

48. Recherches sur l'amidon XII.

L'arrangement des restes de glucose dans le glycogène

par Kurt H. Meyer et M. Fuld.

(29. III. 41.)

*Haworth, Hirst et Isherwood*¹⁾ ont trouvé que, par hydrolyse acide du glycogène méthylé, on obtient à côté de 2,3,6-triméthylglucose aussi du 2,3,4,6-tétraméthylglucose en quantité appréciable (7—9,3 %), ainsi que du 2,3-diméthylglucose. Ces auteurs tirent de leur constatation la conclusion que le glycogène possède une structure fortement ramifiée; les rameaux sont liés à liaisons α -1,6. Nos essais, effectués avec du glycogène de moules (*Merck*) ainsi qu'avec le corps résiduel obtenu à partir de ce glycogène par dégradation à la β -amylase, nous ont fourni de nouvelles précisions au sujet de sa constitution.

D'après nos dosages, le glycogène de moules contient 9 % de groupes terminaux, c'est-à-dire un reste terminal de glucose pour 11 restes de ce sucre; traité par de la β -amylase pure, il perd 47 % de sa substance (sous forme de maltose) ce qui représente une perte d'environ 5,5 restes de glucose par groupe terminal. Dans la dextrine résiduelle (53 % de la matière première), on retrouve la totalité des groupes terminaux: on y dose 18 % de groupes terminaux, c'est-à-dire un pour 5,5 restes de glucose. De ce fait, on peut tirer la conclusion suivante: les ramifications extérieures de la molécule du glycogène, exposées à la dégradation enzymatique, sont formées en moyenne de 7 restes de glucose, car aux 5,5 restes scindés par la β -amylase s'en ajoutent encore 1,5 conservés aux points de ramification et constituant les « groupes terminaux » de la dextrine résiduelle. Comme nous l'avons montré précédemment, la dextrine résiduelle contient par point de ramification extérieur trois restes de glucose extérieurs, c'est-à-dire 1,5 par branche extérieure de la molécule primitive²⁾. Les restes de glucose portant une ramification en position 6 ne peuvent donc être séparés les uns des autres que par de très courtes chaînes de trois restes de glucose en moyenne. On en arrive ainsi au schéma de la fig. 1 pour représenter l'arrangement des restes de glucose du glycogène.

On comprend dès lors qu'une structure pareille ne permet pas l'existence de faisceaux cristallins résultant d'une disposition parallèle

¹⁾ *Haworth, Hirst et Isherwood*, Soc. 1937, 577; *Haworth, Hirst et Smith*, Soc. 1939, 1914.

²⁾ *K. H. Meyer, M. Wertheim et P. Bernfeld* Helv. 24, 212 (1941).

de tronçons de chaîne assez longs; on a ainsi l'explication de l'état exclusivement amorphe du glycogène aussi bien que de l'apparition d'interférences cristallines constatées pour l'amidon.

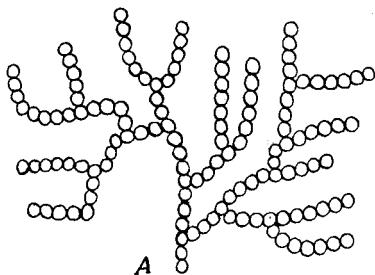


Fig. 1.

Schéma de la structure du glycogène.

A Groupe aldéhydique. o Restes de glucose.

On peut résumer comme suit les *caractères différentiels du glycogène et de l'amidon*: l'amidon est formé d'un mélange d'homologues de polymérisation composé de molécules non-ramifiées (amylose) et ramifiées (amylopectine); les branches extérieures de l'amylopectine comptent 15—18 restes de glucose, et les tronçons de chaîne entre les points de ramification 8—9 en moyenne. Le glycogène de moules ne contient que des molécules ramifiées de grandeur très variable, associées dans l'état naturel à des protides sous forme de symplexes; les branches extérieures des molécules ramifiées du glycogène comportent 6—7 restes de glucose, tandis que les tronçons de chaîne se trouvant à l'intérieur entre les points de ramification sont très courts et se composent en moyenne de 3 restes seulement.

Par ailleurs, il se peut parfaitement que du glycogène d'autres provenances contienne des tronçons de chaîne un peu plus longs, comme semble l'indiquer la teneur un peu plus faible en groupes terminaux trouvée parfois par *Haworth*.

Partie expérimentale.

Dosage des groupes terminaux du glycogène.

10 gr. de glycogène de moules (*Merck*), contenant 0,24% d'azote, ont été méthylés selon le procédé que nous avons indiqué antérieurement¹⁾. Après 9 méthylations, on dissout dans 200 cm³ d'eau et dialyse 3 jours contre l'eau courante; après évaporation à siccité dans le vide, on reprend le résidu dans 100 cm³ de chloroforme; cette solution est versée dans 10 volumes d'éther énergiquement agités. Rendement 6,5 gr.; dosage des groupes méthoxyle: 42,3 et 42,0%.

Pour la scission, la glucosidification et la distillation des glucosides, on procède selon les indications données antérieurement. Les indices de réfraction utilisés pour les

¹⁾ Helv. **23**, 865 (1940).

calculs ont été $n_D^{16} = 1,4445$ pour le tétraméthyl-méthylglucoside (comme dans nos travaux antérieurs) et $n_D^{16} = 1,4570$ pour le triméthyl-méthylglucoside.

Fraction	Temp. du bain	Press. en mm Hg	Poids en gr.	n_D^{16}	Tétra %	Tétra poids en gr.
1	95—98	0,01	0,330	1,4447	98,4	0,324
2	115—118		0,130	1,4499	56,8	0,073
3	123—128		0,395	1,4560	8,0	0,032
4	123—128		0,335	1,4570		
5	125—128		0,500	1,4572		
6	130—135		0,245	1,4583		
7	135—140		0,520	1,4586		
8	140—150		0,685	1,4597		
9	170—200		1,500			
10	Résidu		0,30			
			4,940			0,429

Les pouvoirs rotatoires ont été de $\alpha_D = 43^\circ$ pour la fraction 1 et de 33° pour la fraction 6; en admettant des pertes de 10% (dues notamment au départ d'oxyde de méthyle au cours la glucosidification), on trouve 0,472 gr. de tétraméthyl-méthylglucoside. En tenant compte de la présence de diméthyl-méthylglucoside, on en arrive à une teneur en groupes terminaux de 9%.

Dextrine résiduelle; préparation et dosage des groupes terminaux.

Nous avons préparé de la β -amylase selon nos indications précédentes. Par addition d'acide acétique, nous avons éliminé l' α -amylase. Activité du produit: 0,2 cm³ de l'extrait aqueux ont donné 20,2 mgr. d'hydrate de maltose.

Dissons dans 200 cm³ d'eau, 25 gr. de glycogène ont été additionnés de 100 cm³ NaOH 2-n. (pour scinder les agrégations moléculaires), portés à 2 litres par addition d'eau et amenés au p_H 4,8 par l'introduction de 400 cm³ d'acide acétique normal. On ajoute immédiatement 30 cm³ d'enzyme: après 16 heures de séjour à 35° , 25% du glycogène sont dégradés. On ajoute encore une fois 200 cm³ NaOH 2-n., puis 200 cm³ d'acide acétique 4-n.; on traite ensuite par 30 cm³ d'enzyme et constate après 4 jours d'incubation une dégradation de 37%. On concentre alors dans le vide à 210 cm³, on précipite la dextrine résiduelle en versant la solution dans 800 cm³ d'alcool; le précipité est débarrassé de maltose par extraction méthylique au *Soxhlet*, dissous ensuite dans 100 cm³ d'eau et additionné de 200 cm³ de solution d'enzyme. Au bout de 2 jours, la dégradation atteint 47%; exposée alors de nouveau à l'action de l'enzyme, la dextrine résiduelle isolée n'est plus dégradée. Rendement en dextrine résiduelle: 12 gr. Le produit est coloré en brun clair par une solution d'iode.

10 gr. de cette dextrine sont méthylés comme indiqué plus haut; le produit obtenu après 12 méthylations est purifié par dialyse et électrodialyse. Comme il ne contient que 39,1% de méthoxyle, on le soumet à 8 méthylations supplémentaires; après purification par électrodialyse, on évapore à sec, on dissout le résidu dans un peu de benzène et on précipite à la ligroïne. On obtient ainsi 2,5 gr. d'un produit pulvérulent, jaunâtre, soluble dans le chloroforme, le benzène, l'eau; sa teneur en groupes méthoxyle ne dépasse pas les 39,1% obtenus précédemment.

Le produit a été hydrolysé et glucosidé; les glucosides de scission ont été séparés selon le procédé habituel.

Fraction	Temp. du bain	Press. en mm Hg	Poids en gr.	n_D^{16}	Tétra %	Tétra poids en gr.
1	75—77	0,01	0,074	1,4443	100	0,074
2	78—79		0,061	1,4443	100	0,061
3	82—87		0,115	1,4467	82,4	0,095
4	95—102		0,188	1,4531	31,2	0,059
5	110—115		0,515	1,4558	9,5	0,049
6	115—118		0,156	1,4582		
7	118—190		0,679			
8	Résidu		0,139			
			1,927			0,338

En tablant sur des pertes de 10%, on trouve 0,372 gr. de tétraméthyl-méthyl-glucoside; compte tenu de la formation de diméthyl-méthylglucoside, la teneur en groupes terminaux s'établit à 18%.

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université.

49. Recherches sur l'amidon XIII.

Contribution à l'étude de l'amidon de pommes de terre

par Kurt H. Meyer, M. Wertheim et P. Bernfeld.

(24. III. 41.)

*Samec*¹⁾ notamment a souligné la possibilité de classer les diverses espèces d'amidon en deux groupes en se basant sur leurs propriétés colloïdochimiques: les amidons de graines (maïs, riz, blé), dont les empois sont troubles et peu visqueux et se transforment rapidement en une gelée rigide, aux concentrations dépassant 3%; et les amidons de réserve (pommes de terre, arrow-root), dont les empois sont transparents, très visqueux et non-gélifiants. Après avoir étudié jusqu'à présent exclusivement l'amidon de maïs, nous nous sommes adressés cette fois à la fécule de pomme de terre comme représentant du second groupe d'amidons.

L'amylose de l'amidon de pommes de terre.

On sait que l'eau chaude extrait de l'amidon de pommes de terre une fraction soluble, l'amylose, qui se sépare lentement de sa solution après refroidissement. Cet amylose rappelle tout à fait celui de maïs: comme plusieurs auteurs l'ont déjà constaté, il est absolument exempt de phosphore. Il est à peine soluble dans l'eau; après

¹⁾ M. Samec et M. Blinc, Koll.-ch. Beih. **47**, 385 (1938).