die Farbstoffmoleküle an der Außenseite der Helix anordnen. Demnach unterscheiden sich diese Addukte sowohl durch die Bindung des Chromophors an die Makromoleküle als auch durch die Anordnung des Chromophors wesentlich von den Jod-Amylose-Komplexen.

Lage und Extinktion des Absorptionsmaximums für Jod-Amylose-Komplexe hängen vom Ausgangsmaterial aber auch vom Verhältnis $J_2 : C_6H_{10}O_5$ ab, sowie von der

Art und der Konzentration zugesetzter Salze (6, 9). Wegen der starken Absorption der Lösungen wurden in Vorversuchen solche Bedingungen ermittelt, die es erlaubten, an den gleichen Lösungen sowohl die Absorption als auch die Rotationsdispersion zu messen. Die Versuchsbedingungen wurden außerdem so gewählt, daß sie auch auf andere Polysaccharide in entsprechender Weise anwendbar waren. (siehe exp. Teil)

Die in der angegebenen Weise hergestellte Jod-Amylose-Lösung weist ein Absorptionsmaximum bei 600 nm auf (Kurve 1). Während die reine Amylose-Lösung in diesem Bereich einen Drehwert von $[\alpha]_D = 200$ und eine glatte ORD-Kurve zeigt (7), tritt bei Jod-Amylose-Lösung ein positiver Cotton-Effekt auf mit einem Gipfel bei 605 nm und Drehwerten von $[\alpha] \sim 2000$ (Kurve 2). Jod-Amylopektin-Lösungen absorbieren bei niedrigeren Wellenlängen und mit geringeren Extinktionen als Jod-Amylose-Lösungen (8, 9) (Kurve 3). Sie sind zwar auch optisch aktiv, aber der Cotton-Effekt ist nur schwach ausgeprägt (Kurve 4), und die Drehwerte sind nicht viel größer als die der Amylopektin-Lösung selbst. Dieser bemerkenswerte Unterschied zwischen Jod-Amylose und Jod-Amylopektin beruht zweifellos auf der verschiedenen Struktur der beiden Komplexe.

Überraschenderweise zeigte sich, daß die Drehwerte der Jod-Amylose-Lösungen im Laufe von einigen Stunden stark ansteigen; im Absorptionsspektrum sind aber innerhalb dieser Zeitspanne keine Veränderungen festzustellen. Über diese Zeitabhängigkeit der ORD sowie über Einfluß von Zusätzen auf den induzierten Cotton-Effekt von Jod-Polysaccharid-Komplexen wird an anderer Stelle berichtet.

Experimenteller Teil

10 g Amylose (Schuchardt) wurden in 200 ml H₂O mehrere Stunden am Rückfluß gekocht. Die trübe Lösung wurde in einer Schnellzentrifuge geklärt und aus dem klaren Zentrifugat durch Gefriertrocknung 500 mg einer löslichen Amylose-Fraktion gewonnen. Durch Kochen am Rückfluß wurde hieraus eine Lösung hergestellt; die wurde nochmals filtriert und mit einer Lösung von Jod und Kaliumjodid versetzt. Die Mischung enthielt 0,25 g/l Amylose, 0,06 g/l Jod und 0,06 g/l Kaliumjodid.

200 mg Amylopektin (Calbiochem) wurden in 100 ml H₂O 1 Std. am Rückfluß ge-

kocht und von ungelösten Anteilen abfiltriert. Aus der Menge des Rückstandes ergab sich die Konzentration der Lösung; sie wurde verdünnt und mit Jod-Jodkali-Lösung versetzt, so daß sich folgende Mischung ergab: 0,7 g/l Amylopektin, 0,1 g/l Jod, 0,1 g/l Kaliumjodid. Die ORD-Spektren wurden mit einem Zeiss-Spektropolarimeter REPM 12 aufgenommen.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für finanzielle Förderung und Bereitstellung von Geräten.

Literatur

1. K. Freudenberg, E. Schaaf, G. Dumpett und T. Ploetz, Naturwiss. 27, 850 (1939);
R.E. Rundle, J.F. Forster und R.R. Baldwin, J.Amer.chem.Soc. 66, 2116 (1944)
2. F. Cramer, Chem.Ber. 84, 855 (1951); F. Cramer und W. Herbst, Naturwiss. 39, 256 (1952)
3. J.M. Bailey und W.J. Whelan, J.biol.Chem. 236, 969 (1961)
4. L. Stryer und E.R. Blout, J.Amer.chem.Soc. 83, 1411 (1961)
5. R.E. Ballard, A.J. McCaffery und S.F. Mason, Biopolymers 4, 97 (1966)
6. A.L. Stone, Biopolymers 2, 315 (1965); 3, 617 (1965)
7. W. Brock Neely, J.org.Chemistry 26, 3015 (1961)
T. Kuge und S. Ono, Bull.chem.Soc.Japan 34, 1264 (1961)
8. A.R. Archibald, I.D. Fleming, A.M. Liddle, D.J. Manners, G.A. Mercer und A. Wright, J.chem.Soc. 1183 (1961)
9. R.R. Baldwin, R.S. Bear und R.E. Rundle, J.Amer.chem.Soc. 66, 111 (1944)

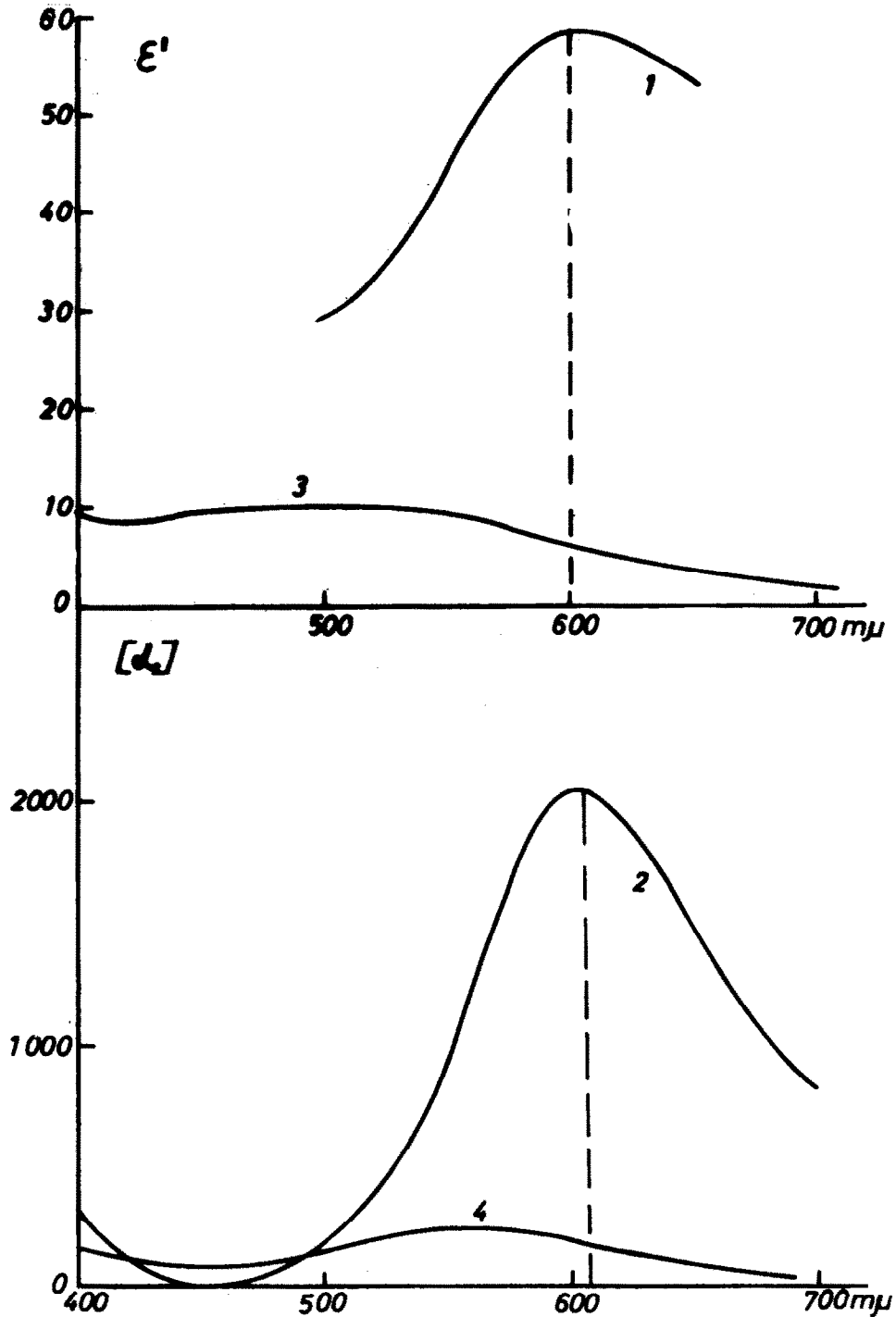


ABB. 1 Absorptionsspektrum und ORD von Jod-Amylose (Kurve 1, 2) und Jod-Amylopektin (Kurve 3, 4) $[\epsilon']$ [g/l Jod]; $[\alpha]$ [g/100ml Polysaccharid]