

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<sup>1)</sup> 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-gélijants. Après avoir étudié jusqu'à présent exclusivement l'amidon de maïs, nous nous sommes adressés cette fois à la féculle 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

<sup>1)</sup> M. Samec et M. Blinc, Koll.-ch. Beih. 47, 385 (1938).

solubilisation au moyen d'alcali et neutralisation de la solution, celle-ci présente les mêmes phénomènes de vieillissement rapide qu'une solution d'amylose de maïs. Dissous dans de l'hydrate d'hydrazine, un échantillon d'amylose de pommes de terre présentait à peu près la viscosité-limite de l'amylose de maïs (voir fig. 1).

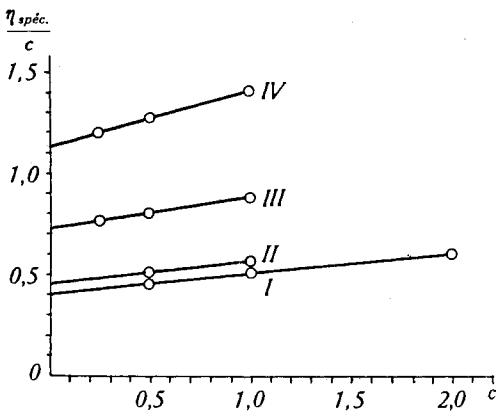


Fig. 1.

Viscosités des amyloses ( $c$  en gr./100 cm<sup>3</sup>).

I amylose de pommes de terre  
II amylose de maïs } dans l'hydrazine  
III méthylamylose de maïs  
IV méthylamylose de pommes de terre } dans le chloroforme.

L'amylose de pommes de terre méthylé ressemble également en tous points à l'amylose de maïs méthylé; comme ce dernier, il se laisse étirer en fils biréfringents et fournit des films résistants. La viscosité-limite de notre échantillon dépassait celle de notre amylose de maïs méthylé (voir fig. 1). Le poids moléculaire de l'amylose méthylé de pommes de terre a été trouvé, par mesure de la pression osmotique dans l'eau, égal à environ 40 000, ce qui correspond à un degré de polymérisation d'environ 200.

Comme *Hess* et *Krajnc*<sup>1)</sup>, nous avons trouvé dans l'amylose de pommes de terre environ 0,4% de groupes terminaux, soit dix fois moins que dans l'amylopectine. Une chaîne non-ramifiée du degré de polymérisation 200 contient 0,50% de groupes terminaux; comme le procédé de dosage des groupes terminaux comporte des erreurs considérables, nous pouvons dire que notre échantillon n'était pas ramifié du tout. Pour autant que, dans le domaine des mélanges d'homologues de polymérisations, il est permis de parler d'identité chimique, *les amyloses de pommes de terre et de maïs sont à considérer comme étant le même corps*.

<sup>1)</sup> *K. Hess et B. Krajnc, B.* **73**, 976 (1940).

Ajoutons ici quelques remarques concernant les travaux entrepris par d'autres auteurs au sujet des groupes terminaux de l'amylose de pommes de terre. D'après *Baird, Haworth et Hirst*<sup>1)</sup>, cet amylose contient autant de groupes terminaux que l'amidon (4%); mais ces auteurs ont utilisé un amylose qui était en réalité de l'amidon partiellement dégradé à l'acide chlorhydrique, produit qui n'a rien de commun avec l'amylose d'autres savants. Dans un amylose extrait d'amidon au moyen d'une solution de thiocyanate de potassium, *Freudenberg et Boppel*<sup>2)</sup> ont trouvé environ 5% de groupes terminaux. *Hess et Krajnc* n'ont pas pu confirmer ce résultat; dans de l'amylose obtenu d'après *Samec*<sup>3)</sup> à partir d'empois d'amidon surchauffé, par élimination électrodialytique de l'amylopectine, ils n'ont trouvé que 0,47—0,5% de groupes terminaux. Mais ces résultats se rapportent à des échantillons d'amylose qui n'avaient pas été obtenus par cristallisation; la solubilité de ces produits dans l'eau montre déjà qu'ils sont moins homogènes que l'amylose purifié par cristallisation, qui est à peine soluble dans l'eau. Voilà pourquoi nous parlons d'"amylose brut" toutes les fois qu'il s'agit d'échantillons d'amylose obtenus soit par électrodialyse, soit par élimination de l'amylopectine par congélation, soit encore par extraction à l'eau chaude, et nous réservons le terme d'"amylose" tout court aux produits purifiés par cristallisation et ne renfermant qu'un mélange d'homologues de polymérisation à chaînes non-ramifiées.

Par osmométrie en solution aqueuse, *Samec* (loc. cit.) avait déterminé à environ 200000 le poids moléculaire de l'amylose brut étudié par *Hess*. Or, les solutions aqueuses de l'amylose brut ne sont pas stables; l'amylose s'en sépare peu à peu, processus qui est précédé d'une association. Cette association progressive se traduit par l'accroissement de la résistance à l'action de la  $\beta$ -amylase. Le poids des particules déterminé par *Samec* en solution aqueuse par voie osmotique ne saurait donc représenter le poids moléculaire d'une chaîne à valences principales; il indique en réalité le poids moyen des agrégats de particules à un stade donné. En solution aqueuse sursaturée, on ne peut mesurer des équilibres; nous avons donc renoncé à toute détermination de la grandeur des particules en solution aqueuse.

### *L'erythro-amylose.*

Après un traitement à l'eau surchauffée, l'amidon soumis à l'électrodécantation est déposé en majeure partie (amylopectine) à l'anode; en répétant ce traitement avec le dépôt, on constate de nouveau une séparation en une fraction soluble et un dépôt. Après plusieurs répétitions, on obtient finalement un précipité qui est coloré en rouge par l'iode, ce qui lui a valu le nom d'"érythro-amylose" proposé par *Samec*. Cet auteur y voit le constituant de l'amidon responsable de la formation d'empois, l'amylopectine, à l'état pur et exempt d'amylose.

Il n'y a cependant pas de doute qu'il s'agit là d'un produit de dégradation hydrolytique de l'amylopectine, car le traitement à l'eau surchauffée produit une hydrolyse même en milieu neutre, comme le montre indubitablement l'augmentation de l'indice de cuivre. D'après un tableau numérique dû à *Samec*<sup>4)</sup>, une chauffe de deux heures à 126° (température calculée d'après la surpression indiquée de 20 lb./sq. inch) au pH 6 fait passer pour l'amidon de pommes de

<sup>1)</sup> *D. K. Baird, W. N. Haworth et E. L. Hirst*, Soc. 1935, 1201.

<sup>2)</sup> *K. Freudenberg et H. Boppel*, B. 73, 609 (1940).

<sup>3)</sup> *M. Samec*, Z. physiol. Ch. 203, 16 (1931).

<sup>4)</sup> *M. Samec*, Koll.-ch. Beih. 51, 438 (1940).

terre l'indice de cuivre de 3,1 à 6,3, ce qui correspond à la formation de 0,15 % de restes de glucose à fonction aldéhydique libre; cela signifierait une dégradation des chaînes à une longueur moyenne de 600 restes (p. m.  $\sim 100.000$ ). Dans la préparation de l'érythro-amylose, au cours de laquelle la surchauffe avec de l'eau est répétée, la dégradation doit être plus marquée encore.

L'effet hydrolytique de l'eau surchauffée est également mis en évidence par son action sur la dextrine résiduelle (érythrogranulose) résistant à l'action de la  $\beta$ -amylase. Après un traitement à l'eau de 120° pendant 30 minutes, cette dextrine est dégradée par la  $\beta$ -amylase<sup>1)</sup>; ce fait ne peut être expliqué que par la rupture hydrolytique de chaînes à l'intérieur de la molécule; par cette rupture (comme par celle provoquée par l' $\alpha$ -amylase) de nouveaux rameaux accessibles à l'action de la  $\beta$ -amylase prennent naissance.

Un érythro-amylose préparé d'après *Samec* par *Krajnc*<sup>2)</sup> présentait le pouvoir réducteur très considérable de 2,3 % (exprimé en maltose et déterminé selon *Willstätter* et *Schudel*), ce qui indiquerait un groupe aldéhydique libre pour environ 90 restes de glucose (p. m.  $\sim 15.000$ ). L'érythro-amylose méthylé possède en solution chloroformique une viscosité beaucoup plus faible que de l'amylopectine non-dégradée, méthylée; pour l'érythro-amylose méthylé, *Hess*<sup>3)</sup> indique

$$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} = 0,8$$

(pour  $c = 1 \text{ gr./100 cm}^3$ ) contre 6,4, valeur que nous avons trouvée pour la méthyl-amylopectine de pommes de terre. C'est là un nouvel argument pour considérer l'érythro-amylose comme résultant d'une dégradation très marquée, et comme possédant un poids moléculaire environ dix fois plus petit que l'amylopectine. En solution aqueuse, ce produit dégradé est coloré en rouge par l'iode, nuance qui est nettement différente de la coloration bleu-violette de l'amylopectine; elle rappelle bien plus les teintes rouges données avec de l'iode par les produits intermédiaires de dégradation  $\alpha$ -amylatique de l'amidon — les érythrodextrines — et n'est nullement caractéristique de l'amylopectine non dégradée.

D'après *Samec*<sup>4)</sup>, la dégradation de l'érythro-amylose par la  $\beta$ -amylase ne dépasse pas 42 %. Or, l'amylopectine elle-même subit une dégradation de 60 %; le traitement à l'eau surchauffée doit donc avoir eu pour conséquence une disparition partielle des parties de la molécule accessibles à l'action de l'enzyme, c'est-à-dire des rami-

<sup>1)</sup> *C. S. Hanes*, *New Phytologist* **36**, 197 (1937).

<sup>2)</sup> *K. Hess* et *B. Krajnc*, *B.* **73**, 976 (1940).

<sup>3)</sup> *K. Hess* et *E. Steurer*, *B.* **73**, 1076 (1940).

<sup>4)</sup> *M. Samec*, *Z. physiol. Ch.* **236**, 103 (1935).

fications extérieures; ces dernières subissent évidemment une hydrolyse avec une facilité particulière. Cette dégradation doit s'accompagner d'un accroissement de la teneur en groupes terminaux: effectivement, *Hess* et *Krajnc*<sup>1)</sup> trouvent dans l'érythro-amylose de pommes de terre 5 % de groupes terminaux, contre 4 % que nous avons trouvés pour l'amylopectine de même origine.

### *L'amylopectine de pommes de terre.*

Nous nous sommes intéressés en première ligne au constituant naturel; ce n'est donc pas l'érythro-amylose que nous avons étudié, mais l'amylopectine non dégradée que nous avons préparée en éliminant les constituants solubles de l'amidon par extractions répétées à l'eau de 70°.

L'amylopectine de pommes de terre se distingue nettement de celle de maïs. On sait que la première contient de l'acide phosphorique fixé sur le carbone 6 par estérification, comme *Posternak*<sup>2)</sup> l'a montré. Notre amylopectine contenait 0,08 % de phosphore combiné; chaque 250me reste de glucose environ est donc phosphorylé.

La teneur en groupes terminaux n'est certainement pas inférieure à celle de l'amylopectine de maïs, elle est peut-être même un peu plus élevée. Son dosage a souvent été effectué pour l'amidon de pommes de terre, dont l'amylopectine constitue les 90 %: *Hirst*, *Haworth*, etc.<sup>3)</sup> ont trouvé 4 % de groupes terminaux, comme *Hess*, *Schulze* et *Krajnc*<sup>4)</sup>, et *Freudenberg* et *Boppel*<sup>5)</sup> en ont trouvé 5 %. A titre de comparaison avec l'amidon de maïs, nous avons traité la méthylamylopectine de pommes de terre selon le procédé de *Hirst* et *Young*, ce qui nous a donné ~ 4 % de groupes terminaux contre 3,7 % pour le dérivé de l'amidon de maïs. Il se peut donc que l'amylopectine de pommes de terre soit un peu plus ramifiée que l'amylopectine de maïs.

Dans l'hydrate d'hydrazine et, pour le dérivé méthylé, dans le chloroforme, on enregistre des viscosités supérieures aux chiffres correspondants de l'amylopectine de maïs; le poids moléculaire de l'amylopectine de pommes de terre doit donc être sensiblement supérieur, mais ces données ne permettent pas de formuler des appréciations quantitatives.

Pour résumer les différences de constitution chimique des amidons de maïs et de pommes de terre, nous pouvons dire ceci: *l'amylopectine de pommes de terre contient un peu de phosphore combiné*, et

<sup>1)</sup> *K. Hess et B. Krajnc*, B. **73**, 976 (1940).

<sup>2)</sup> *Th. Posternak*, Helv. **18**, 1351 (1935).

<sup>3)</sup> *E. L. Hirst, M. T. Plant et M. D. Wilkinson*, Soc. **1932**, 2375; *D. K. Baird, W. N. Haworth et E. L. Hirst*, Soc. **1935**, 1201.

<sup>4)</sup> *K. Hess, H. A. Schulze et B. Krajnc*, B. **73**, 1069 (1940).

<sup>5)</sup> *K. Freudenberg et H. Boppel*, B. **73**, 609 (1940).

possède un poids moléculaire plus grand ainsi qu'une structure probablement un peu plus ramifiée que l'amylopectine de maïs; par contre il n'y a aucune différence entre les deux sortes d'amylase.

*Les différences physiques des empois des deux types d'amidon.*

On sait que l'amidon de maïs gonflé à l'eau chaude se solidifie rapidement après refroidissement, en donnant une gelée élastique et résistante; en même temps, l'opacité de l'empois, déjà trouble à chaud, augmente encore. L'amidon de pommes de terre gonflé reste par contre transparent et se solidifie beaucoup plus lentement en une gelée de faible résistance mécanique<sup>1)</sup>. Comme Katz l'a montré (observation que nous avons confirmée<sup>2)</sup>), l'apparition du trouble et la solidification sont dus à un phénomène de cristallisation; l'amidon de maïs, comme du reste celui de riz et de blé, a donc une faculté de cristallisation supérieure à celle de l'amidon de pommes de terre. Pour vérifier si cette différence est due à la structure morphologique des grains ou à des facteurs constitutionnels, nous avons détruit la structure de nos amidons en les dissolvant dans de l'hydrate de chloral aqueux et en reprécipitant ces solutions au moyen d'acétone; ces échantillons pulvérulants contenant tous les hydrates de carbone des amidons primitifs sans altération chimique aucune, ont été examinés en solution aqueuse d'environ 1,5 %. Assez rapidement, la solution d'amidon de maïs se troubla par cristallisation; la suspension était centrifugeable. La solution d'amidon de pommes de terre par contre se maintenait limpide durant des mois (fig. 2).

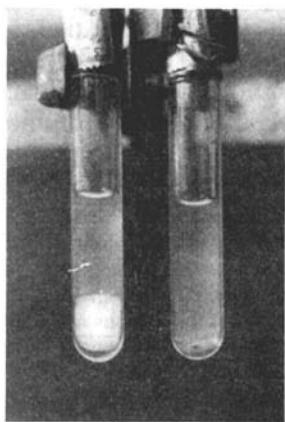


Fig. 2.

Solutions aqueuses: amidon de maïs (à gauche), amidon de pommes de terre (à droite) après 15 jours de repos et centrifugation.

<sup>1)</sup> cf. à ce sujet *W. Seck et G. Fischer, Koll. Z. 93, 207 (1940).*

<sup>2)</sup> *Helv. 23, 890 (1940)* où on trouvera encore d'autres indications bibliographiques.

En d'autres termes, non seulement la majeure partie des constituants de l'amidon de pommes de terre cristallise beaucoup plus difficilement que ceux de l'amidon de maïs, mais encore dans une solution de l'amidon total, les constituants cristallisables (par ex. l'amylose) sont maintenus en solution grâce à l'effet protecteur d'autres constituants de la féculle. Les différences dans la facilité de cristallisation des deux types d'amidon sont donc dues à des facteurs de constitution chimique. On pourrait penser à la présence de phosphore combiné dans le cas de l'amidon de pommes de terre, malgré sa faible quantité (1 phosphore pour 250 restes de glucose). Nous avons alors minéralisé le phosphore d'une solution aqueuse d'amidon de pommes de terre par l'action de la phosphatase du rein à  $p_{\text{H}}$  9, mais sans provoquer plus qu'une faible opalescence: évidemment, la tendance à la cristallisation n'est pas, ou n'est guère conditionnée par le phosphore. On provoque par contre l'apparition d'un trouble très marqué ainsi qu'une flocculation en ajoutant de très petites quantités d' $\alpha$ -amylase. Cette « coagulation enzymatique » a été décrite en détail par *Samec*<sup>1)</sup>. L' $\alpha$ -amylase scinde les grandes molécules en plus petites; la conclusion qui s'impose est donc que les molécules les plus grandes d'amylopectine, fonctionnant comme colloïdes protecteurs, sont démolies si bien que la cristallisation des molécules plus petites peut se faire; peut-être se trouve-t-il aussi que les fragments plus petits cristallisent mieux que les toutes grandes molécules. Une observation récente de *Seck* et *Fischer*<sup>2)</sup> semble appeler la même interprétation: après dégradation par l'acide minéral ou par une solution de peroxyde de sodium, l'amidon de pommes de terre fournit un empois qui se comporte comme celui de l'amidon de maïs et qui se prend rapidement en une gelée résistante.

La cause de la moindre tendance à la cristallisation et à la gélification que présente l'amidon de pommes de terre semble donc devoir résider essentiellement dans la présence d'amylopectines de poids moléculaire très élevé dans cet amidon.

A plus d'une reprise, on a du reste déjà observé que des mélanges de polymères à chaînes de très grand poids moléculaire cristallisent plus difficilement que des mélanges de plus petites molécules. Avec de la triacétylcellulose ou de la triméthylcellulose dégradées, on peut obtenir, d'après *Hess*<sup>3)</sup>, des agrégats microcristallins à partir de solutions, tandis que dans le cas des modifications à très grandes molécules, des produits cristallins ne peuvent prendre naissance que sous l'influence d'une action mécanique extérieure qui impose aux chaînes une orientation parallèle.

Nous avons été frappés d'un phénomène analogue dans le cas du chlorure de polyphosphonitrile<sup>4)</sup>: un produit hautement polymérisé, coriace et résistant, gardait, non étiré, l'état amorphe pendant des semaines, et ne cristallisait qu'après étirage, comme le caoutchouc; un produit de degré de polymérisation faible se solidifiait rapidement

<sup>1)</sup> *M. Samec et M. Bline, Koll.-ch. Beih.* **49**, 124 (1939).

<sup>2)</sup> *W. Seck et G. Fischer, Koll. Z.* **93**, 207 (1940).

<sup>3)</sup> *K. Hess, C. Trogus et G. Abel, Cellulosechemie* **16**, 79 (1935).

<sup>4)</sup> *K. H. Meyer, W. Lotmar et G. W. Pankow, Helv.* **19**, 930 (1936).

par cristallisation. Le caoutchouc légèrement dégradé (feuille anglaise) semble aussi se congeler plus rapidement que le caoutchouc non-dégradé. Le cas de l'amidon de pommes de terre, non dégradé et dégradé, rentre tout naturellement dans cette série d'exemples.

La viscosité élevée de l'empois d'amidon de pommes de terre semble également être en relation avec la faible tendance à la cristallisation de l'amylopectine correspondante, et, partant, indirectement aussi avec la grandeur et la ramification des molécules de l'amylopectine de pommes de terre.

Quant à la grosseur des grains d'amidon (dans la pomme de terre, ils sont beaucoup plus gros que dans le riz, le maïs ou le blé) elle ne semble pas jouer de rôle; par sédimentation, nous avons isolé de petits grains d'amidon de pommes de terre; l'empois préparé avec ces grains possédait la même viscosité que l'empois fait avec des grains de diamètre six fois plus grand, soit  $\eta_{\text{rel}} = 95$  à  $20^{\circ}$  pour l'empois à 1% préparé à  $100^{\circ}$ .

L'amidon de pommes de terre perd sa viscosité élevée par dissolution dans l'hydrate de chloral aqueux, précipitation et redissolution dans l'eau:  $\eta_{\text{rel}} = 3,5$  en solution à 1%. Dans l'empois aqueux de viscosité très élevée, les molécules de l'amylopectine sont associées en volumineux groupements hypermoléculaires, cause de cette viscosité si élevée; dans l'empois de maïs les associations d'amylopectine sont plus compactes, car le trouble intense indique la présence de micelles peu gonflées.

### Partie expérimentale.

*Préparation de l'amylose.* Pour pouvoir extraire l'amylose de pommes de terre sans démolir les grains gonflés, il ne faut pas dépasser la température de  $60^{\circ}$ . Dans le cas de la pomme de terre, les grains gonflés occupent un volume bien plus considérable qu'avec l'amidon de maïs; il faut donc travailler à de très faibles concentrations pour pouvoir séparer la phase aqueuse des enveloppes gonflées.

250 gr. d'amidon de pommes de terre ont été agités une heure dans 12,5 litres d'eau de  $60^{\circ}$ . Après sédimentation, on a filtré la solution; le filtrat a été absolument limpide. La solution d'amylose a été concentrée au cinquième de son volume dans le vide, à  $40-50^{\circ}$ . A 0—5°, huit à onze gr. d'amylose se séparent en quelques semaines. Le précipité contient 0,006% P. On l'a dissout dans de l'hydrate de choral aqueux, précipité en le coulant dans de l'acétone et extrait à l'acétone et à l'éther au *Soxhlet*; l'amylose ainsi obtenu était exempt de phosphore.

*Viscosité de l'amylose de pommes de terre dans de l'hydrate d'hydrazine à  $25,0^{\circ}$ .*

conc. en gr./100 cm <sup>3</sup>	$\eta_{\text{rel}}$	$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c}$
2	2,19	0,59
1	1,51	0,51
0,5	1,23	0,46
0		0,41

Dans le graphique de la fig. 1, on trouvera les valeurs de  $\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c}$  de l'amylose de pommes de terre réunies avec celles de l'amylose de maïs.

*Méthylation de l'amylose.* L'amylose a été méthylé au moyen de soude à 1 % et de sulfate de méthyle dans un courant d'hydrogène, à 45—55°<sup>1)</sup>. L'amylose de pommes de terre s'est comporté exactement comme celui de maïs. Le diméthylamylose (degré de méthylation obtenu après deux opérations) est soluble dans l'eau froide, le chloroforme et l'acétone, il est insoluble dans l'eau chaude et l'éther; sa solution aqueuse est colorée en brun par l'iode. En solution chloroformique, sa viscosité est inférieure à celle du triméthylamylose. Les films obtenus avec cette solution sont cassants. Humecté d'éther, le diméthylamylose se laisse étirer en fils. Après 12 méthylations, le produit a été dialysé d'abord contre de l'eau du robinet, puis contre de l'eau distillée, ensuite il a été isolé comme le dérivé de l'amylose de maïs. Par reprécipitation de sa solution chloroformique par l'éther, on obtient le triméthylamylose sous forme d'une masse filante qui dureit après dessiccation et qui devient très résistante.

Rendement: 19 gr. de méthylamylose de 30 gr. d'amylose; 42,5 % de groupes méthoxyle. Insoluble dans l'éther, la soude à 30 % et l'eau bouillante. Soluble dans le chloroforme, l'acétone, l'alcool benzylque, l'eau froide; la solution aqueuse est précipitée par le sulfate de sodium; coloration à l'iode, bleu foncé. Les films fournis par une solution chloroformique sont très solides et flexibles. Humecté de chloroforme, le méthylamylose se laisse étirer en longs fils fins et soyeux présentant de la biréfringence. Il y a donc accord complet entre les propriétés physiques et chimiques des amyloses de pommes de terre et de maïs.

*Viscosités des méthylamyloses de pommes de terre dans le chloroforme à 25,5°.*

conc. en gr./100 cm <sup>3</sup>	diméthylamylose		triméthylamylose (42,5% CH <sub>3</sub> O)	
	$\eta_{\text{rel}}$	$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c}$	$\eta_{\text{rel}}$	$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c}$
1	1,74	0,74	2,40	1,40
0,5			1,63	1,30
0,25			1,30	1,2
0				1,1

Pour le dosage des groupes terminaux par hydrolyse et glucosidification, on a procédé exactement comme pour l'amylose de maïs<sup>1)</sup>. Pour augmenter la précision du dosage, les premières fractions ont été prises très petites.

Substance mise en œuvre: 11 gr. de méthylamylose (42,5% CH<sub>3</sub>O)

Sirop a: 1,09 gr.; sirop b: 10,0 gr.;

ce dernier a été introduit dans le ballon à distillation après le passage de la fraction 5. La fraction 6 était déjà exempte de dérivé tétra.

<sup>1)</sup> *Helv.* **23**, 865 (1940).

frac- tion	temp. du bain	pression mm Hg	poids en gr.	$n_{D}^{16}$	tétra %	tétra en gr.
1	97—100°	0,01	0,074	1,4541	23	0,0174
2	97—100°	0,01	0,103	1,4551	15	0,0156
3	97—100°	0,01	0,123	1,4566	3	0,004
4	97—100°	0,01	0,154	1,4575		
5	97—100°	0,01	0,161	1,4575		
6	100—105°	0,01	0,100	1,4572		
7	105—115°	0,01	2,072	1,4577		
8	115—125°	0,01	2,564	1,4590		
9	115—125°	0,01	1,435	1,4599		
10	125—140°	0,01	1,529	1,4614		
11	140—180°	0,01	1,082	1,4715	di	
résidu			0,310			
			9,707			0,037

Le total de 0,037 gr. est augmenté de 10% de pertes. On arrive ainsi à 0,4% de groupes terminaux.

Le méthylamylose préparé par *Hess* et *Krajnc* à partir de leur amylose brut présentait une viscosité encore plus élevée dans le chloroforme (1 gr./100 cm<sup>3</sup>):  $\eta_{spéc.} = 1,7$ . c. Quoique l'amylose de départ possédât une viscosité inférieure à celle de l'amylose de maïs, les valeurs trouvées pour le méthylamylose de pommes de terre sont supérieures à celles du méthylamylose de maïs. Il est possible cependant que les poids moléculaires et le degré d'homogénéité moyens puissent varier d'un échantillon à l'autre pour chacun des deux amidons, ce qui pourrait causer ces divergences; au cours de la méthylation, on perd toujours une certaine quantité de constituants de faible poids moléculaire, qui restent en solution si bien que le produit final obtenu par méthylation se trouve enrichi en dérivés de termes de poids moléculaire élevé; cet enrichissement peut prendre des proportions variables selon les échantillons.

*Préparation de l'amylopectine de pommes de terre.* 20 gr. d'amidon de pommes de terre ont été suspendus dans 3,5 litres d'eau et agités une heure à 70°; après 24 heures de repos, on décante et recommence le traitement par l'eau à 70°; ces opérations sont encore répétées deux fois. Après dissolution dans l'hydrate de chloral et reprécipitation, le produit contenait 0,08% de phosphore.

*Viscosité de l'amylopectine de pommes de terre dans l'hydrate d'hydrazine à 25°.*  
(solution filtrée sur verre fritté 3 G 2)

$\eta_{rel}$ $c = 0,5$	$\eta_{rel}$ $c = 0,25$	$\eta_{rel}$ $c = 0,125$	$\lim_{c=0} \left[ \frac{\eta_{spéc.}}{c} \right]$
2,6	1,58	1,26	1,9

(concentrations  $c$  en gr./100 cm<sup>3</sup>)

*Méthylation de l'amylopectine.* L'amylopectine a été précipitée d'une solution dans de l'hydrate de chloral par l'acétone<sup>1)</sup> et méthylée ensuite dans un courant d'hydrogène en présence de 1% de soude, entre 45 et 55°. Au cours de la méthylation, le produit

<sup>1)</sup> *Helv.* **23**, 865 (1940).

se comporte exactement comme l'amyolectine de maïs; la diméthylamylopectine obtenue après deux opérations est colorée en brun par l'iode, sa viscosité est inférieure à celle de la triméthylamylopectine:  $\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} = 1,34$  (25°,  $c = 1$  gr./100 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub>). Après 15 méthylations, le produit ne contenait que 37% de méthoxyle. 5 nouvelles méthylations ont permis d'obtenir une substance contenant, après purification par électrodialyse, 42,2% de méthoxyle, et 0,066% de phosphore.

Tandis que le méthylamylose forme un sirop filant, le produit précipité ici de sa solution éthérrée est plastique et se gonfle en une masse spongieuse lors de la dessiccation dans le vide; après élimination des dernières traces d'éther, on obtient un produit cassant et fragile, formé de minces pellicules. L'analogie avec l'amyolectine de maïs est complète.

Le produit est soluble dans l'alcool benzylique, l'acétone, l'alcool, peu soluble dans l'eau froide, partiellement soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole et la soude à 30%. A l'ébullition, la méthylamylopectine est précipitée de sa solution aqueuse. Les films sont extrêmement friables. Gonflé, le produit ne se laisse pas étirer en fils. Par l'iодure de potassium ioduré, il est coloré en bleu, mais contrairement à ce qui se passe pour l'amyolectine de maïs, l'addition d'un excès de solution iodurée fait virer la couleur au violet. Viscosité dans le chloroforme (1 gr./100 cm<sup>3</sup>):

$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} = 6,4$ , contre 5,3 pour la triméthylamylopectine de maïs.

Pour le dosage des groupes terminaux, on a procédé comme d'habitude.

Premier essai: sirop a 1,3 gr.; sirop b 7,8 gr. Pression: 0,01 mm Hg.

fraction	temp. du bain	poids en gr.	$n_{\text{D}}^{16}$	tétra %	tétra en gr.
1	97—100°	0,159	1,4456	91	0,145
2	97—100°	0,131	1,4493	67	0,081
3	100—102°	0,145	1,4536	27	0,039
4	100—102°	0,208	1,4563	5,6	0,011
5	100—102°	0,627	1,4584		
6	110—115°	0,213	1,4569		
7	110—115°	0,326	1,4572		
8	110—115°	1,429	1,4572		
9	115—125°	2,297	1,4582		
10	115—125°	1,393	1,4588		
11	125—170°	0,890			
résidu		0,460			
		8,278			0,276
				+ 10% de pertes	28
					0,304

Résultat: 3,7% de tétraméthyl-méthylglucoside

*Comportement de solutions d'amidon.* Par dissolution dans des portions de 100 cm<sup>3</sup> d'hydrate de chloral aqueux à 33%, filtration sur verre fritté G 2, précipitation dans de l'acétone et lavage à l'acétone et l'éther, des prises de 2 gr. d'amidon respectivement de pommes de terre et de maïs ont été transformées en poudres fines, puis dissoutes chacune dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau par une brève ébullition. Les deux solutions n'étaient que faiblement opalescentes. La solution d'amidon de pommes de terre s'est conservée durant des mois sans altération; celle d'amidon de maïs s'est troublée après peu de jours de repos, avec

Deuxième essai:

fraction	temp. du bain	poids en gr.	$n_{D}^{16}$	tétra %	tétra en gr.
1	95—100°	0,173	1,4506	51	0,087
2	95—100°	0,139	1,4550	16	0,022
3	95—100°	0,133	1,4556	11	0,015
4	95—100°	0,170	1,4565	4	0,012
5	95—100°	0,140	1,4565	4	
6	105—110°	1,089	1,4586		
7	105—110°	0,493	1,4589		
8	110—170°	0,879			
9	110—170°	0,158			
résidu		0,100			
		3,474			
				+ 10% de pertes	0,136
					14
					0,150

Résultat: 4,3% de tétraméthyl-méthylglucoside.

formation d'un précipité volumineux qui a été centrifugé; comme la liqueur surnageante contenait encore les deux tiers de l'amidon primitif, un tiers s'était donc séparé (fig. 2). Soumise à une électrodialyse durant 24 heures (150 V, 10—20 mA), la solution d'amidon de pommes de terre est devenue tout à fait limpide, quelques trainées s'étant déposées, tandis que la majeure partie de la substance dissoute restait en solution.

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

## 50. Recherches sur l'amidon XIV.

### La réaction colorée à l'iode de l'amidon et du glycogène

par Kurt H. Meyer et P. Bernfeld.

(24. III. 41.)

La réaction colorée à l'iode des solutions d'amidon, connue de tous les chimistes, a souvent fait l'objet de recherches, mais aucune des théories formulées jusqu'à présent n'a rencontré une approbation générale. On sait qu'il ne s'agit pas d'une combinaison qu'on puisse formuler en proportions stoechiométriques; on sait aussi que la liaison entre iodé et amidon est due au jeu de valences secondaires; on ignore par contre au juste de quel genre de liaison il s'agit.

Commençons par donner un résumé succinct des faits connus concernant la réaction colorée de l'amidon ainsi que d'autres corps avec l'iode, avant d'exposer nos propres expériences dans ce domaine.