

**107. Recherches sur l'amidon XXIII. La composition de l'amidon de feuilles, de germes et de tubercules de pommes de terre**

par Kurt H. Meyer et P. Heinrich.

(1. VII. 42.)

Au cours des recherches chimiques sur l'amidon, on s'est surtout occupé d'amidons facilement accessibles, comme celui de pommes de terre ou de céréales, alors que les amidons transitoires ou d'assimilation ont encore été peu étudiés. Il nous a semblé intéressant d'étudier la composition des amidons d'une seule et même plante. Nous avons choisi la pomme de terre. Nous avons examiné à côté de l'amidon d'assimilation des feuilles vertes, l'amidon des pousses jeunes, encore pâles, des pommes de terre germées. Nous avons trouvé que ces pousses étaient riches en amidon.

L'amidon de feuilles de pommes de terre se compose, le soir d'un jour ensoleillé, de grains de 0,5—1,5  $\mu$  de diamètre. Dans de jeunes germes se trouvent de nombreux grains de 5,5—15  $\mu$  de diamètre. Le grain d'amidon de tubercule a un diamètre de 15—35  $\mu$ .

Les grains d'amidon se constituent d'amylose non-ramifié et d'amylopectine ramifiée. Comme l'amylose pur est dégradé intégralement par la  $\beta$ -amylase, alors que l'amylopectine ne l'est que partiellement, la dégradation par cette enzyme donne déjà une indication sur la teneur en amylose. La limite de dégradation de l'amylopectine étant de 50—55 %, plus cette limite est dépassée, plus cet amidon est riche en amylose. Voici nos résultats.

Tableau I.

	% de dégradation	% de corps résiduel
Amidon de feuilles . .	54,5	45,5
Amidon de tubercules .	64,5	35,5
Amidon de germes . .	78	22

On peut conclure de ces résultats que la teneur en amylose présente de grands écarts.

Nous avons effectué, autant que cela était possible, le fractionnement de l'amidon en amylose et en amylopectine que nous avons soumis séparément à la dégradation, afin d'en tirer des conclusions plus précises. On peut extraire un amylose pur des grains isolés par chauffage modéré avec de l'eau; à température plus élevée, la plus grande partie de l'amylose passe en solution, mais elle est souillée d'amylopectine solubilisée. Nous n'avons pas pu appliquer cette méthode

de travail, car nous n'avons pas réussi à isoler une quantité suffisante de grains intacts. Suivant le procédé de *Pucher et Vickery*<sup>1)</sup>, nous avons extrait l'amidon de feuilles et de pousses par une solution chaude de chlorure de calcium. On précipite ensuite par le triiodure de potassium, décompose la combinaison iodée et obtient ainsi un mélange pulvérulent des constituants d'amidon. Ce mélange se laisse fractionner par électrodialyse d'après la méthode de *Samec* en une solution limpide contenant l'amylose et un précipité gélatineux contenant l'amylopectine.

On n'obtient pas par ce procédé une séparation complète de l'amylose et de l'amylopectine; la solution n'est pas dégradée intégralement par la  $\beta$ -amylase: il reste une certaine quantité de dextrine résiduelle provenant de l'amylopectine entraînée.

Cette quantité de dextrine correspond à une certaine quantité d'amylopectine qui se calcule par multiplication de la quantité de dextrine par un facteur. Celui-ci s'obtient par la dégradation de l'amylopectine pure; il est égal au quotient amylopectine/dextrine résiduelle.

Tableau II.

	Amylose brut %	Amylopectine brute %	Dégénération de l'amylopectine %	facteur	Dégénération de la fraction d'amylose	Teneur de l'amylose brut en amylopectine
Amidon de feuilles .	21,5	78,5	52	2,1	91,5	18
Amidon de tubercules	37	63	55,5	2,2	75	55
Amidon de germes .	73	27	56,2	2,3	84	37

Teneur de l'amylose brut en amylose pur en %	Teneur de l'amidon en amylose en %	Teneur de l'amidon en amylopectine en %
82	17	83
45	18	82
63	46	54

Ces chiffres ne représentent pas des valeurs exactes, car il est possible qu'il existe de l'amylopectine peu ramifiée se dégradant plus loin que 55%; sa présence abaisserait la teneur en amylose.

L'amidon de feuilles ne contient que 0,015% de phosphore, alors que celui de germes et de tubercules a une teneur de 0,06% en phosphore lié.

<sup>1)</sup> G. W. Pucher et H. B. Vickery, Ind. Eng. Chem., An. Ed. **8**, 92 (1936).

### Partie expérimentale.

#### 1. Préparation de l'amidon de feuilles.

350 gr. de feuilles de pommes de terre, cueillies le soir d'un jour ensoleillé du mois de juin, sont plongées immédiatement dans l'eau chaude, puis séchées au vide à 60° (poids sec: 39 g). On les hache, on extrait la chlorophylle par le méthanol, puis par l'acétone pendant quelques heures au réfrigérant à reflux et on les sèche. On les triture avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau et 15 gr. de sable de quartz. On additionne 70 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de calcium à 50 % et 0,1 g de carbonate de magnésium et chauffe pendant 1 heure à 90°; le pH est maintenu légèrement alcalin (pH de 8—8,5) par addition de carbonate de magnésium. La masse pâteuse est exprimée fortement et extraite de la même manière jusqu'à ce que l'extrait ne donne plus de réaction avec l'iode après acidification (3 ou 4 fois). Les extraits réunis sont filtrés sur la laine de verre, additionnés de 5—10 gr. de chlorure de sodium et de quelques gouttes d'acide acétique, puis précipités par 5 cm<sup>3</sup> de solution de triiodure de potassium à 12 %. On centrifuge, lave quelquefois avec l'alcool à 60 %, décompose par quelques gouttes de solution concentrée d'hydrogénosulfite de sodium<sup>1</sup>), neutralise par de l'hydrogénocarbonate de sodium<sup>2</sup>) solide, porte au volume de 50 cm<sup>3</sup> et dialyse contre l'eau distillée jusqu'à ce que la solution ne donne plus de réaction au nitrate d'argent ni au chlorure de baryum. On centrifuge un précipité inorganique; la solution limpide, légèrement teintée en jaune, est précipitée par son double volume d'alcool, puis décantée, lavée à l'alcool et à l'éther et séchée.

Rendement: 1,55 gr. c.-à-d. 4 % de la substance sèche.

L'amidon obtenu se dissout dans l'eau froide déjà.

0,1191 gr. donnent 0,02 mgr. de P correspondant à une teneur en phosphore de 0,015% (méthode colorimétrique selon *Folin-King*).

#### 2. Préparation de l'amidon à partir des germes de pommes de terre.

On hache des germes de pommes de terre pâles longs de 5 à 10 cm (mois de mai), écrasés à la presse à main, on lave à l'eau froide et on sèche. 50 gr. de germes donnent 4,65 gr. de substance sèche que l'on traite suivant la méthode décrite précédemment avec du chlorure de calcium et du triiodure de potassium sans extraction préalable à l'alcool; nous avons obtenu 0,85 gr. d'amidon, c.-à-d. 19 % de la substance sèche.

L'amidon obtenu est facilement soluble dans l'eau.

0,1267 gr. donnent 0,07 mgr. de P correspondant à une teneur en phosphore de 0,06% (méthode de *Folin-King*).

<sup>1)</sup> NaHSO<sub>3</sub>, comparer *Helv.* **23**, 1019 (1940).

<sup>2)</sup> NaHCO<sub>3</sub>, voir loc. cit.

### 3. Désagrégation de l'amidon de tubercules.

On traite au bain-marie, en agitant souvent, 1,2 gr. d'amidon de pommes de terre du commerce (correspondant à environ 1 gr. d'amidon déshydraté) par 100 cm<sup>3</sup> d'une solution neutralisée de chlorure de calcium à 35 %, additionnée de 0,1 gr. de carbonate de magnésium. On laisse couler la solution trouble refroidie dans 3 volumes d'alcool à 95 % en un filet mince et en agitant très fortement. On filtre, lave avec beaucoup d'alcool et pour finir avec de l'acétone et sèche au vide sur du pentoxyde de phosphore. La poudre obtenue, qui contient encore des constituants inorganiques, se dissout facilement dans l'eau en donnant une solution légèrement opalescente.

### 4. Électrodialyse.

La solution aqueuse à 0,2 % de l'amidon fraîchement préparé est électrolialysée dans l'appareil de *Pauli*, d'abord avec 50 V de tension jusqu'à ce que le courant soit tombé à 10 MA, puis 8 heures à 130 V et 5—10 MA. Il se dépose alors une masse gélatineuse qui peut être séparée par siphonage de la solution limpide. Le précipité est trituré de nouveau avec de l'eau, électrodialysé une nouvelle fois et l'eau décantée additionnée à la solution obtenue précédemment (solution d'amylose brut). On concentre cette solution, mesure le volume et détermine la teneur en hydrate de carbone après hydrolyse selon *Bertrand*. On détermine la quantité d'amylopectine dans le gel selon la même méthode.

La teneur totale en amidon a été établie par addition des valeurs trouvées pour l'amylose et pour l'amylopectine bruts.

Tableau III.

	Amidon total	Teneur du sol en amidon (amylose brut)	% d'amylose brut	Teneur du gel en amidon (amylopectine brute)	% d'amylopectine
Feuilles .	0,688 gr.	0,148 gr.	21,5	0,540 gr.	78,5
Germes . .	2,856 gr.	2,091 gr.	73	0,765 gr.	27
Tubercules	1,368 gr.	0,506 gr.	37	0,862 gr.	63

### 5. Dégradation par la $\beta$ -amylase.

**Enzyme:** On a employé deux enzymes I et II, préparées à partir de la farine de céréales selon une prescription citée précédemment<sup>1)</sup>). La  $\beta$ -amylase préparée à partir des farines que l'on trouve actuellement dans le commerce, présente, après une seule précipitation à l'alcool, une réduction propre augmentant avec le temps. C'est pourquoi nous avons maintenu à une température de 35° la solution de l'enzyme brute jusqu'à ce que la réduction propre n'augmente

<sup>1)</sup> Helv. **23**, 1472 (1940).

plus. Puis on a précipité l'enzyme dans les conditions habituelles. L'activité a été déterminée selon les données antérieures<sup>1)</sup>.

1 mgr. d'enzyme I libère en 10 minutes à 35° d'une solution d'amidon de Zulkowski à 1%, 19,4 mgr. de maltose, 1 mgr. de l'enzyme II, 90 mgr. de maltose.

Les concentrations employées pour chaque essai sont données en mg %.

Essais: 20 cm<sup>3</sup> de solution d'amidon (0,3—0,5 %) sont chauffés modérément avec 2 cm<sup>3</sup> NaOH 2-n., traités après refroidissement avec 8 cm<sup>3</sup> d'acide acétique 1-n. et additionnés de 10 cm<sup>3</sup> d'enzyme. Les essais sont « rajeunis » après 6—12 heures: on additionne à 10 cm<sup>3</sup> de l'essai 1 cm<sup>3</sup> NaOH 2-n. et chauffe modérément, introduit après refroidissement 4 cm<sup>3</sup> d'acide acétique 1-n. puis 5 cm<sup>3</sup> d'enzyme. On a fait des prises de 5, puis de 2 et de 1 cm<sup>3</sup> aux durées indiquées dans les tableaux suivants; on a déterminé leur teneur en maltose selon la méthode de Bertrand. Les valeurs obtenues ont été calculées pour plus de clarté en grammes pour un volume de 100 cm<sup>3</sup> et celles établies après le « rajeunissement » ramenées à la solution de départ.

#### Essai No. 1.

Dégénération de l'amidon total de feuilles de pommes de terre

conc. en amidon 0,415 gr./100 cm<sup>3</sup>

conc. en enzyme II 0,8 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
1	0,182	43,9
3 1/4	0,183	44,1
3 3/4	Rajeunissement	
5	0,210	50,6
23	0,215	51,8
30 1/4	0,220	53,0
47	0,226	54,5

#### Essai No. 2.

Dégénération de l'amylopectine de feuilles de pommes de terre

conc. en amylopectine 0,323 gr./100 cm<sup>3</sup>

conc. en enzyme II 0,8 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
1	0,153	47,4
16 1/2	0,159	49,2
19	0,159	49,2
20	Rajeunissement	
24 1/2	0,170	52,6
48 1/2	0,168	52,0

<sup>1)</sup> Helv. **23**, 1471 (1940).

**Essai No. 3.**

Dégradation de l'amylose de feuilles de pommes de terre

conc. en amylose 0,198 gr./100 cm<sup>3</sup>

conc. en enzyme II 0,8 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
1	0,115	58,1
3	0,132	66,7
17	0,132	66,7
17 ½	Rajeunissement	
20 ½	0,157	79,3
26 ½	0,173	87,4
42 ½	0,181	91,4

**Essai No. 4.**

Dégradation de l'amidon total de germes de pommes de terre

conc. en amidon 0,245 gr./100 cm<sup>3</sup>

conc. en enzyme II 0,8 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
1 ½	0,132	53,9
5 ½	0,168	68,6
6	Rajeunissement	
8	0,181	73,9
22	0,192	78,4

**Essai No. 5.**

Dégradation de l'amylopectine de germes de pommes de terre

conc. en amylopectine 0,392 gr./100 cm<sup>3</sup>

conc. en enzyme I 40 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
1	0,1315	33,5
5	0,187	47,7
5 ½	1er Rajeunissement	
7 ½	0,220	56,1
23	0,227	57,9
24 ½	2e Rajeunissement	
27 ½	0,220	56,1

**Essai No. 6.**

1<sup>ère</sup> Dégradation de l'amylose de germes de pommes de terre  
conc. en amylose 0,349 gr./100 cm<sup>3</sup>  
conc. en enzyme I 40 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
1 $\frac{1}{4}$	0,195	55,9
2 $\frac{1}{2}$	0,214	61,3
8 $\frac{1}{2}$	0,271	77,6
8	Rajeunissement	
9 $\frac{3}{4}$	0,252	72,2
25 $\frac{1}{4}$	0,288	82,5

**Essai No. 7.**

2<sup>ème</sup> Dégradation de l'amylose de germes de pommes de terre  
conc. en amylose 0,349 gr./100 cm<sup>3</sup>  
conc. en enzyme I 40 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
$\frac{3}{4}$	0,128	36,7
1 $\frac{3}{4}$	0,189	54,2
4 $\frac{1}{2}$	0,218	62,5
6 $\frac{3}{4}$	0,220	63,0
7 $\frac{1}{4}$	Rajeunissement	
9 $\frac{1}{4}$	0,252	72,2
24 $\frac{3}{4}$	0,300	86,0

**Essai No. 8.**

Amidon total de tubercules de pommes de terre  
conc. en amidon 0,880 gr./100 cm<sup>3</sup>  
conc. en enzyme I 40 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
$\frac{1}{2}$	0,366	41,6
2	0,470	53,4
4	0,498	56,6
4 $\frac{3}{4}$	Rajeunissement	
6	0,504	57,3
19	0,544	61,8
24	0,580	65,9

**Essai No. 9.**

Amidon total de tubercules de pommes de terre  
conc. en amidon 0,280 gr./100 cm<sup>3</sup>  
conc. en enzyme II 0,8 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
1 1/2	0,118	42,1
6 1/2	0,149	53,2
7	Rajeunissement	
22 1/4	0,177	63,2

**Essai No. 10.**

Amylopectine de tubercules de pommes de terre  
conc. en amylopectine 0,242 gr./100 cm<sup>3</sup>  
conc. en enzyme II 0,8 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
2	0,112	46,3
6	0,128	52,9
22	0,129	53,3
27	0,127	52,5
29	Rajeunissement	
29 1/2	0,128	52,9
45 1/2	0,135	55,8
48	0,138	57,0

**Essai No. 11.**

Amylopectine de tubercules de pommes de terre  
conc. en amylopectine 0,170 gr./100 cm<sup>3</sup>  
conc. en enzyme II 0,8 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
1	0,081	47,6
3 1/2	0,085	50,0
18 1/2	0,094	55,3
23	0,094	55,3
26	Rajeunissement	
43	0,105	61,8
46	0,105	61,8

**Essai No. 12.**

Amylose de tubercules de pommes de terre  
conc. en amylose 0,198 gr./100 cm<sup>3</sup>  
conc. en enzyme II 0,8 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
1	0,115	58,1
3	0,131	66,2
17	0,131	66,2
17 ½	Rajeunissement	
20 ½	0,158	79,8
26 ½	0,173	87,4
41 ½	0,181	91,4

Genève, Laboratoire de Chimie organique  
et inorganique de l'Université

**108. Études sur les matières végétales volatiles. XIX<sup>1)</sup>.  
Parachors, caractères réfractométriques et effet *Raman*  
de la pipériténone et de cétones voisines**

par Y. R. Naves et G. Papazian.

(2. VII. 42.)

Dans la précédente communication<sup>1)</sup>, nous avons décrit l'obtention à l'état pur de la pipériténone (p-menthadiène-1,4(8)-one-(3)) et étudié son absorption et celle de cétones voisines (1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3), pipéritone, pulégone) dans l'ultra-violet. La présente communication est destinée à étendre notre connaissance des caractères physico-chimiques comparés de ce groupe de cétones.

Les valeurs de parachor figurent dans le tableau ci-après, à côté des valeurs calculées sur la base des incrément de Sugden<sup>2)</sup>. Les valeurs suivantes ont été précédemment observées pour la pulégone: 390,2<sup>3)</sup> 387,6<sup>4)</sup>.

	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	γ t	t	P. mes.	P. calc.
1-Méthyl-cyclohexène-1-one-(3)	0,9659	35,09	24,4°	279,0	277,1
Pipéritone . . . . .	0,9310	30,43	22,6°	383,8	394,1
Pulégone. . . . .	0,9374	31,48	19,5°	384,4	394,1
Pipériténone . . . . .	0,9776	38,02	19,4°	381,3	383,1

<sup>1)</sup> XVIIIe Communication, Helv. **25**, 1023 (1942).

<sup>2)</sup> Sugden, Soc. **1924**, 1178; Sugden, Wilkins, Soc. **1927**, 142.

<sup>3)</sup> Manzoni-Ansidei, C. **1938**, I, 3188.

<sup>4)</sup> Doeuvre, Perret, Bl. [5] **2**, 301 (1935).