

formation de positions cycliques restant d'abord inchangée, cette accélération influencerait seule la formation des polyesters.

Si, en outre, on distille un peu trop vite, comme nous le fîmes dans notre tout premier essai, ce phénomène serait encore accentué et expliquerait les mauvais rendements observés.

Il y a donc bien des chances pour que la lactonisation en phase gazeuse soit effectivement un cas spécial de la trans-estérification de *Spanagel* et *Carothers* (l. c.), au même titre que celle des esters polyalcooliques d'acides ω -hydroxycarboniques étudiée par *Collaud*¹⁾.

Genève, Laboratoires de la Maison
Firmenich & Cie (Succrs de *Chuit, Naef & Cie*).

20. Recherches sur l'amidon XXXVI²⁾.

La perméthylation de la lichénine

par Kurt H. Meyer et P. Gürtler.

(1 XII 47)

Le problème de la méthylation totale (perméthylation) des polysaccharides n'a pas encore trouvé jusqu'ici de solution satisfaisante.

En ce qui concerne plus spécialement la perméthylation de la lichénine, on a essayé d'augmenter le pourcentage en méthoxyles de la lichénine partiellement méthylée par traitement à l'iodeure de méthyle en présence d'oxyde d'argent. *Karrer* et *Nishida*³⁾ remarquèrent que la répétition du traitement à l'iodeure de méthyle ne permettait pas de dépasser un certain pourcentage de méthoxyles, inférieur à la valeur théorique de 45,6 %. Utilisant la même méthode, *Hess*, *Weltzien* et *Messmer*⁴⁾ ainsi que *Hirst* et *Jones*⁵⁾ ne parvinrent pas non plus à augmenter la teneur en groupes méthoxyles de leurs produits. *Hess* et *Lung*⁶⁾ traitèrent l'amidon partiellement méthylé par le sodium et l'iodeure de méthyle dans l'ammoniaque liquide en présence d'anisol. Ils obtinrent un produit contenant 45,5 % de $-\text{OCH}_3$. *Freudenberg* et collaborateurs⁷⁾ effectuèrent la même opération avec l'amidon et la cellulose en présence de diméthylamine;

¹⁾ *Helv.* **25**, 965 (1942).

²⁾ XXXVème communication, *Helv.* **30**, 1895 (1947).

³⁾ *P. Karrer* et *K. Nishida*, *Helv.* **7**, 363 (1924).

⁴⁾ *K. Hess*, *W. Weltzien* et *E. Messmer*, *A.* **435**, 85 (1923).

⁵⁾ *E. L. Hirst* et *J. K. N. Jones*, *Soc.* **61**, 1484 (1939).

⁶⁾ *K. Hess* et *Lung*, *B.* **71**, 824 (1938); *B.* **70**, 1259 (1937).

⁷⁾ *K. Freudenberg* et *W. Rapp*, *B.* **69**, 2041 (1936); *K. Freudenberg* et *H. Boppel*, *B.* **70**, 1542 (1937); *K. Freudenberg*, *E. Plankenhorn* et *H. Boppel*, *B.* **71**, 2435 (1938); *K. Freudenberg* et *H. Boppel*, *B.* **71**, 2505 (1938).

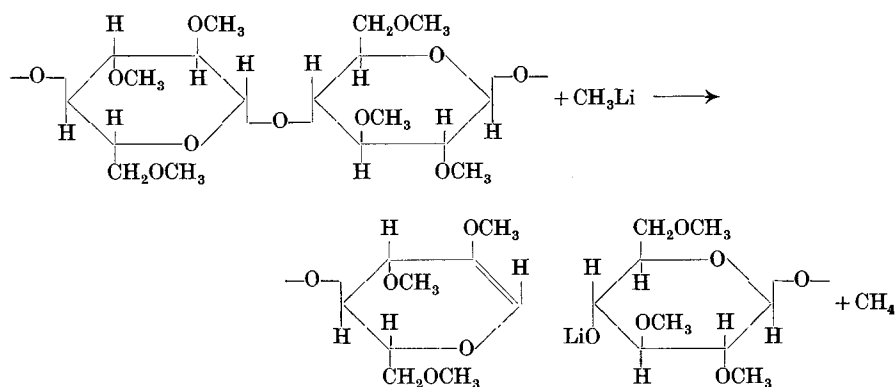
ils constatèrent que cette perméthylation est accompagnée d'une forte baisse de viscosité¹⁾, ce qui, d'après nos connaissances actuelles, indique une dégradation considérable.

Au cours de nos travaux sur la lichénine²⁾, nous avons effectué une série d'essais de perméthylation d'une lichénine préalablement méthylée à 41–42 % $-\text{OCH}_3$:

1° Une perméthylation à l'iodure de méthyle dans l'anisol avec du lithium dissous dans l'ammoniaque donna un produit fortement dégradé, avec 38,5 % $-\text{OCH}_3$.

2° Nous avons essayé de faire réagir les groupes hydroxyles libres de la méthyllichénine (dans l'anisol) avec l'iodure de méthyl-magnésium pour obtenir l'alcoylate de magnésium qui devait réagir avec l'iodure de méthyle. Mais au lieu de cet alcoylate, un produit d'addition insoluble se forme sans dégagement de méthane; en tant que polyéther la méthyllichénine forme un complexe avec le réactif de Grignard.

3° Dans les mêmes conditions, le méthyllithium réagit avec la méthyllichénine en donnant du méthane, mais en proportion de 30 à 90 % supérieure à celle qui correspondrait aux hydroxyles libres de la méthyllichénine. Le produit obtenu après ce traitement est fortement dégradé, peut-être avec formation d'anhydrosucres d'après le schéma ci-dessous. Nous avons renoncé à faire réagir le produit obtenu avec de l'iodure de méthyle.



4° Un traitement de la méthyllichénine avec une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de tétraméthylammonium à chaud n'augmente pas la teneur en méthoxyle.

5° Avec la méthode suivante, nous avons finalement obtenu un produit perméthylé (45,6 % $-\text{OCH}_3$) non dégradé. La lichénine

¹⁾ K. Freudenberg et H. Boppel, *Naturwiss.* **26**, 123 (1938); K. Freudenberg et E. Plankenhorn, *Naturwiss.* **26**, 124 (1938).

²⁾ Kurt H. Meyer et P. Gürtler, *Helv.* **30**, 751 (1947).

incomplètement méthylée (42,3% —OCH_3) est traitée à chaud dans la pyridine avec de l'iodure de méthylpyridinium. Ni la cellulose ni l'amylose incomplètement méthylés ne sont perméthylés dans les mêmes conditions.

Partie expérimentale.

Essai de perméthylation d'après Hess et Lung.¹⁾

Une solution de méthyllichénine (41% —OCH_3) dans l'anisol a été introduite dans une solution de lithium dans l'ammoniaque liquide. Après évaporation de l'ammoniaque, on a additionné du CH_3I en excès et chauffé à reflux pendant 4 heures. On a précipité avec de l'éther de pétrole, dissous dans un peu d'alcool, et éliminé les sels par précipitation à l'éther. La solution étherée a été évaporée et le résidu soumis à une distillation à la vapeur d'eau et purifié par l'électrodialyse. Par évaporation de la solution aqueuse, on a récupéré seulement 15% du produit, sous forme d'une poudre ne donnant plus de film et ne contenant que 38,5% —OCH_3 . Le reste du produit avait passé la membrane par suite de son poids moléculaire fortement diminué.

Perméthylation de la lichénine.

On fait une solution à 2% de méthyllichénine (42,3% —OCH_3) dans du chloroforme et la verse sur une plaque de verre horizontale. Le film mince obtenu par évaporation est séché à poids constant dans le vide poussé à 80°. On distille 80 cm^3 de pyridine anhydre sur du P_2O_5 dans un tube à sceller dans lequel se trouvent 2 gr. de film. Tous les dissolvants et récipients doivent être rigoureusement secs; après la dissolution de la méthyllichénine, on ajoute 1 cm^3 de CH_3I et scelle le tube; de l'iodure de méthylpyridinium se

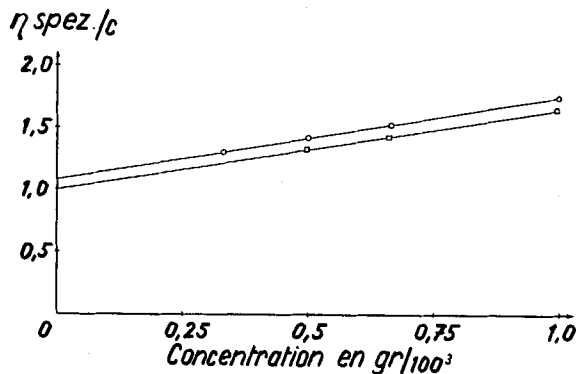


Fig. 1.

○ Méthyllichénine $\text{—OCH}_3 = 42,3\%$

□ Méthyllichénine $\text{—OCH}_3 = 45,6\%$

dépose. On porte à 150°, le précipité se dissout et on obtient un mélange homogène (en absence de méthyllichénine et même en présence d'autres polysaccharides méthylés (cellulose, amylose) deux phases liquides persistent). Après 2—3 heures à 150° on laisse refroidir, enlève la majeure partie de la pyridine par distillation à pression réduite, dissout dans de l'eau froide et élimine les sels et la pyridine par dialyse suivie d'électrodialyse. On évapore à sec, dissout dans CHCl_3 et forme un film. Rendement 100%.

¹⁾ K. Hess et Lung, loc. cit.

Analyse de trois produits résultant de préparations différentes. $C_6H_7O_2(OCH_3)_3$ calculé $-OCH_3$ 45,6%Prép. 1 2,210 mgr. ont donné 7,67 mgr. AgI trouvé $-OCH_3$ 45,83%Prép. 2 3,500 mgr. ont donné 12,04 mgr. AgI trouvé $-OCH_3$ 45,45%Prép. 3 15,02 mgr. ont consommé 13,26 cm³ n/10 thios. trouvé $-OCH_3$ 45,64%

La viscosité avant et après le traitement a été déterminée dans le tétrachloréthane à 20° (fig. 1).

Nous attribuons la très faible diminution de la viscosité à la substitution des groupes hydroxyles libres par des groupes $-OCH_3$.Laboratoires de Chimie inorganique et organique
de l'Université de Genève.21. Recherches sur l'amidon XXXVII¹⁾.Détermination du poids moléculaire de polysaccharides
naturels par dosage colorimétrique

par Kurt H. Meyer, G. Noelting et P. Bernfeld.

(1 XII 47)

D'après nos connaissances actuelles, les polysaccharides naturels possèdent *un* groupe réducteur par molécule: c'est la molécule d'aldose ou de cétose à laquelle sont fixés successivement les autres restes de monoses, formant ainsi une macromolécule linéaire ou ramifiée. Le dosage de ce groupe réducteur dans une quantité connue de polysaccharide permettrait donc de déterminer le poids moléculaire du corps. Plusieurs auteurs ont déjà utilisé ce principe: c'est ainsi que *Bergmann* et *Machemer*²⁾ essayent de déterminer le poids moléculaire de la cellulose par action de l'hypoiodite. *Fargher* et *Probert*³⁾ et plus tard *Richardson*, *Higginbotham* et *Farrow*⁴⁾ oxydent le groupe aldéhydique de l'amidon par une solution concentrée de carbonate — hydrogénocarbonate de sodium, additionnée de sulfate de cuivre. L'oxydure de cuivre formé est séparé par centrifugation, dissous dans le sulfate ferrique et titré avec du sulfate cérique. Comme l'oxydure est légèrement soluble, on ajoute pour chaque gr. d'amidon 2 mgr. de glucose, dont la valeur réductrice est déterminée dans un essai à blanc et sera soustraite de la valeur obtenue. La méthode n'a cependant pas été vérifiée avec des polysaccharides de poids moléculaire connu. Elle ne semble pas avoir été utilisée par d'autres auteurs.

¹⁾ XXXVIème communication, *Helv.* **31**, 100 (1948).²⁾ *M. Bergmann* et *H. Machemer*, *B.* **63**, 316, 2304 (1930).³⁾ *R. G. Fargher* et *M. E. Probert*, *J. Text. Ind.* **18**, 559 (1927).⁴⁾ *W. A. Richardson*, *R. S. Higginbotham* et *F. D. Farrow*, *J. Text. Ind.* **27**, 131, (1936).