

## 106. Recherches sur l'amidon IV.

Méthylation et détermination des groupes terminaux d'amylose  
et d'amylopectine de maïs

par Kurt H. Meyer, M. Wertheim et P. Bernfeld.

(1. VII. 40.)

Lorsqu'on méthyle de l'amidon à saturation, qu'on hydrolyse le méthylamidon obtenu et qu'on sépare les produits de cette réaction, on obtient, comme *Haworth* et *Machemer* l'ont trouvé<sup>1)</sup>, environ 3 à 5% de tétraméthyl-glucose. Comme ce corps ne peut se former qu'à partir d'un reste de glucose terminal dont les hydroxyles 2, 3, 4, 6 sont libres, on en peut tirer la conclusion que l'amidon contient — selon sa provenance — un groupe terminal pour 20—30 restes de glucose non-terminaux. *Freudenberg*<sup>2)</sup> et *Hirst*<sup>3)</sup> ont pu confirmer ces résultats, tandis que *Hess*<sup>4)</sup> trouve un groupe terminal pour environ 50 restes. D'après l'interprétation adoptée tout d'abord par *Haworth*, l'amidon contiendrait des chaînes de vingt à trente restes de glucose réunis par des liaisons glucosidiques, qui seraient associées en unités plus grandes par le jeu de forces intermicellaires; plus récemment<sup>5)</sup>, cet auteur s'est rallié à l'opinion admise plus généralement, d'après laquelle l'amidon est formé de molécules ramifiées, de sorte que le tétraméthyl-glucose provient des groupes terminaux d'un système ramifié.

Nous avons fait une étude de l'amylose, de l'amylopectine, ainsi que de l'amidon à partir duquel ces produits avaient été préparés, pour en doser les groupes terminaux. L'amidon primitif ne se laissant pas méthyler, *Haworth* commença par le transformer en acétate par traitement avec de l'anhydride acétique en présence de chlorure de sulfuryle; cet acétate était ensuite saponifié et méthylié en même temps. Mais ce procédé présente l'inconvénient souligné notamment par *Higginbotham* et *Richardson*<sup>6)</sup>, que sa première phase risque de s'accompagner d'une certaine dégradation de l'amidon, ce qui créerait de nouveaux groupes terminaux. *Haworth*<sup>7)</sup> a effectué alors l'acétylation avec de la pyridine et de l'anhydride acétique. *Hess* et *Kan-Hou-Lung*<sup>8)</sup> méthylent l'amidon en présence de soude caustique de 40%,

1) Soc. 1932, 2270.

2) *Freudenberg* et *Boppel*, B. 71, 2505 (1938).3) *Hirst* et *Young*, Soc. 1939, 1471.4) *K. Hess* et *Kan-Hou-Lung*, B. 70, 721, 1259 (1937); 71, 815 (1938).

5) Chem. and Ind. 58, 917 (1939).

6) J. Soc. Chem. Ind. 57, 234 (1938).

7) Soc. 1935, 175.

8) B. 70, 1259 (1937); 71, 815 (1938).

méthode qui ne nous a pas donné satisfaction; *Freudenberg*<sup>1)</sup> travaille dans de l'ammoniaque, ce qui lui fournit des produits de faible viscosité, indice d'une dégradation probable pendant la méthylation, puisque le méthylamidon non dégradé donne des solutions très visqueuses.

Les méthodes de méthylation décrites jusqu'à présent ne donnant pas satisfaction ou paraissant susceptibles d'être améliorées, nous avons mis à profit ce que nous savions de la possibilité de solubiliser dans l'eau l'amidon et l'amylopectine. De l'amidon ou de l'amylopectine reprecipités d'une solution dans de l'hydrate de chloral aqueux à 33 %, et rendus ainsi hydrosolubles, donnent facilement des solutions à 3 % dans de la soude caustique de 1 % et se laissent méthyler facilement dans ces solutions. L'amylose, étant soluble dans de l'alcali dilué, peut être méthylé directement.

Les produits méthylés ont été hydrolysés, puis traités exactement d'après les indications de *Haworth* et *Hirst*. Voici ce que nous avons obtenu :

Amidon de maïs	3,5%	de tétraméthyl-glucose
Amylose:	0,32%	„ „
Amylopectine:	3,7%	„ „

Dans l'amylose de maïs, on a donc un groupe terminal pour environ 300 restes, dans l'amidon pour environ 30, et dans l'amylopectine pour environ 27.

L'amylose en question possédant un poids moléculaire de 50 000 et un degré de polymérisation de 300, il n'y a donc qu'un groupe terminal par molécule; celles-ci ne sont pas ramifiées.

Un autre échantillon d'amylose possédant le même poids moléculaire moyen mais donnant une très petite quantité de dextrine résiduelle par saccharification au moyen de  $\beta$ -amylase, qui contenait donc un peu de substance ramifiée (amylopectine), a donné 0,8 % de tétraméthyl-glucose.

Le poids moléculaire moyen de l'amylopectine dépasse sensiblement 200 000 (degré de polymérisation > 1300). Une molécule d'amylopectine contient donc plus de 50 ramifications de sa chaîne.

En méthylant l'amylose, on arrive en une première opération facilement au stade de dérivé diméthylé. Le diméthyl-amylose est soluble dans l'eau, le chloroforme, l'acétone; il ne se colore pas avec l'iode, ou se colore en brun (en solution aqueuse), tandis que le triméthyl-amylose donne une coloration bleue avec l'iode. En solution chloroformée, le diméthyl-amylose est passablement moins visqueux que le triméthyl-amylose correspondant.

Le triméthyl-amylose est très différent du triméthyl-amidon et de la triméthyl-amylopectine. Lorsqu'on précipite les solutions

<sup>1)</sup> l. c.

chloroformées de ces divers produits à l'éther, les dérivés de l'amylose donnent un sirop très épais, tandis que ceux de l'amylopectine précipitent sous forme de grumeaux plastiques. Sec, le triméthyl-amylose est gommeux et ne se laisse pas pulvériser, un peu comme la méthyl-cellulose; la méthyl-amylopectine par contre est cassante et pulvérisable. Les différences sont particulièrement marquées dans la formation de films ou de fils: dans du chloroforme, le méthyl-amylose donne des films cohérents, résistants, flexibles, tandis que les films préparés avec du méthyl-amidon ou de la méthyl-amylopectine s'effritent déjà lorsqu'on les détache du support de verre. Ni la méthyl-amylopectine, ni le méthyl-amidon ne se laissent étirer en fils; le méthyl-amylose, par contre, gonflé dans du chloroforme, se laisse étirer en longs fils minces, brillants comme de la soie, de résistance mécanique remarquable. Leur biréfringence indique la présence de molécules caténiformes en faisceaux parallèles.

La viscosité du triméthyl-amylose dans le chloroforme est plus grande que celle d'un produit ramifié de même poids moléculaire (amylopectine ou amidon dégradé). Nous avons trouvé pour un méthyl-amylose du degré de polymérisation 300 dans une solution chloroformée de 0,5 gr./100 cm<sup>3</sup>:

$$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} = 0,80$$

*Staudinger* et *Husemann*<sup>1)</sup> ont trouvé pour un amidon dégradé méthylé du degré de polymérisation 590 à la même concentration:

$$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} = 0,28$$

et pour un produit du degré de polymérisation 200:

$$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} = 0,10.$$

Une autre différence entre le méthyl-amylose et la méthyl-amylopectine se montre dans l'influence de la concentration: la viscosité de la méthyl-amylopectine augmente beaucoup plus rapidement avec la concentration que celle du méthyl-amylose (voir tableau 1, p. 871 et mémoire VI, fig. 2, p. 887).

Les propriétés que nous venons d'énumérer sont dues à la forme des molécules de ces substances; le méthyl-amylose possède des propriétés analogues à celles de la méthyl-cellulose non-ramifiée; la méthyl-amylopectine ramifiée par contre a des propriétés telles que nous les rencontrons plutôt chez des molécules de structure sphérique: grâce à leurs ramifications, ces molécules sont beaucoup plus compactes.

<sup>1)</sup> A. 527, 195 (1937).

Le problème de l'un des groupes terminaux de l'amylose se trouve ainsi résolu. De quoi est fait l'autre extrémité de la chaîne ? Les fractions d'amylose de poids moléculaire faible réduisent la liqueur de *Fehling*, les autres pas; mais ce réactif n'est pas suffisamment sensible pour pouvoir indiquer la présence d'une fonction aldéhydique dans des solutions diluées d'amylose de degré de polymérisation 200. (Une solution d'amylose à 2 % devrait présenter un pouvoir réducteur comparable à celui d'une solution de glucose de 0,01 %.) On peut par contre mettre en évidence la présence de fonctions aldéhydiques par leur effet réducteur vis-à-vis d'hydroxyde d'argent; comme nous le montrerons plus loin, on peut baser sur cette réaction un procédé colorimétrique de recherche de quantités minimales de fonctions réductrices; il permet de montrer que l'amylose naturel possède une unique fonction aldéhydique terminale libre. Il semble en être de même pour l'amylopectine.

L'électrodialyse n'a aucun effet ni sur le méthyl-amylose ni sur la méthyl-amylopectine; des solutions de 2—3 % ne sont pas modifiées par le passage du courant.

Les observations que nous venons de relater ont été faites sur de l'amidon de maïs. Quant à l'amylose de pomme de terre, *Samec* et *Waldschmidt-Leitz*<sup>1)</sup> disent d'un côté qu'il est intégralement saccharifié par la  $\beta$ -amylase; de l'autre côté, *Freudenberg* et *Boppel*<sup>2)</sup> indiquent qu'il leur a donné 5 % de tétraméthyl-glucose. En absence d'une indication de poids moléculaire, cette donnée ne permet pas le calcul du degré de ramification. Ces deux constatations nous semblent toutefois être contradictoires, point qui demande encore à être précisé.

#### RÉSUMÉ.

L'étude des groupes terminaux montre que l'amylose du maïs possède des molécules non-ramifiées. Le méthyl-amylose ressemble à la méthyl-cellulose; il est nettement différent de la méthyl-amylopectine.

Dans l'amylose naturel, on peut établir la présence de fonctions aldéhydiques libres.

#### Partie expérimentale.

##### *Méthylation de l'amylopectine.*

Nous opérons dans de la soude caustique dont la concentration ne dépasse pas 1 %. Nous faisons deux prises de 20 gr. d'amidon, qui produisent au total environ 30 gr. d'amylopectine.

Tandis que l'amylose donne facilement des solutions de 3—5 % dans de la soude caustique de 1 %, il faut commencer par solubiliser l'amidon et l'amylopectine. On prépare l'amylopectine par 4 extractions successives d'amidon, de 1 heure chacune, par des portions de 50 parties d'eau à 80°; le produit fraîchement préparé à partir de 20 gr.

<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. **203**, 16 (1931).

<sup>2)</sup> l. c.

d'amidon (viscosité rel. du produit dans de l'hydrazine à 0,5% : 2,2—2,4) est introduit dans 400 cm<sup>3</sup> d'eau agitée et maintenue à 80°; après formation d'empois, on ajoute 3 gr. de bicarbonate de sodium et 150 gr. d'hydrate de chloral; après 10 minutes, on filtre sur verre poreux 17 G2 et introduit la solution en un jet mince dans 1 litre d'acétone brassée énergiquement. Le précipité est lavé trois fois à l'acétone, trois fois à l'éther, puis arrosé tel quel de 500 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante; on filtre sur verre poreux 17 G2 et méthyle dans un ballon à 3 cols rempli d'hydrogène. Les orifices latéraux portent le tube d'adduction de l'hydrogène et un thermomètre; l'orifice central porte un bouchon à 4 trous (tube de dégagement des gaz, agitateur, entonnoir à robinet pour le sulfate de méthyle, id. pour de la soude caustique de 60%). L'entonnoir de la soude est relié à un ballon dans lequel la soude caustique est débarrassée de l'air dissous, par ébullition dans un courant d'hydrogène; par pression d'hydrogène, la liqueur alcaline est transférée dans l'entonnoir au moment du besoin.

On commence par introduire dans la solution trouble d'amylopectine (environ 15 gr. d'amylopectine) une quantité de soude caustique de 60% telle que la solution contienne 1% de soude caustique. Le trouble disparaît et la liqueur devient tout à fait limpide. On ajoute alors comme indicateur quelques gouttes d'une solution aqueuse à 0,1% de jaune alizarine R (virage entre p<sub>H</sub> 12 et 10). On procède à la méthylation à 40—50° et dans un courant d'hydrogène, en agitant énergiquement: à intervalles de 10 minutes, on introduit des portions de 10—20 cm<sup>3</sup> de sulfate de méthyle; dès que l'indicateur vire, on ajoute une quantité de soude caustique représentant environ 1% pour la solution entière. Après addition de 300 gr. de sulfate de méthyle, le produit de méthylation commence à se séparer en un bloc compact. On continue l'opération avec encore 50—100 gr. de sulfate de méthyle; le bloc de produit méthylé est sorti alors et dissout dans 250 cm<sup>3</sup> d'eau.

La seconde prise d'amylopectine est traitée de la même manière; on réunit ensuite les deux produits de méthylation en solution aqueuse qu'on traite de nouveau selon le mode opératoire qu'on vient de lire. La soude doit être ajoutée très lentement, car la méthyl-amylopectine flocule très facilement. Après consommation de 150 cm<sup>3</sup> de sulfate de méthyle, on ajoute de la soude caustique à 30% jusqu'à précipitation de la méthyl-amylopectine (qui se produit à une teneur de la solution en soude de 1,5 à 2,5%). L'agitation provoque l'agglomération des flocons en un bloc compact qu'on sort en entier.

Le produit ainsi obtenu a la composition d'une diméthyl-amylopectine (voir plus bas). On dissout le bloc dans 500 cm<sup>3</sup> d'acétone et 50 cm<sup>3</sup> d'eau, et traite cette solution par 10 portions de sulfate de méthyle de 80 cm<sup>3</sup>. Ces portions sont ajoutées par prises de 10 cm<sup>3</sup> à intervalles de 10 minutes, à une température de la solution de 50—55°; la solution est toujours agitée énergiquement dans une atmosphère d'hydrogène. Chaque fois que l'indicateur vire, on introduit de la soude caustique de 30% à raison de 1% de soude pour toute la solution. Il se forme deux couches: acétone et soude aqueuse. La couche acétonique contient la méthyl-amylopectine. On chasse une partie de l'acétone et obtient la méthyl-amylopectine sous forme d'une masse très épaisse, contenant encore passablement d'acétone et flottant à la surface du liquide; on sépare cette masse pour la dissoudre dans 500 cm<sup>3</sup> d'acétone et 50 cm<sup>3</sup> d'eau pour une nouvelle méthylation. Après la dernière opération, on distille toute l'acétone de la masse séparée, on dissout le résidu dans 800 cm<sup>3</sup> d'eau et dialyse cette solution brassée lentement contre de l'eau courante (eau du robinet) pendant 8 jours; on termine par une électrodialyse de trois jours. L'eau est ensuite éliminée dans le vide, opération qu'on termine à 100°. On obtient un résidu vitreux collant au verre. On le reprend au chloroforme; le produit se dissout ou semble se dissoudre en gonflant beaucoup; on verse dans de l'éther. La méthyl-amylopectine se sépare alors en un bloc visqueux.

Après avoir lavé cette masse deux fois à l'éther pur, on la sèche dans le vide. Elle se boursoufle en minces pellicules et finit par devenir tout à fait friable. On obtient finalement un produit granuleux qu'on peut pulvériser au mortier. Rendement: 23 gr. de 30 gr. d'amylopectine.

### *Propriétés de la méthyl-amylopectine.*

Le produit obtenu après deux méthylations contient 30—32 % de méthoxyle. Il est dur et friable. Il est soluble dans l'eau froide, le chloroforme, l'acétone; la solution aqueuse est colorée en brun par l'iode dans de l'iodeure, elle se trouble à chaud.

Les films obtenus par évaporation d'une solution chloroformée adhèrent au support et s'effritent lorsqu'on les détache. En solution dans du chloroforme, la méthyl-amylopectine de ce stade possède une viscosité moindre que la triméthyl-amylopectine.

Après 6 méthylations, le produit se colore en vert avec l'iode, après 7 en bleu foncé.

Après 13 méthylations, on obtient un produit contenant 41,5—43% de méthoxyle (avec 0,3—0,4% de cendres); il forme une masse fragile, facile à pulvériser, qui se dissout dans l'eau froide et se colore en bleu foncé avec l'iode. Certains échantillons étaient solubles dans le chloroforme, l'alcool et l'acétate de méthyle, d'autres gonflaient seulement beaucoup dans ces dissolvants, mais étaient solubles dans l'alcool benzylique. A chaud, la triméthyl-amylopectine se sépare intégralement de sa solution aqueuse.

L'amidon de maïs peut être méthylé exactement comme l'amylopectine. 40 gr. d'amidon (contenant environ 20% d'humidité) ont fourni 24 gr. de triméthyl-amidon. Cette substance ressemble beaucoup à la triméthyl-amylopectine: ses films s'effritent; elle est soluble dans l'acétone, l'alcool, l'acétate de méthyle, le chloroforme, l'eau froide; ses solutions aqueuses sont précipitées à chaud ou par addition de sulfate de sodium. Sa viscosité est comparable à celle de l'amylopectine.

### *Méthylation de l'amylose.*

Nous avons travaillé avec des amyloses obtenus par cristallisation, par repos de plusieurs semaines, d'extraits aqueux d'amidon préparés à 70°. En solution de 1% dans de l'hydrate d'hydrazine, le produit de départ possédait une viscosité relative  $\eta_{rel.} = 1,55$  (à 25°), ce qui correspond à une viscosité-limite de 0,46. D'après le tableau 3 du mémoire III, p. 859, ce chiffre donne un poids moléculaire moyen d'environ 50 000 et un degré de polymérisation d'environ 300.

Pour la méthylation, on suspend l'amylose dans de l'eau bouillie de 40°; on ajoute ensuite de la soude caustique de 60% de manière à obtenir une solution de 1% NaOH. On procède pour la suite de la manière décrite pour la méthylation de l'amylopectine.

### *Propriétés du méthyl-amylose.*

Après deux méthylations, le produit contient à peu près 32—35 % de méthoxyle, ce qui correspond approximativement à un diméthyl-amylose. Il est dur; imbibé d'éther, il se laisse étirer facilement, à peu près comme un film de cellite. L'iode le colore en brun. Sa viscosité est moindre que celle du triméthyl-amylose. Il est soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'eau chaude; il se dissout dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone.

Après 11 à 12 méthylations, on dissout le produit dans de l'eau (comme dans le cas de l'amylopectine), on dialyse et électrodialyse, et chasse toute l'eau dans le vide. Le méthyl-amylose forme alors un film qui se détache facilement du verre. On le dissout dans le chloroforme; l'addition d'éther précipite un produit filant, se distinguant nettement par cette particularité de la méthyl-amylopectine qui ne donne pas de fils. Rendement: 30 gr. de 40 gr. d'amylose.

Le produit final contient 42—43% de méthoxyle, à côté de 0,15—0,17% de cendres; il est tenace et ne se laisse pas pulvériser; il est soluble dans l'acétone, le chloroforme, l'acétate de méthyle, l'eau froide; il se colore en bleu foncé avec l'iode. Viscosité, cf. le tableau ci-contre et fig. 2, mémoire VI, p. 887. L'évaporation d'une solution dans le chloroforme donne des films résistants, rappelant la cellophane; imbibé de chloroforme, le méthyl-amylose se laisse étirer en longs fils très fins, solides, soyeux, présentant une forte biréfringence.

**Tableau 1.**  
*Viscosités en solution chloroformée à 24,5°.*

	CH <sub>3</sub> O en %	$\eta_{rel.}$ $c = 1\%$	$\eta_{rel.}$ $c = 0,5$	$\eta_{rel.}$ $c = 0,25$	$\frac{\eta_{spéc.}}{c}$ $c = 1$	$\lim_{c=0} \left[ \frac{\eta_{spéc.}}{c} \right]$
Diméthyl-amylose I . . . . .	33	1,25			0,25	
Triméthyl-amylose I . . . . .	42,2	1,87	1,40	1,19	0,87	0,74
„ „ II . . . . .	41,5	1,86	1,40	1,19	0,86	0,75
„ „ III . . . . .	42	1,85	1,39	1,19	0,85	0,76
Diméthyl-amylopectine . . . . .	32	3,12			2,12	
id. après 9 méthylations . . . . .		4,76			3,76	
Triméthyl-amylopectine . . . . .	43	6,6	2,84	1,80	5,60	2,5
Triméthyl-amidon . . . . .	41,7	6,9			5,9	

*Scission et dosage du tétraméthyl-glucose.*

La scission et le traitement ultérieur des produits d'hydrolyse ont été effectués exactement d'après les indications de *Hirst* et *Young*<sup>1)</sup>. Quoique la détermination des groupes terminaux soit très bien élaborée par ces auteurs, la limite d'erreur est quand-même appréciable. On peut l'évaluer à  $\pm 0,5\%$  des produits de scission pour l'amylopectine et à  $0,2\%$  pour l'amylose.

10 à 12 gr. de produit méthylé ont été introduits dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial et 105 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique de 5%, et chauffés 24 heures au bain-marie; après addition de 20 gr. de carbonate de baryum, on concentre à la moitié du volume dans le vide à 40—50°; on ajoute le même volume d'eau et concentre à nouveau jusqu'au départ de l'acide acétique. La solution aqueuse est extraite 20 fois par des portions de 10 cm<sup>3</sup> de chloroforme; les extraits sont séchés sur du sulfate de sodium et concentrés. On obtient ainsi un résidu (sirop *a*) de 0,5 à 1 gr. contenant tout le tétraméthyl-glucose et une partie du triméthyl-glucose.

La couche aqueuse est évaporée à sec; le résidu est extrait au chloroforme dans un *Soxhlet* durant 24 heures; l'extrait est concentré et fournit un résidu (sirop *b*) cristallisant au bout d'un certain temps. Deux ou trois gr. de ce sirop *b* sont ajoutés au sirop *a* (portion A), le tout est dissous dans de l'alcool méthylique absolu contenant 1% de gaz chlorhydrique; on chauffe à reflux pendant 12 heures. On neutralise ensuite au carbonate d'argent, on filtre et chasse le dissolvant, on reprend à l'éther et filtre cette solution dans le ballon à distiller. Après évaporation de l'éther, le sirop qui reste est fractionné dans le vide poussé.

<sup>1)</sup> Soc. 1939, 1471.

La portion principale du sirop *b* (= portion B) est transformée de la même manière en glucosides. Dès qu'au cours du fractionnement dans le vide de la portion A, on recueille du triméthyl-glucoside pur (ce que l'on contrôle à l'aide des indices de réfraction), on ajoute la portion B et poursuit le fractionnement. Les fractions sont pesées séparément; on détermine leur teneur en tétraméthyl-glucose à l'aide de l'indice de réfraction et du pouvoir rotatoire. Le pouvoir rotatoire des premières fractions était toujours compris entre  $[\alpha]_D^{20} = 70^\circ$  et  $80^\circ$ . Il en résulte qu'il s'agissait de mélanges d'équilibre des formes  $\alpha$  et  $\beta$ .

*Détermination des groupes terminaux de l'amylose.*

- I. Matériel de départ: 7,1 gr. de méthyl-amylose ( $\text{OCH}_3$  42,2%). Syrop *a*: 0,54 gr.; Syrop *b*: 5,50 gr.

Fraction	Temp. du bain	Pression en mm Hg	Poids en gr.	$n_D^{16}$	Tétra %	Tétra poids en gr.
1	115—120	0,01	0,39	1,4563	5,5	0,0188
2	120—130	0,01	0,14	1,4569		
3	120—130	0,01	1,11	1,4578		
4	130—135	0,01	2,45	1,4588		
5	135—150	0,01	1,64	1,4608		
6	150—170	0,01	0,51			
7	Résidu		0,32			
			<u>6,56</u>			<u>0,019</u>

Aux 0,019 gr. de tétraméthyl-glucose trouvés, on ajoute 10% pour perte à la distillation. On arrive ainsi à une teneur en groupes terminaux de 0,32%.

- II. 12 gr. de méthyl-amylose contenant une petite quantité d'amylopectine. ( $\text{OCH}_3$  42%.) Syrop *a*: 0,93 gr.; Syrop *b*: 11,03 gr.

Fraction	Temp. du bain	Pression en mm Hg	Poids en gr.	$n_D^{16}$	Tétra %	Tétra poids en gr.
1	110—115	0,01	0,24	1,4522	37	0,089
2	110—115	0,01	0,35	1,4572		
3	110—115	0,01	0,37	1,4573		
4	110—115	0,01	0,92	1,4583		
5	115—120	0,01	0,37	1,4573		
6	115—120	0,01	0,48	1,4583		
7	115—120	0,01	1,02	1,4583		
8	115—120	0,01	2,58	1,4587		
9	120—130	0,02	0,96	1,4604		
10	130—140	0,02	2,03	1,4630		
11	140—170	0,02	1,73			
12	Résidu		0,45			
			<u>11,50</u>			<u>0,089</u>

En ajoutant 10% au tétraméthyl-glucose trouvé, on arrive à une teneur en groupes terminaux de 0,86%.



III. 11 gr. de méthyl-amylose contenant une petite quantité d'amylopectine (OCH<sub>3</sub> 42%).  
 Syrop a: 0,73 gr.; Syrop b: 10,39 gr.

Fraction	Temp. du bain	Pression en mm Hg	Poids en gr.	n <sub>D</sub> <sup>16</sup>	Tétra %	Tétra poids en gr.
1	105—115	0,01	0,11	1,4516	41,5	0,047
2	105—115	0,01	0,32	1,4559	9,0	0,029
3	120—130	0,01	0,27	1,4571		
4	120—130	0,01	0,11	1,4568		
5	120—130	0,01	0,28	1,4568		
6	120—130	0,01	0,41	1,4568		
7	130—140	0,01	2,45	1,4574		
8	130—140	0,01	2,61	1,4580		
9	140—150	0,01	1,95			
10	150—170	0,01	1,34			
11	Résidu		0,31			
			10,16			0,076

En ajoutant 10<sup>0</sup>/<sub>J</sub> au tétraméthyl-glucose trouvé, on arrive à une teneur groupes terminaux de 0,84%.

*Détermination des groupes terminaux de l'amidon de maïs.*

Matériel de départ: 10,7 gr. de méthyl-amidon (OCH<sub>3</sub> 41,5%).  
 Syrop a: 0,81 gr.; Syrop b: 10,0 gr.

Fraction	Temp. du bain	Pression en mm Hg	Poids en gr.	n <sub>D</sub> <sup>16</sup>	Tétra %	Tétra poids en gr.
1	95—98	0,01	0,29	1,4450	95	0,27
2	110—115	0,01	0,36	1,4552	15	0,054
3	125—135	0,01	0,99	1,4570		
4	125—135	0,01	1,70	1,4570		
5	135—140	0,01	2,23	1,4587		
6	140—150	0,01	0,45	1,4594		
7	140—150	0,01	3,10	1,4620		
8	150—170	0,01	0,57			
9	Résidu		0,73			
			10,42			0,324

Teneur en groupes terminaux: 3,5%.

*Dosage des groupes aldéhydiques de l'amylose par l'action de l'oxyde d'argent.*

Dans une suspension alcaline d'oxyde d'argent, l'amylose met en liberté une certaine quantité d'argent. Après dissolution de l'oxyde en excès, on obtient une solution colloïdale brune. On compare colorimétriquement cette solution à une solution colloïdale d'argent de titre connu, préparée par réduction complète en présence d'amidon.

*Détermination des groupes terminaux de l'amylopectine.*

I. Matériel de départ: 10,8 gr. de méthyl-amylopectine (OCH<sub>3</sub> 41,5%).  
 Syrop a: 1,29 gr.; Syrop b: 9,38 gr.

Fraction	Temp. du bain	Pression en mm Hg	Poids en gr.	n <sub>D</sub> <sup>16</sup>	Tétra %	Tétra poids en gr.
1	102—107	0,01	0,28	1,4445	100	0,28
2	125—130	0,01	0,38	1,4562	6,2	0,024
3	125—130	0,01	0,57	1,4584		
4	125—130	0,01	0,62	1,4565	4	0,024
5	125—130	0,01	0,67	1,4574		
6	130—140	0,01	1,53	1,4584		
7	140—150	0,01	2,21			
8	150—160	0,01	2,12			
9	160—170	0,01	0,79			
10	Résidu		0,48			
			9,65			0,33

Teneur en groupes terminaux: 3,7%.

II. 5,8 gr. de méthyl-amylopectine (OCH<sub>3</sub> 43%). Syrop a: 0,71 gr.; Syrop b: 5,0 gr.

Fraction	Temp. du bain	Pression en mm Hg	Poids en gr.	n <sub>D</sub> <sup>16</sup>	Tétra %	Tétra poids en gr.
1	110—115	0,02	0,44	1,4522	37	0,163
2	115—120	0,02	0,34	1,4571		
3	120—125	0,02	0,37	1,4570		
4	125—140	0,02	1,76	1,4581		
5	140—160	0,02	1,22	1,4601		
6	160—170	0,02	0,65			
7	Résidu		0,37			
			5,15			0,163

Teneur en groupes terminaux: 3,5%.

0,1 gr. d'amylose, purifié par dialyse, est dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'une solution de soude caustique 2-n. La solution est additionnée de 10 cm<sup>3</sup> de solution de nitrate d'argent 0,1-n. et chauffée pendant une minute dans un bain-marie à l'ébullition. Ensuite, on complète le volume à 50 cm<sup>3</sup> par 20 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentré. L'oxyde d'argent non réduit est dissous en laissant une solution brune d'argent colloïdal.

La solution d'argent colloïdal de titre connu est préparée de la façon suivante: 5 cm<sup>3</sup> de solution de nitrate d'argent 0,01-n. sont additionnés de 5 cm<sup>3</sup> d'une solution d'amidon soluble à environ 1%. On ajoute encore 10 cm<sup>3</sup> de soude caustique 2-n. et quelques gouttes d'aldéhyde formique. On chauffe une minute au bain-marie à l'ébullition. On dilue ensuite la solution jusqu'à ce qu'on obtienne la même intensité de couleur que celle de l'amylose à doser. Dans 50 cm<sup>3</sup> de solution diluée, de titre connu en argent, se trouve donc une quantité d'argent égale à celle mise en liberté par 0,1 gr. d'amylose.

Pour un amylose de poids moléculaire de 26 000 (fraction III, mémoire III, p. 855), poids moléculaire mesuré par la pression osmotique, la solution de comparaison a été diluée à 250 cm<sup>3</sup> pour arriver à l'égalité d'intensité de couleur. Dans 50 cm<sup>3</sup> de cette solution, il se trouve donc 1/100 000 mol. d'argent. Si 1 mol. d'amylose réduit 2 mol. d'argent, 0,1 de cet amylose du poids moléculaire 26 000 devraient mettre en liberté 1/130 000 mol. d'argent, valeur égale dans les limites d'erreur au chiffre trouvé. On peut aussi exprimer le résultat en poids moléculaire pour l'amidon, qui ressort à 20 000 dans cet essai. Il en résulte qu'il y a *un groupe réducteur par molécule*. Pour un autre amylose de poids moléculaire de 35 000 (fraction IV), il a fallu diluer à 350 cm<sup>3</sup> ce qui donne un poids moléculaire de 28 000. Le pouvoir réducteur de l'amylopectine est encore considérablement inférieur à celui de l'amylose, mais il est cependant appréciable. Mais on ne peut pas en tirer une conclusion quantitative, car des traces d'impuretés déjà augmentent sensiblement son pouvoir réducteur.

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

---

### 107. Recherches sur l'amidon V. L'amylopectine

par Kurt H. Meyer et P. Bernfeld.

(I. VII. 40.)

Nous avons rappelé plus haut<sup>1)</sup> l'hypothèse formulée par *Meyer* et *Mark* d'après laquelle l'amidon possède des chaînes ramifiées ou réticulées. D'après nos constatations, cette hypothèse demande une restriction; elle ne s'applique pas à l'amylose, mais seulement à l'amylopectine, le principal constituant de l'amidon. C'est cette amylopectine que nous allons examiner.

#### *Les liaisons réticulaires.*

Dans de l'eau chaude, les grains d'amidon subissent un gonflement limité, c'est-à-dire qu'ils absorbent jusqu'à trente fois leur volume d'eau et se transforment en gelées élastiques. Ce gonflement limité est caractéristique de produits de polymérisation à chaînes associées par des liaisons réticulaires en des molécules tridimensionnelles géantes lâches: un exemple connu de cette structure est fourni par le caoutchouc faiblement vulcanisé dans lequel les chaînes polypréniques sont reliées entre elles par des ponts de soufre.

---

<sup>1)</sup> Mémoire II, p. 845.