

RÉSUMÉ.

On décrit une méthode de dosage des groupes acides, en particulier de l'acide formique, produits lors de l'oxydation des polyols par le periodate. En tenant compte exactement du changement du p_H provoqué par la transition de $\text{IO}_6\text{H}_2\cdots$ en IO_3^- , on arrive à une précision supérieure à celle des méthodes décrites.

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

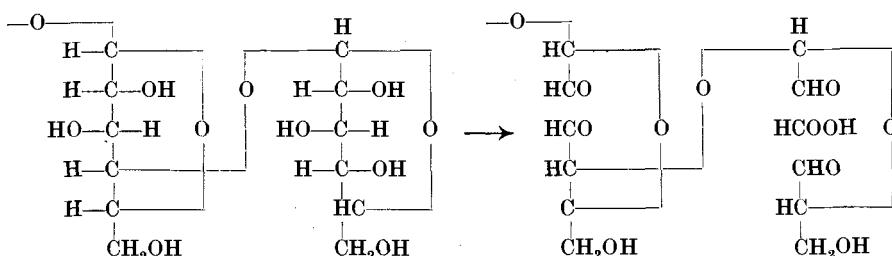
206. Recherches sur l'amidon, 43¹⁾.

Le dosage des groupes terminaux de l'amidon et du glycogène

par Kurt H. Meyer et P. Rathgeb.

(29 VII 48)

Le dosage des groupes terminaux des polysaccharides (problème primordial pour l'établissement de leur constitution) a été effectué jusqu'ici presque exclusivement d'après la méthode classique de Freudenberg²⁾ et Haworth³⁾: méthylation complète, scission hydrolytique et détermination des sucres tétra-méthylés qui proviennent uniquement des groupes terminaux. Cette méthode étant très longue et pas très précise, Halsall, Hirst et Jones⁴⁾ ont déterminé les groupes terminaux du glycogène par dosage de l'acide formique produit lors d'une oxydation avec l'acide périodique. En effet, tandis que les groupes à l'intérieur de la molécule ne donnent pas d'acide formique, les groupes terminaux fournissent chacun une molécule d'acide formique.



¹⁾ 42e communication: *Helv.* **31**, 1540 (1948).

²⁾ K. Freudenberg et E. Braun, *A.* **460**, 288 (1928).

³⁾ W. N. Haworth et H. Machemer, *Soc.* **1932**, 2270.

⁴⁾ T. G. Halsall, E. L. Hirst et J. K. N. Jones, *Soc.* **1947**, 1399 et 1427.

Or leur méthode, critiquée dans le travail précédent, ne suffit pas à doser de petites quantités de groupes terminaux en présence de beaucoup de groupes réducteurs mais ne donnant pas d'acide. En effet, ces auteurs ont dû renoncer au dosage des groupes terminaux de l'amylopectine. Ils n'ont d'ailleurs pas tenu compte de la réaction du groupe réducteur qui, lui aussi, fournit de l'acide formique.

Avant d'appliquer la méthode décrite dans la communication précédente au problème des groupes terminaux, nous avons vérifié combien de groupes carboxyles sont produits par groupe terminal et s'il y a des réactions secondaires. Comme exemple d'un groupe terminal, nous avons choisi le méthyl-glucoside. Il produit rapidement 1 mol. d'acide formique et beaucoup plus lentement davantage d'acide, ce qui est probablement dû à une saponification. Après 20 heures, la première réaction est terminée, tandis que la deuxième est encore insignifiante (voir graphique).

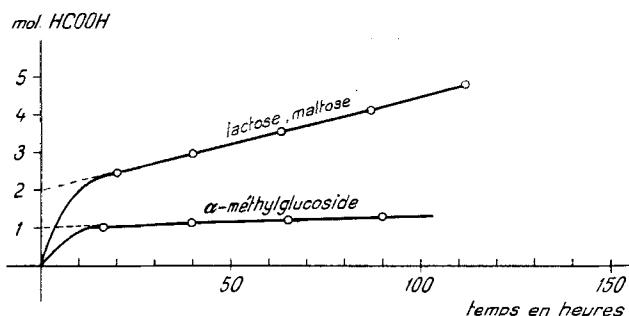


Fig. 1.

Pour étudier le comportement du groupe terminal réducteur, nous avons oxydé le maltose qui peut être considéré comme composé d'un groupe terminal réducteur et d'un groupe terminal non-réducteur. Le maltose réagit exactement comme le lactose que nous avons étudié dans l'article précédent; il produit rapidement deux molécules d'acide formique. Nous avons ensuite contrôlé notre méthode avec un amylose de poids moléculaire bas; cet amylose — d'un degré de polymérisation de 72 — donne 2 mol. d'acide formique par molécule, c'est-à-dire une mol. par chaque groupe terminal.

Pour pouvoir calculer la quantité de groupes terminaux non-réducteurs, à partir de l'acide formique trouvé, il faut connaître la quantité de ce dernier qui est dû au groupe réducteur, en vue de la soustraire de la quantité totale. Dans ce but, il faut doser le groupe aldéhydique par réductométrie, par exemple par la méthode colorimétrique¹⁾. Les résultats sont reproductibles à $\pm 1\%$ près. Les

¹⁾ Kurt H. Meyer, G. Noëting et P. Bernfeld, Helv. **31**, 103 (1948).

résultats obtenus avec de l'amylopectine et du glycogène sont réunis dans le tableau :

Polysaccharide	Degré de polymérisation	Mol. HCOOH par mol. polysacch. trouvé	groupes termin. non-rédu. par mol.	% groupes terminaux non-rédu.
Maltose	2	2,1	1,1	~ 50 %
Amylose de pomme de terre A ₁ . . .	72	1,9	0,9	1,25 %
Amylopectine de pomme de terre .	1100	47	46	4,2 %
Glycogène de foie de bœuf (partie soluble)	600	64	63	10,5 %

Partie expérimentale.

Solution d'amylopectine resp. glycogène: On dissout 250 mgr. d'amylopectine (glycogène) dans 5 cm³ d'eau et soumet cette solution à la dialyse contre l'eau distillée pendant trois jours à une température de 4°. L'eau doit être fréquemment changée. On dilue ensuite à 20 cm³ par de l'eau distillée.

« *Solution* » d'amylose: On dissout 600 mgr. d'amylose dans 5 cm³ de NaOH 2-n. et soumet cette solution à la dialyse contre l'eau distillée pendant trois jours à une température de 4°. On dilue ensuite par de l'eau à un volume de 20 cm³. L'amylose est à l'état d'une suspension très fine; il se dissout entièrement lors de l'oxydation.

Détermination de la concentration du polysaccharide: 2 cm³ de la solution de polysaccharide sont hydrolysés par du ClH n. pendant 30 min. dans un courant d'azote à 100°. On neutralise ensuite par du NaOH et complète par de l'eau à 50 cm³. On dose le glucose dans 20 cm³ d'après la méthode de *Bertrand*.

Mode opératoire: Les dosages ont été effectués selon la méthode décrite dans l'article précédent.

Voici quelques résultats détaillés:

1. Amylopectine de pomme de terre.

Degré de polymérisation: 1100 \pm 70; poids moléculaire: 178000; 18,6 mgr. amylopectine hydratée/10 cm³ de solution.

Durée en heures	cm ³ NaOH 0,02-n.	mol. HCOOH/mol. de polysaccharide	Groupes terminaux non-réducteurs/mol. polysacch.	% Groupes terminaux
1	0,10	21,5	20,5	
5	0,22	47,0	46,0	4,2
15	0,22	47,0	46,0	4,2
30	0,22	47,0	46,0	4,2
49	0,22	47,0	46,0	4,2

2. *Amylose de pomme de terre.*

Degré de polymérisation: 72 ± 5 ; poids moléculaire: 11500; 99,5 mgr. amylose hydraté/10 cm³ de solution.

Durée en heures	cm ³ NaOH 0,02-n.	mol.HCOOH /mol. de polysaccharide	Groupes terminaux non-réducteurs /mol. de polysacch.	% Groupes terminaux
7	0,60	1,10	0,10	
24	0,78	1,83	0,83	
48	0,80	1,90	0,90	1,25
60	0,80	1,90	0,90	1,25

3. *Glycogène de foie de boeuf électrodescanté (partie soluble).*

Degré de polymérisation: 600 ± 40 ; poids moléculaire: 95,000; 13,63 mgr. glycogène par 10 cm³ de solution.

Durée en heures	cm ³ NaOH 0,02-n.	Mol. HCOOH /mol. de polysaccharide	Groupes terminaux non-réducteurs /mol. de polysacch.	% Groupes terminaux
20	0,34	48,5	47,5	
32	0,45	64	63	10,5
42	0,46	65	64	10,7
66	0,45	64	63	10,5
115	0,45	64	63	10,5

RÉSUMÉ.

La méthode décrite dans la publication précédente est appliquée au problème du dosage des groupes terminaux non-réducteurs des polysaccharides du groupe de l'amidon.

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