

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			0,136
				+ 10% de pertes	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 traînées 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 iode 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.

Toute théorie de la réaction colorée de l'iode avec l'amidon doit tenir compte du fait, révélé notamment par *Barger*, qu'il existe tout un groupe de substances donnant des réactions colorées semblables; il serait donc vain de vouloir ramener la réaction à l'iode à un rôle joué par des particularités de constitution qui ne se trouvent que dans l'amidon. Nous devons dès lors repousser la théorie développée récemment par *Freudenberg*¹⁾, d'après laquelle l'iode s'interposerait à l'intérieur des molécules d'amidon roulées en ressorts à boudin qui pourraient loger tout juste les molécules d'iode. Car l'iode donne des réactions colorées très foncées avec certaines substances telles que l'alcool polyvinylique ou la méthylcellulose, dont les molécules sont rectilignes à l'état cristallisé de sorte qu'en solution, elles ne sont sûrement pas roulées en spirales. En outre, des réactions colorées à l'iode s'observent encore avec d'autres corps que les deux cités, par exemple avec le triméthylamylose et la cellulose gonflée au chlorure de zinc, ainsi qu'avec certaines suspensions colloïdales et certains précipités finement divisés tels que: les acétates et propionates basiques de lanthane et de praséodyme²⁾, le dérivé sodé du carbéthoxyhydrindène³⁾, l'*o*-oxychalcone³⁾, le benzylidène-phthalide³⁾, l'acétocoumarine et les méthyl-cyclo-acétals de l'acétol et de l'acétoïne⁴⁾. Pour tous ces corps, la réaction fait défaut soit en solution à dispersion moléculaire, soit à l'état de cristallisation nette: la réaction colorée n'apparaît que pour les précipités colloïdaux à réseaux fortement dérangés. De ces faits, il est permis de conclure que probablement, les molécules d'iode sont interposées dans les fissures de ces particules, et que le changement de l'absorption de la lumière par l'iode est lié à cette interposition. Un cas analogue est représenté par le bleu d'outremer.

De ce qui précède, on en vient à se demander si la coloration bleue de l'amidon par l'iode est due à un phénomène analogue, c'est-à-dire si ici encore on a à faire à des agrégats hypermoléculaires ou micelles de l'amidon, dans les fissures desquelles l'iode subirait une influence semblable à celle qui intervient dans le cas des précipités signalés plus haut. Par colorimétrie, nous avons examiné la relation entre l'absorption de la lumière, servant à mesurer la concentration du composé bleu, et les concentrations des composants; nous avons constaté que cette absorption est proportionnelle, non pas directement aux concentrations respectives de l'amidon et de l'iode, mais à des puissances plus élevées de chacune de ces concentrations:

$$K \cdot [\text{iodure d'amidon}] = [\text{amidon}]^n \cdot [I_2]^m \quad (n \text{ et } m \sim 2)$$

¹⁾ *K. Freudenberg*, *Naturwiss.* **27**, 850 (1939).

²⁾ cf. *D. Krüger* et *E. Tschirsch*, *B.* **63**, 828 (1930).

³⁾ *G. Barger* et *F. J. Eaton*, *Soc.* **125**, 2407 (1924).

⁴⁾ *M. Bergmann*, *B.* **57**, 755 (1924).

Ce résultat montre que plusieurs molécules d'iode se combinent à plusieurs molécules d'amidon pour former le corps bleu: celui-ci représente un agrégat hypermoléculaire. Une solution d'amylose de maïs pur se comporte de la même manière vis-à-vis de l'eau iodée.

Dans une solution aqueuse diluée d'amylose, l'iode produit une coloration bleu pur; la solution possède les propriétés d'un colloïde instable; elle est floculée par addition d'électrolytes tels que l'acide chlorhydrique ou le sulfate de sodium. La composition du précipité bleu-noir varie selon celle de la solution; avec de l'iode en excès, on obtient un corps représenté à peu près par $I_{2n}(C_6H_{10}O_5)_{10n}$, et avec un excès d'amylose approximativement $I_{2n}(C_6H_{10}O_5)_{20n}$. D'après nos observations et contrairement à d'anciennes indications, les ions d'iode ne sont indispensables ni pour la réaction colorée ni pour la floculation de la combinaison iodée. L'eau par contre est indispensable: l'amidon séché à l'air est coloré par les vapeurs d'iode, tandis que le même produit rigoureusement séché reste incolore. De l'amylose fractionné qui a perdu son hydrosolubilité au cours de sa purification ne se colore plus que très faiblement, déjà après simple dessiccation à l'air.

La nuance des solutions dépend de la constitution de l'hydrate de carbone comme le montre l'énumération suivante: l'amylose (non ramifié) donne une coloration bleu pur, l'amylopectine de pommes de terre (ramifiée) donne une nuance bleu-violet; les érythro-amyloses et les dextrines résiduelles (érythro-granuloses) plus ramifiées donnent une nuance rouge; le glycogène, encore plus ramifié, a une réaction brun-rouge, tandis que le composé à structure la plus irrégulière, la dextrine résiduelle du glycogène, ne produit plus qu'un foncement en brun de la couleur jaune de la solution d'iode. Ce n'est guère un hasard que la nuance de la coloration à l'iode présente certaines relations avec la tendance à la cristallisation qui s'affaiblit en passant de l'amylose au glycogène amorphe: des molécules d'une forme admettant l'apparition de cristallites s'unissent en solution aqueuse avec production de micelles dans lesquelles l'iode s'interpose avec une coloration bleue; cette action sur l'iode est d'autant plus faible que la tendance à la formation de micelles est moins marquée. Il semble donc bien exister une *relation entre la nuance de la réaction et la longueur des tronçons de chaîne non-ramifiés*, car plus ces tronçons sont longs, et plus la cristallisation et la formation de micelles sont facilitées. C'est ce qui explique probablement aussi le fait que même l'amylose non-ramifié peut donner naissance, par dégradation α -amylatique ou acide, à des produits intermédiaires qui se colorent en rouge avec l'iode: les chaînes sont démolies au point que les fragments courts qui restent ne suffisent plus pour la formation de micelles bien ordonnées.

A côté de la constitution chimique, d'autres facteurs purement physiques ont également une influence sur la nuance de la réaction;

c'est ainsi par exemple que cette nuance vire souvent du bleu au rouge-brun au cours de la dessiccation, pour revenir au bleu primitif lorsqu'on ajoute de l'eau. Il résulte de ce qui précède que *la combinaison bleue iode-amidon est formée par des micelles, dans les fissures desquelles l'iode (en présence d'eau) subit une influence qui déplace ses bandes d'absorption de la lumière.*

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Essais sur le rôle de la concentration dans l'équilibre iodure d'amidon \rightleftharpoons *iode + amidon.*

a. Concentration constante d'amidon, concentration variable d'iode.

A 25 cm³ d'une solution d'amidon de *Zulkowsky* à 1% on ajoute 1 cm³ d'iode 0,01-n. dans de l'iodure de potassium: solution I. 10 cm³ de cette solution sont dilués par addition de 10 cm³ de la solution d'amidon primitive: solution II. Au colorimètre, il y a égalité de nuance entre des couches de 30 mm. de solution II et de 7 mm. de solution I. A concentration d'amidon constante, les intensités, et partant les concentrations en combinaison d'addition, varient dans le rapport 1 : 4 pour une variation des concentrations d'iode de 1 : 2.

b. Concentration constante d'iode, concentration variable d'amidon.

A 150 cm³ de solution d'iode 0,01-n. dans de l'iodure de potassium, on ajoute 1 cm³ de solution d'amidon de *Zulkowsky* à 1%: solution III. 10 cm³ de cette dernière sont additionnés de 10 cm³ de la solution 0,01-n. d'iode: solution IV. Pour la comparaison colorimétrique, nous avons employé une lumière de sodium d'intensité réduite, par l'interposition d'une couche de 3 cm. d'iode environ 0,05-n., de telle sorte que des couches de 30 et de 7 mm. d'iode 0,01-n. ne présentaient pas de différence d'intensité. 30 mm. de solution IV correspondent à 9 mm. de solution III. A concentration d'iode constante, les intensités, et partant les concentrations en combinaison d'addition, varient dans le rapport 1 : 3,3 pour une variation des concentrations d'amidon de 1 : 2.

A 150 cm³ d'une solution aqueuse d'iode de 0,01% (exempte d'iodures) on ajoute 1 cm³ de solution d'amylose de maïs de 0,15%: solution V. 10 cm³ de cette solution sont dilués par addition de 10 cm³ de la même solution d'iode: solution VI. A notre lumière de sodium, 40 mm. de la solution VI correspondent à 10 mm. de la solution V. Lorsque la teneur en amylose tombe à la moitié, la concentration en combinaison d'addition tombe donc au quart.

Combinaisons d'addition entre amylose de maïs et iode: préparation et analyse.

a. Précipitation en présence d'iode en excès: 0,2 gr. d'amylose de maïs ont été dissous dans 200 cm³ d'eau bouillante et filtrés. Après refroidissement, la solution (contenant environ 0,06% d'amylose) a été partagée en deux prises de 100 cm³ dont chacune a été additionnée de 50 cm³ de solution aqueuse d'iode saturée à froid. Dans les solutions bleu foncé obtenues, l'addition de 14 cm³ ClH 2-n. a précipité la combinaison d'addition. Pour le dosage de l'iode fixé, l'une des prises a été centrifugée énergiquement, le précipité a été débarrassé aussi complètement que possible de la solution colorée en jaune, par décantation; après décomposition du produit d'addition par 4,5 cm³ de thiosulfate 0,02-n., on a titré l'excès de ce réactif à l'iode 0,02-n. Pour le dosage de l'amylose, le précipité centrifugé de la seconde prise a été décomposé au moyen d'acétone à chaud; le résidu a été lavé à l'acétone, séché et pesé; il était exempt d'halogène.

thiosulfate 0,02-n. consommé cm ³	I ₂ trouvé gr.	amylose trouvé gr.
3,42	0,0087	0,055
3,41	0,0086	0,055
3,67	0,0093	0,061

On trouve donc 10 restes de glucose par molécule d'iode.

b. Précipitation en présence d'amylose en excès: les prises de solution d'amylose préparées comme indiqué plus haut ont été additionnées de 10 cm³ seulement de solution d'iode, au lieu de 50 cm³. Après précipitation par l'acide chlorhydrique, la solution était incolore et pratiquement exempte d'iode.

thiosulfate 0,02-n. consommé cm ³	I ₂ trouvé gr.	amylose trouvé gr.
1,25	0,00324	0,038
1,25	0,00324	0,039

Ici, 20 (plus exactement 19,2) restes de glucose correspondent à une molécule d'iode.

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

51. Arnidiol¹⁾ aus den Blüten des Löwenzahns (*Taraxacum officinale* L)

von J. Zimmermann.

(25. III. 41.)

Aus den Blüten des Löwenzahns konnte ein Triterpen-diol isoliert werden, das als Arnidiol identifiziert wurde²⁾. Es kann somit zu den in der Literatur bereits beschriebenen Vorkommen von Triterpen-diolen in den Blüten von Compositen ein weiteres hinzugefügt werden.

Die Compositen-Blüten, in denen das Vorhandensein von Triterpen-diolen festgestellt wurde, sind: *Arnica montana*, aus denen *Klobb* zum erstenmal das Arnidiol³⁾ isoliert hat; ferner hat derselbe Autor aus *Tussilago farfara* das Faradiol⁴⁾ gewonnen. Dazu sind wahrscheinlich noch *Helianthus annuus*⁵⁾ (Sonnenblume) und *Calendula officinalis*⁶⁾ (Ringelblume) zu zählen, aus denen *Zechmeister* und Mitarbeiter das Helisterin isoliert haben. *Zechmeister* bezeichnet

¹⁾ 5. Mitteilung über Triterpen-diole; 4. Mitt. Helv. **23**, 1110 (1940).

²⁾ Bei der Isolierung des Xantophylls aus Löwenzahn-Blüten erhielten *Karrer* und *Salomon*, Helv. **13**, 1066 (1930), einen Begleitstoff vom Smp. 247—248°, der wahrscheinlich identisch ist mit dem hier beschriebenen Arnidiol.

³⁾ C. r. **138**, 764 (1904).

⁴⁾ C. r. **149**, 999 (1909).

⁵⁾ Z. physiol. Ch. **238**, 204 (1936).

⁶⁾ Z. physiol. Ch. **208**, 26 (1932).