

## 127. Friedrich Cramer: Über Einschlußverbindungen, II. Mitteil.\*): Die blauen Jodadditionsverbindungen organischer Moleküle

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 10. Juli 1951)

Die blauen Jodadditionsverbindungen vom Typ der Jodstärke sind Einschlußverbindungen, in deren molekularen Hohlräumen Kanäle verlaufen, in denen sich Jodketten über größere Bereiche erstrecken. Die Jodatome besitzen einen Abstand von 3.06 Å; die ganze Kette bildet eine Resonanzeinheit. Makromoleküle bilden die Verbindung schon in Lösung, kleinere Moleküle erst beim Ausbilden eines Kristallgitters.

Die Kenntnis der Blaufärbung von Stärke mit elementarem Jod ist ebenso alt wie die Kenntnis des elementaren Jods selbst<sup>1)</sup>. Nicht nur Amylose und Amylopektin, sondern eine große Anzahl chemisch völlig verschiedener Verbindungen zeigen die gleiche Erscheinung. G. Barger hat 1900 bis 1920<sup>2)</sup> eine große Menge Versuchs-Material zur Kenntnis dieser Verbindungen beigebracht ohne jedoch eine allgemein befriedigende Erklärung geben zu können<sup>3)</sup>.

1939 schlug K. Freudenberg für die Amylose ein Schraubenmodell vor, in dessen Zentralkanal sich die Jodmoleküle linear einlagern können<sup>4)</sup>. Diese Vorstellung wurde dann insbesondere von Rundle u. a.<sup>5)</sup> ausgebaut und durch Fourier-Analyse bestätigt<sup>6)</sup>. Die energetischen Verhältnisse einer solchen Additionsverbindung und die Möglichkeit der Resonanz zwischen den einzelnen Jodmolekülen wurde diskutiert<sup>7,8)</sup>.

In der vorliegenden Mitteilung werden einige der blauen Jodverbindungen untersucht. Dabei zeigt sich, ausgehend vom Jod- $\alpha$ -Dextrin (=Cyclohexaamylose), daß alle untersuchten Verbindungen einem gemeinsamen Typ von Kanaleinschlußverbindungen mit streng linearen Jodketten angehören.

### Jodverbindungen der Schardinger-Dextrine<sup>9)</sup>

$\alpha$ -Dextrin kristallisiert aus einer wäßrigen Jod-Jodkalium-Lösung mit bis zu 25% Jod und wechselnden Mengen Kaliumjodid als tief dunkelblau gefärbte Verbindung mit metallischem Oberflächenglanz und ausgeprägtem Dichroismus. Die Jodabsorptionsbande im Sichtbaren, die dem Zerfall des Jod-Moleküls in ein normales und ein angeregtes Atom entspricht<sup>10)</sup>, ist um

\*) I. Mitteil. s. vorstehende Abhandlung (B. 84, 851 [1951].

<sup>1)</sup> H. Colin, Gautier de Claubry, Ann. Chim. 90, 87 [1814].

<sup>2)</sup> Z.B. G. Barger u. E. Field, Journ. chem. Soc. London 101, 1394 [1912].

<sup>3)</sup> Vergl. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Bd. Jod, 8. Aufl. [1933].

<sup>4)</sup> K. Freudenberg, E. Schaaf, G. Dumpert u. Th. Ploetz, Naturwiss. 27, 850 [1939].

<sup>5)</sup> R. E. Rundle, J. F. Foster u. R. R. Baldwin, Journ. Amer. chem. Soc. 66, 2116 [1944]. <sup>6)</sup> R. E. Rundle, Journ. Amer. chem. Soc. 69, 1769 [1947].

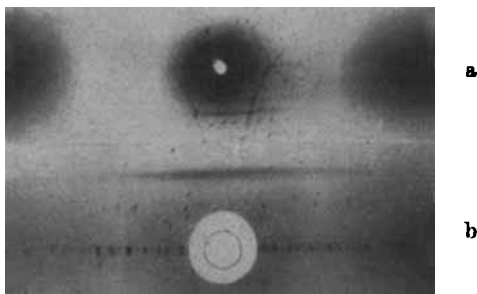
<sup>7)</sup> R. S. Stein u. R. E. Rundle, Journ. Chem. Phys. 16, 195 [1948].

<sup>8)</sup> G. A. Gilbert u. J. V. R. Marriot, Trans. Farad. Soc. 44, 84 [1948].

<sup>9)</sup> Vergl. H. Pringsheim u. A. Steingroever, B. 57, 1579 [1924].

<sup>10)</sup> G. Kortüm u. G. Friedheim, Ztschr. Naturforsch. 2a, 20 [1947].

160 m $\mu$  nach längeren Wellen verschoben und stark erhöht, was eine Herabsetzung der J—J-Dissoziationsenergie und eine damit verbundene Vermehrung der Photodissoziation anzeigt.



Abbild. 1. Kontinuierliche Schichtlinien bei blauen Jod-Einschlußverbindungen  
a:  $\alpha$ -Dextrin-Jod-Verbindung b: Diphenylpyron-Jod-Verbindung

Bei der röntgenographischen Untersuchung nach der Technik von W. Borchert<sup>11)</sup> (s. Abbild. 1a) treten zusätzlich zu den normalen Interferenzen des Dextrins scharfe kontinuierliche „Faserschichtlinien“ auf. Diese sagen aus:

1. Die Jodatome liegen in einer linearen Kette im Dextringitter,
2. die Ketten verlaufen über größere Bereiche,
3. der praktisch einzige, periodische Jodabstand beträgt 3.06 Å,
4. die Jodatome sind nicht auf bestimmte Koordinationsstellen festgelegt. Die Jodkette ist als starrer Stab in der Einschlußröhre verschiebbar zu denken.

Der Jod—Jod-Abstand im Jod-Molekül beträgt 2.66 Å im Grundzustand und 3.4 Å im Anfang der Emission<sup>12)</sup>. Die gefundenen 3.06 Å entsprechen also einem durch Resonanz mit den Nachbarmolekülen stabilisierten angeregten Zustand derart, daß die Molekülgrenzen verwischt werden und die einzelnen Moleküle in einer langen Jod- (bzw. Polyjodid-)Kette aufgehen, in der formal jedes Jodatome mit seinen Nachbarn durch ein Elektron verbunden ist. Offensichtlich ermöglichen nur die besonderen energetischen Verhältnisse in einem Einschlußkanal<sup>13)</sup> die Ausbildung dieser Jodmodifikation, die man als „Blaues Jod“ bezeichnen könnte.

Im Diamagnetismus des Jods tritt keine meßbare Veränderung ein.

$\beta$ -Dextrin (=Cycloheptaamylose) bildet wegen seines größeren Hohlraums nur eine braune Einschlußverbindung, in der sich röntgenographisch keine Jodketten nachweisen lassen.

$\gamma$ -Dextrin (=Cyclooktaamylose) vermag kein Jod zu binden.

Die Aktivität des Jods in einer Cyclodextrin-Lösung ist erheblich herabgesetzt, was sich z. B. in einer Erniedrigung der EMK des Redoxpotentials  $J_2/J^0$

<sup>11)</sup> Heidelberger Beiträge zur Mineralogie u. Petrographie, im Druck.

<sup>12)</sup> R. Mecke, Ztschr. Physik 42, 396 [1927]. <sup>13)</sup> F. Cramer, vorstehende Mitteilung.

bemerkbar macht (Vergl. Abbild. 3, S. 859). Das gleiche ist für die Stärkefraktionen gefunden worden<sup>14)</sup>. Die Jodreaktion mit „löslicher Stärke“ bleibt bei Gegenwart von überschüssigem  $\alpha$ -Dextrin aus. Damit wird auch der „Jodverbrauch“ der Cyclodextrine bei der Titration nach Willstätter-Schudel<sup>15)</sup> klar, der eine Anwesenheit reduzierender Gruppen vorgetäuscht hat.

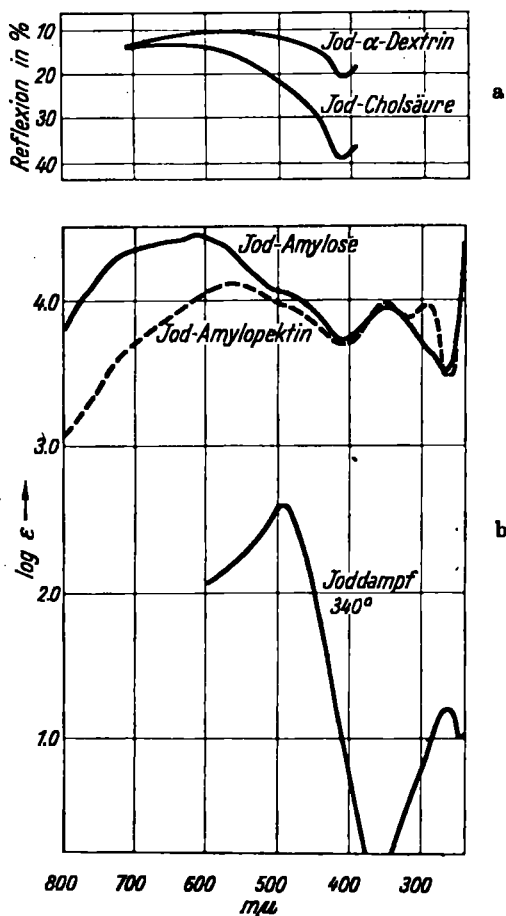
### Jodverbindungen der Stärke und anderer hochpolymerer Stoffe

Die Absorptionsspektren aller blauen Jodverbindungen entsprechen sich im wesentlichen und sind in analoger Weise zu deuten (Abbild. 2 b). Auffallend ist das zusätzliche Maximum bei 292 m $\mu$  für Amylopektin-Jod. Die blauen Jodfarben dieser Verbindungen sind z. Tl. schon in Lösung möglich, weil auch im molekulardispersen Zustand kanalartige Hohlräume vorhanden sind. Für die blaue Polyvinylalkohol-Jod-Verbindung hat C. D. West<sup>16)</sup> eine in ähnlicher Weise wie oben gedeutete diffuse Röntgen-Interferenz für 3.1 Å gefunden

### Niedermolekulare Jod-Einschlussverbindungen

Das Reflexions-Spektrum der Jod-Cholsäure zeigt die Abbild. 2 a. Einkristalle der 2.6-Diphenyl-pyron-(4)-Jod-Verbindung zeigen bei selbstverständlich völlig anderem Grundgitter die gleichen 3.06 Å-Jodinterferenzen wie  $\alpha$ -Dextrin (Abbild. 1 b).

Auffallend ist, daß sich unter den übrigen blauen Jodverbindungen [bildenden Stoffen, die zweifellos auch mit anderen Molekülen Einschlussverbindungen, bilden, eine große Anzahl mit hoher physiologischer Wirksamkeit befinden,



Abbild. 2. a) Reflexionsspektren von Jod-Cholsäure und Jod- $\alpha$ -Dextrin. b) Absorptionsspektren des Joddampfs (nach G. Kortüm u. G. Friedheim<sup>19)</sup>) und verschiedener Jodkomplexe.

<sup>14)</sup> F. L. Bates, D. French u. R. E. Rundle, Journ. Amer. chem. Soc. **65**, 142 [1943].

<sup>15)</sup> K. Freudenberg u. M. Meyer-Delius, B. **71**, 1596 [1938].

<sup>16)</sup> Journ. chem. Phys. **15**, 689 [1947].

wie Cumarin- und Pyron-Derivate, Pyramidon, Chinin, 3,4;5,6-Dibenz-acridin, Cortison<sup>17)</sup> und andere Sterine.

### Beschreibung der Versuche

$\alpha$ -Dextrin-Jod-Einschlußverbindung: 0.5 g  $\alpha$ -Dextrin, 0.15 g Kaliumjodid und 0.2 g Jod werden in 8 cm Wasser heiß gelöst. Beim allmählichen Abkühlen, das sich über mehrere Tage erstrecken soll, kommen 0.5 g der Jodverbindung in hexagonalen metallisch glänzenden Säulen von bis zu 2.5 mm  $\varnothing$  heraus. Beim schnelleren Abkühlen rhombische Nadeln; Dichroismus blau-braun. Polarisiertes Licht wird nur senkrecht zur Nadelrichtung durchgelassen. Die Jod-Bestimmung wurde durch Auflösen in siedendem Wasser, Überdestillieren und Titrieren des Jods vorgenommen, die Jodid-Bestimmung nach Oxydation mit Bichromat in gleicher Weise:

J <sub>2</sub> (titr.)	J <sup>⊖</sup> (titr.)	J <sub>2</sub> + J <sup>⊖</sup> nach Carius
19.0%	4.6%	23.8%
20.9 „	6.5 „	28.5 „
15.4 „	4.2 „	20.5 „

Die Werte entsprechen im Mittel einem Jodmolekül je Glucanring, schwanken aber je nach den Herstellungsbedingungen stark.

Das Reflexionsspektrum dieser Verbindung wurde ebenso wie das der Jod-Cholsäure mit dem Hardy-Apparat gemessen<sup>18)</sup>. Es wurde eine weiße Tonplatte mit  $\alpha$ -Dextrin-Lösung und danach mit Jod-Jodkalium-Lösung besprüht. Beim Trocknen schied sich die Additionsverbindung in fein verteilter Form gleichmäßig auf der Fläche aus.

Die röntgenographische Untersuchung wurde nach der gleichen Aufnahmetechnik wie bei den Harnstoff-Fettsäure-Addukten durchgeführt<sup>11)</sup>.

Die magnetische Messung<sup>19)</sup> (nach der Zylindermethode von Gouy<sup>20)</sup>)

$\alpha$ -Dextrin (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>4</sub>

Einwaage 0.1480 g, Höhe der Substanz 10 cm

Feldstärke [Gauss]	$\Delta m_{\text{eff}}$	$\chi \cdot 10^{-6}$
3542	– 0.051	– 0.549
5650	– 0.132	– 0.548
8406	– 0.290	– 0.544
13320	– 0.725	– 0.542
$\infty$		– 0.540

Ber. nach Pascal<sup>21)</sup> ..... – 0.545

<sup>17)</sup> G. T. Bassil u. R. J. Boscott, Biochem. Journ. 48, XLVIII [1951].

<sup>18)</sup> Hierfür sei Hrn. Dr. A. Zieger von der Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen, herzlichst gedankt.

<sup>19)</sup> Freundlicherweise von Hrn. F. Wagenknecht ausgeführt, dem ich zu großem Dank verpflichtet bin.

<sup>20)</sup> Vergl. W. Klemm, Magnetochemie, Akad. Verl.-Ges. Leipzig [1936], S. 50.

<sup>21)</sup> Vergl. W. Klemm, Magnetochemie, S. 160.

$\alpha$ -Dextrin-Jod-Einschlußverbindung

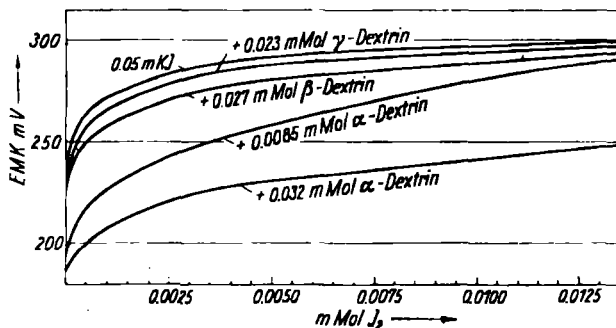
Einwaage 0.1482 g, Höhe der Substanz 10 cm

Feldstärke [Gauss]	$\Delta m g_{\text{eff}}$	$\chi \cdot 10^{-6}$
3542	- 0.050	- 0.537
5650	- 0.120	- 0.498
8406	- 0.276	- 0.517
13320	- 0.664	- 0.495
$\infty$ .....		- 0.480 gef.
Berechnet: %	Substanz	$\chi \cdot 10^{-6}$
68.5	$(C_6H_{10}O_5)_6$	- 0.545
11.2	$H_2O$	- 0.720
14.35	$J_2$	- 0.336
5.43	KJ	- 0.395
99.48	Einschlußverbindung	- 0.523 ber.

Von der Einschlußverbindung wurden drei Präparate gemessen. Die auf die Feldstärke  $\infty$  extrapolierte diamagnetische Suszeptibilität war in allen Fällen etwas kleiner als sich nach der jeweiligen Zusammensetzung errechnete. Die Effekte liegen knapp innerhalb der Fehlergrenze.

$\beta$ -Dextrin-Jod-Einschlußverbindung: 1 g  $\beta$ -Dextrin, 0.5 g Jod und 0.3 g Kaliumjodid wurden in 60 ccm Wasser in der Wärme gelöst. Es entstanden 1 g braune Nadeln; Dichroismus. Polarisiertes Licht parallel zur Nadelachse wird ausgelöscht. Jodgehalt:  $J_2$ : 18.7%,  $J^\ominus$ : 3.8%, Gesamtgehalt: 23.88%.

Aktivität des Jods in Dextrinlösungen: Abgewogene Mengen der Dextrine wurden in 50 ccm 0.05 n KJ gelöst und die EMK mit einem Röhrenvoltmeter bei cm-weiser Zugabe von 0.001 n Jod (in 0.05 n KJ) gemessen.



Abbild. 3. Potentiometrische Jodtitration bei Gegenwart von Cyclodextrinen

Die Spektren der Jodadditionsverbindungen von Amylose und Amylopektin wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer aufgenommen. Amylose: 0.1 g/l, Jod:  $2.86 \cdot 10^{-5}$  Mol  $J_2$ /l. Amylopektin 0.5 g/l, Jod  $5.0 \cdot 10^{-5}$  Mol  $J_2$ /l.

Diphenylpyron-Jod-Einschlußverbindung: 0.083 g Diphenylpyron werden in 10 ccm Alkohol gelöst und in der Wärme mit 10 ccm  $n_{10}$   $J_2$ -KJ versetzt. Beim langsamen Abkühlen entstehen feine Nadeln; Schmp, 208–209° gegenüber 140° des reinen Diphenylpyrons. Das Gitter der Jodadditionsverbindung ist also wesentlich energieärmer. Kontinuierliche Schichtlinien, J–J-Abstand 3.06 Å, die Jodketten parallel zur Nadelachse entsprechen. Der Jodgehalt schwankt je nach den Herstellungsbedingungen stark:

$J_2$ (titr.)	14.4%	17.9%	9.9%	27.9%
$J^\ominus$ (titr.)	5.9%	—	0.7%	1.1%