

A des intervalles déterminés, on prélève des prises de 2 cm³ de chacune de ces solutions. On ajoute 2 cm³ de **2**, plonge 5 minutes dans de l'eau bouillante, refroidit, dilue par addition de 20 cm³ d'eau et détermine l'extinction au photomètre. La différence entre l'extinction de l'essai de dégradation et l'extinction de l'essai à blanc est calculée en mgr. de maltose d'après une courbe d'étalonnage.

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

23. Recherches sur l'amidon XXXIX¹⁾.

L'amylose de maïs

par **Kurt H. Meyer, P. Bernfeld, P. Gütler et G. Noeling.**

(10 XII 47)

Comme nous l'avons montré il y a quelques années²⁾, l'amidon de maïs ainsi que la plupart des autres espèces d'amidon sont composés de deux polysaccharides ou mieux de deux types de polysaccharides: un polyglucosane non ramifié, pour lequel nous avons proposé de reprendre le nom d'«amylose», et un deuxième à structure ramifiée, l'«amylopectine». Mise en doute par Haworth³⁾, cette constatation a été confirmée par Hassid et McCready⁴⁾ et par d'autres auteurs.

Notre méthode d'alors consistait à extraire l'amylose des grains par l'eau chaude; 7—10% de l'amidon passent en solution et se révèlent comme de l'amylose pur; l'amylopectine reste dans les grains gonflés. Plus tard, nous avons affirmé qu'une séparation totale n'est pas possible avec cette méthode⁵⁾; d'autres auteurs, en particulier Kerr⁶⁾, sont d'avis qu'une partie considérable de l'amylose reste avec l'amylopectine dans les grains gonflés.

Indépendamment de nous, Schoch⁷⁾ décrit une nouvelle méthode de fractionnement de l'amidon: l'amidon dégraissé est traité à l'eau sous pression à 109°. Les grains sont alors complètement désintégrés et donnent une solution homogène. L'addition de butanol ou de pentasol — mélange commercial d'alcools aliphatiques — provoque la précipitation d'environ 20% de l'amidon; cette fraction est appelée par Schoch la fraction A. Elle ressemble à l'amylose, tandis que le

¹⁾ XXXVIII, *Helv.* **31**, 106 (1948).

²⁾ *K. H. Meyer, W. Brentano et P. Bernfeld, Helv.* **23**, 845 (1940).

³⁾ *W. N. Haworth, R. L. Heath et S. Peat, Soc.* **1942**, 55.

⁴⁾ *W. Z. Hassid et R. M. McCready, Am. Soc.* **65**, 1157 (1943).

⁵⁾ *K. H. Meyer et P. Heinrich, Helv.* **25**, 1639 (1942).

⁶⁾ *R. W. Kerr, Chemistry and Industry of Starch, New-York 1944*, page 129.

⁷⁾ *Th. J. Schoch, Cereal Chemistry* **18**, 121 (1941); *Am. Soc.* **64**, 2957 (1942).

produit restant en solution, la fraction B, a les propriétés de l'amylopectine.

Quoique la fraction A de *Schoch* soit colorée en bleu par l'iode et présente plusieurs autres propriétés de l'amylose, elle semblait contenir de l'amylopectine. En effet, *Kerr* et *Severson*¹⁾ ont constaté que la limite de sa dégradation par la β -amylase est à 81 %. On pouvait supposer que le produit résistant à l'enzyme était de la dextrine résiduelle formée à partir d'amylopectine. L'amylopectine étant dégradée à environ 50 %, la fraction A semblait contenir $2 \times 19\% = 38\%$ d'amylopectine. De nouvelles méthodes, décrites dans les deux publications précédentes²⁾ nous ont amenés à étudier la fraction A de *Schoch*.

Nous avons préparé de la fraction A selon *Schoch*; une fois recristallisée avec du butanol, elle représente environ 20 % de l'amidon de maïs. Or, soumise au nouveau procédé de dégradation au moyen de la β -amylase, elle est complètement convertie en maltose et consiste donc en amylose pur. La dégradation incomplète obtenue par *Kerr* doit s'expliquer par un vieillissement de l'amylose. La méthode de *Schoch* se révèle ainsi être la meilleure pour la préparation d'amylose. Le rendement en amylose obtenu par cette méthode est deux fois plus grand que par l'extraction à l'eau chaude. Il s'ensuit qu'une partie considérable de l'amylose n'est pas extraite par l'eau chaude avant désagrégation complète des grains; elle reste avec l'amylopectine dans les grains gonflés. Pour obtenir cette dernière fraction, nous avons d'abord traité les grains d'amidon à l'eau à 70°; la moitié de l'amylose a passé en solution et a été éliminée par précipitation au butanol (fraction A₁). Puis les grains gonflés ont été désagrégrés selon *Schoch* et l'amylose ainsi dissous, précipité par le butanol (fraction A₂). Nous avons déterminé le poids moléculaire moyen de chaque fraction ainsi que celui de l'amylose total par dosage de leur pouvoir réducteur. Voici les valeurs obtenues:

	Poids moléculaire trouvé	Degré de polymérisation
Amylose de maïs total (A ₁ + A ₂) .	72000	450
Amylose A ₁	40000	250
Amylose A ₂	340000	2100

La valeur moyenne du poids moléculaire («number average») de l'amylose total peut se calculer à partir du poids moléculaire M_i des fractions individuelles d'après l'équation:

$$\bar{M} = 1 : \sum \frac{f_i}{M_i}$$

où f_i est le quotient : poids de la fraction/poids total. La quantité de A₁ était à peu près égale à celle de A₂. Nous obtenons donc

$$\bar{M} = 1 : \left(\frac{0,5}{40000} + \frac{0,5}{340000} \right) = 70000$$

Cette valeur calculée concorde bien avec la valeur trouvée expérimentalement.

¹⁾ *R. W. Kerr et G. M. Severson*, Am. Soc. **65**, 193 (1943).

²⁾ *Helv.* **31**, 103 et 106 (1948).

Il en résulte qu'il se trouve dans l'amidon de maïs une fraction d'un degré de polymérisation très élevé. Nous avons constaté qu'un tel amylose est absent dans l'amidon de pomme de terre dont la fraction supérieure possède un poids moléculaire moyen de 110 000¹⁾. C'est grâce à son amylose de poids moléculaire très élevé qu'un empois d'amidon de maïs se solidifie beaucoup plus rapidement qu'un empois de pomme de terre.

Le fractionnement de l'amylose total peut être effectué par des extractions successives à l'eau à des températures croissantes. Il est évident que les fractions à degré de polymérisation bas passent en solution les premières. L'amylose de maïs contient donc à la fois des fractions supérieures, de poids moléculaire de 340 000, et des fractions inférieures, de poids moléculaire de 10 000 à 50 000, comme nous l'avons décrit antérieurement²⁾. La gamme des poids moléculaires de l'amylose de maïs est très étendue. L'amylose est beaucoup moins homogène que son isomère, la cellulose.

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

24. Desglucohellebrinacetatsäure.

Glykoside und Aglycone, 30. Mitteilung³⁾

von A. Buzas und T. Reichstein.

(12. XII. 47.)

Das von W. Karrer^{a)}⁴⁾ aus dem Rhizom der Christrose, *Helleborus niger L.* (Ranunculaceae), isolierte Hellebrin wurde von Schmutz^{c)} durch Strophanthobiase aus Strophanthus-kombé-Samen enzymatisch in *d*-Glucose und Desglucohellebrin gespalten. Der Zuckeranteil des letzteren konnte als *l*-Rhamnose identifiziert werden, wodurch sich eine, gegenüber Karrer's ursprünglichem Vorschlag, etwas modifizierte vorläufige Formel (I) für Hellebrin bzw. (II) für Desglucohellebrin ergab. Das von Schmutz in kleinen Mengen bereitete, aber nur amorph erhaltene Acetat des Desglucohellebrins konnte nun in Krystallen gewonnen werden, deren Analyse gut auf das Triacetat (III) passte. Vorsichtige Oxydation dieses Triacetats mit CrO₃ lieferte Desglucohellebrinacetatsäure (IV), die nicht isoliert, sondern direkt als kryst. Methylester (V) charakterisiert wurde. Der Ester zeigt im Ultraviolett noch dieselbe selektive Absorption wie (I) und (II).

¹⁾ Kurt H. Meyer, G. Noeling et P. Bernfeld, Experientia **3**, 370 (1947).

²⁾ Kurt H. Meyer, P. Bernfeld et E. Wolff, Helv. **23**, 854 (1940).

³⁾ 29. Mitt. A. Buzas, T. Reichstein, Helv. **31**, 84 (1948).

⁴⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Formelseite.