

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.

Quelle est la nature de ces liaisons réticulaires de l'amidon, liaisons qui résistent à l'eau chaude? S'il s'agit de ponts chimiques, par exemple de fonctions éther-sel ou éther-oxyde, on ne saurait en établir la présence par des procédés analytiques directs, car ils peuvent se trouver en nombre presque négligeable: il suffirait de deux de ces liaisons réticulaires par molécule du poids moléculaire de 500 000 pour créer un « réseau ». Seul le mécanisme de la scission de ces liaisons peut nous renseigner sur leur nature.

Or, on sait depuis longtemps que l'amidon est solubilisé par certains agents: l'eau à environ 150°, la soude caustique concentrée, des solutions concentrées de chlorure de zinc, d'iodomercurate de potassium, et finalement les acides concentrés. Tous ces agents ont un effet brutal, et on ne peut savoir si les liaisons rompues sont dues à des valences secondaires ou principales (fonctions éther-sel par exemple). Même dans le cas de la formamide, on ne saurait exclure une hydrolyse éventuelle, car à chaud, la formamide devient toujours acide.

A la recherche d'autres agents solubilisant l'amidon, nous avons trouvé que l'hydrate d'éthylène-diamine et l'hydrate d'hydrazine dissolvent l'amidon à la température ordinaire. Ces agents pourraient évidemment produire une hydrolyse, mais celle-ci semble exclue dans le cas des dissolvants suivants: hydrate de chloral aqueux à 33% (dissolution complète à 80°)<sup>1)</sup>, trichloro-acétate de sodium ou de potassium en solution aqueuse concentrée, et finalement thio-urée en solution aqueuse concentrée. *Les liaisons scindées dans ces conditions ne peuvent être dues qu'à des valences secondaires.*

(L'amidon est insoluble dans le trichloro-acétate d'éthyle, l'alcool trichloro-éthylique, l'éthylène-chlorhydrine, l'épichlorhydrine).

Tous les agents qui rompent les liaisons réticulaires de l'amidon provoquent aussi son gonflement et dissolvent bien l'amylose. La rupture des liaisons réticulaires consisterait alors dans une « fusion » de particules disposées en réseau; ces particules appartiendraient à différentes molécules qui se trouveraient ainsi réunies en ces points. Cette conception de la nature des liaisons réticulaires est encore confirmée par l'étude de l'influence de la température: au-dessus d'une certaine température, le gonflement se transforme subitement en dissolution; le grain gonflé « fond » dans le dissolvant.

Nous estimons donc que les liaisons réticulaires consistent en zones où les chaînes sont disposées en réseau; ces parties de chaînes réunissent plusieurs molécules d'amylopectine tout en n'en représentant que de petits fragments, si bien qu'une molécule déterminée peut appartenir à plusieurs cristallites. On a souvent observé des systèmes de ce genre dans lesquels des molécules en chaîne sont liées

<sup>1)</sup> E. Schaer, Pharmazeutische Zentralhalle 37, 540 (1896).

les unes aux autres par des zones disposées en réseau. Des cristallites imparfaits pareils se forment, par exemple, lors de la solidification d'une solution de gélatine; *Gerngross*<sup>1)</sup> parle de « micelles à franges ». Dans la guttapercha solidifiée, on trouve également des zones en réseau réparties dans une masse amorphe<sup>2)</sup>.

Notre conception est corroborée par l'observation suivante: l'amylopectine séparée d'une solution aqueuse présente les mêmes interférences cristallines que l'amylose. Or, l'amylopectine est ramifiée, et l'amylose ne l'est pas; l'identité des interférences cristallines conduit à la supposition que les zones en réseau ne comprennent que des tronçons de chaînes ne possédant pas de ramifications. On arrive ainsi au tableau suivant de la structure fine des grains d'amidon gonflés, formés d'amylopectine: *les molécules ramifiées géantes sont réunies les unes aux autres en de nombreux endroits par de petites micelles cristallines représentant des associations de parties de chaînes; inversement, les micelles cristallines sont réunies au moyen des réticules lâches constitués par les parties de chaînes non-disposées en réseau, par des « fils moléculaires ».*

#### *Propriétés de l'amylopectine.*

Le problème des liaisons réticulaires est ainsi résolu: lors de la destruction de ces liaisons, les enveloppes gonflées se disloquent en molécules individuelles. Comme nous l'avons dit déjà plus haut, les fractions supérieures d'amylose, d'un poids moléculaire d'environ 50 000, contiennent déjà des parties à molécules ramifiées que la  $\beta$ -amylase ne saccharifie pas intégralement; mais les constituants ramifiés ont en majeure partie un poids moléculaire beaucoup plus élevé.

Un acétate d'amylopectine brute a donné un poids moléculaire supérieur à 300 000, ce qui correspond à plus de 200 000 pour l'amylopectine elle-même.

Lorsqu'on précipite l'amylopectine de maïs de sa solution, par exemple dans l'hydrate de chloral, au moyen d'acétone, on obtient un produit, exempt de phosphore, qui est facilement soluble dans l'eau chaude à l'état fraîchement précipité, mais qui perd rapidement cette solubilité au cours de la dessiccation. Les solutions aqueuses se troublent déjà après quelques heures de repos; à la température ordinaire, elles déposent quantitativement leur amylopectine en quelques jours. Les solutions aqueuses se colorent en bleu pur par l'iode.

Sous l'influence d'un champ électrique, l'amylopectine dissoute dans l'eau est transportée à l'anode où elle se dépose en une gelée; ce transport s'observe même avec des produits totalement exempts de

<sup>1)</sup> *Gerngross, Herrmann et Abitz, Bioch. Z.* **228**, 409 (1930).

<sup>2)</sup> *K. H. Meyer, Z. El. Ch.* **45**, 224 (1939).

phosphore. Tout comme l'amylose, l'amylopectine est donc faiblement acide, même lorsqu'elle ne contient pas de phosphore.

Après dessiccation, l'amylopectine est pratiquement insoluble dans l'eau. Mais les particules d'amylopectine gonflent un peu dans l'eau chaude; sur ce point, ce corps se distingue de l'amylose qui se comporte comme une substance peu soluble et incapable de gonfler. Il semble que l'amylopectine reprecipitée est le siège d'un phénomène semblable au gonflement du grain d'amidon; en détruisant les structures des zones en réseau, l'eau pénètre entre les chaînes, tandis qu'en d'autres endroits, les chaînes sont toujours liées les unes aux autres par des zones en réseau intactes. La formamide à chaud dissout l'amylopectine; ces solutions se gélifient par refroidissement. Les solutions d'amylopectines dégradées sont sensiblement moins visqueuses que des solutions de même concentration d'amyloses de même poids moléculaire.

L'amylopectine de l'amidon de maïs obtenue par élimination de l'amylose, se laisse séparer par un fractionnement à l'hydrate de chloral de 33 % (poids pour cent) en fractions de poids moléculaire croissant et de solubilité diminuante. A chaque augmentation de la température, une nouvelle fraction passe en solution.

Les fractions inférieures d'amylopectine sont précipitées par l'acétone à l'état de flocons; les fractions supérieures ne sont obtenues que sous forme de masses visqueuses. Seuls les acétates des premières fractions sont solubles dans le chloroforme ou le tétrachloroéthane; les acétates des fractions supérieures sont insolubles. On peut obtenir par contre des acétates solubles à partir de l'amylopectine brute.

Les acétates inférieurs se dissolvent dans l'hydrate d'hydrazine en se saponifiant; la fraction 2 du tableau 1, p. 882, un mélange d'amylose et amylopectine, en solution de 1 gr./100 cm<sup>3</sup> par rapport à la substance saponifiée, donne pour la viscosité le chiffre de

$$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} = 0,60$$

(ce qui correspond à un poids moléculaire moyen de 60 000); pour les fractions suivantes, on trouve successivement 0,73, 1,31, 2,25. Les fractions supérieures, qui forment la majeure partie, ne sont plus solubles dans l'hydrazine. Quant au mélange d'amylopectine de maïs obtenu par élimination de l'amylose par quatre extractions avec 50 parties d'eau à 80°, sa viscosité s'exprime par le chiffre de

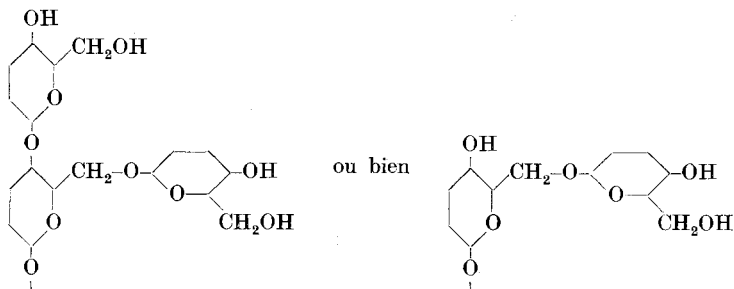
$$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} = 2,4-2,7$$

à la concentration de 1 gr./100 cm<sup>3</sup>. La viscosité-limite est de 1,6 à 1,7. La viscosité de l'amylopectine et de ses dérivés croît beaucoup plus rapidement en fonction de la concentration que celle de l'amylose. Cette différence fondamentale au point de vue de la viscosité est due évidemment à des différences de constitution.

*La configuration des points de ramification.*

L'existence des ramifications admises par *Meyer* et *Mark* est démontrée par les travaux de divers auteurs, et tout récemment, *Freudenberg* et *Boppel*<sup>1)</sup> ont constaté que les rameaux sont liés par des liaisons 1—6 à la chaîne maltosique. Il reste à résoudre la question de leur configuration stéréochimique.

S'agit-il de liaisons glucosidiques  $\alpha$  ou  $\beta$ ? Voici comment on peut trouver une réponse à cette question. Tandis que l'amylase non-ramifié est entièrement saccharifié par la  $\beta$ -amylase, les molécules ramifiées sont transformées en maltose et en un résidu de poids moléculaire élevé (dextrine résiduelle I, «érythrogranulose») qui est coloré en rouge par l'iode<sup>2)</sup>. De l'amylpectine solubilisée, nous avons retiré 45 % de dextrine résiduelle. La constatation de la dégradation complète de chaînes non-ramifiées et de la dégradation incomplète de chaînes ramifiées, sous l'action de la  $\beta$ -amylase, corrobore la théorie de *Hanes*<sup>2)</sup> et de *Myrbäck*<sup>3)</sup> d'après laquelle les points de ramification opposent un obstacle à l'action du ferment qui attaque les chaînes en commençant par leurs extrémités. Les groupes terminaux de la dextrine résiduelle, provenant des rameaux dégradés, doivent posséder la constitution suivante:



Du moment que la  $\beta$ -amylase n'est capable d'éliminer que des restes de maltose fixés par des liaisons  $\alpha$ -glucosidiques, et qu'il faudrait désigner par conséquent d' $\alpha$ -maltosidase, on comprend sans autre que ce ferment n'attaque pas ces groupes terminaux. Or, ils sont attaqués par de l' $\alpha$ -glucosidase (et non par de la  $\beta$ -glucosidase) avec formation de glucose. *Les liaisons des ramifications sont donc du type  $\alpha 1,6$* ; le bisaccharide, qui est à la base des ramifications, est l'isomère  $\alpha$  du gentiobiose, probablement identique au «revertose» de *Croft Hill*<sup>4)</sup> et à l'isomaltose de *E. Fischer*, dont la constitution a été déterminée par *A. Georg*<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Naturwissenschaften **28**, 264 (1940).

<sup>2)</sup> Can. J. Res. [B] **13**, 185 (1935); New Phytologist **36**, 189 (1937).

<sup>3)</sup> Bioch. Z. **297**, 179 (1938).

<sup>4)</sup> Soc. **73**, 634 (1898); **83**, 578 (1903).

<sup>5)</sup> Arch. Gen. C. r. Séances **47**, 94 (1930).

*La constitution de l'amylopectine.*

Par action peu prolongée de l' $\alpha$ -glucosidase, la dextrine résiduelle I est transformée en une dextrine (dextrine résiduelle II) qui est de nouveau attaquée par la  $\beta$ -amylase; elle donne alors une dextrine résiduelle III et du maltose; ce résidu III est coloré en brun-rouge clair par l'iode, exactement comme le glycogène. L'amylopectine nous a fourni 45 % de dextrine résiduelle I, 38 % de II (sa quantité dépend de la durée de l'action de l' $\alpha$ -glucosidase) et 29 % de dextrine résiduelle III.

Ces constatations sont incompatibles avec la formule schématique de la molécule de l'« amidon » proposée par *Staudinger* et *Husemann*<sup>1)</sup> et acceptée aussi par *Hirst* et *Young*<sup>2)</sup>: une chaîne principale avec des chaînes latérales comprenant chacune environ 20 restes de glucose. Si ce schéma était exact, le corps résiduel serait formé par une chaîne ne portant plus comme ramifications que des restes isolés de glucose; après leur élimination par l' $\alpha$ -glucosidase, il devrait rester une chaîne non-ramifiée se colorant en bleu par l'iode. En outre, le résidu résultant de l'action de l' $\alpha$ -glucosidase devrait être entièrement saccharifié par la  $\beta$ -amylase. Cette formule schématique doit donc être écartée.

Seule, une structure ramifiée telle qu'elle est représentée schématiquement par la fig. 1 peut rendre compte des faits expérimentaux.

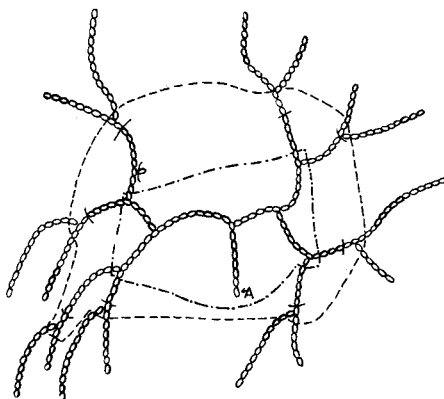


Fig. 1.

*Schéma des ramifications de l'amylopectine.*

- o = Restes de glucose; leur nombre dans le schéma est trop petit en proportion des groupes terminaux.
- = Trait entourant la dextrine résiduelle I.
- ( = Limite de la dégradation provoquée par l' $\alpha$ -glucosidase (réaction interrompue arbitrairement).
- = Trait entourant la dextrine résiduelle III.

(Une amylopectine de degré de polymérisation 2000 possède 70 groupes terminaux; elle fournit une dextrine résiduelle I de degré de polymérisation 900 et une dextrine III de degré de polymérisation 500.)

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

<sup>2)</sup> Soc. 1939, 1471.

## RÉSUMÉ.

Les liaisons réticulaires qui relient entre elles les molécules d'amylopectine du grain d'amidon gonflé sont formées par des zones constituées en réseau, dans lesquelles des parties de chaînes de molécules diverses sont réunies en micelles cristallines.

Les chaînes de ramification sont rattachées à la chaîne maltosique par des liaisons  $\alpha$  1,6.

On propose une formule schématique rendant compte de la structure moléculaire de l'amylopectine.

## Partie expérimentale.

### *Préparation de l'amylopectine.*

De l'amidon de maïs naturel a été extrait 5 fois, chaque fois 1 heure avec 50 parties d'eau à 80°, centrifugé, puis traité successivement par de l'alcool et de l'éther, et finalement séché à l'air. Le produit obtenu se dissout dans de la soude caustique, la formamide à chaud, l'hydrate de chloral à 33% à 80°, l'hydrate d'hydrazine, l'hydrate d'éthylènediamine. Ces solutions sont plus troubles que celles d'amylose.

### *Préparation d'amylopectine soluble par reprécipitation.*

On dissout au bain-marie bouillant 2 gr. d'amylopectine dans 100 cm<sup>3</sup> d'hydrate de chloral à 33%. La solution filtrée sur filtre en verre d'Iéna G3 est projetée en un jet fin (au moyen d'un entonnoir à robinet à tube d'écoulement étiré) dans 200 cm<sup>3</sup> d'acétone agitée énergiquement. L'entonnoir à robinet est placé pour cette opération dans un entonnoir à eau chaude portée à 70—80°. De cette manière, la viscosité de la solution est sensiblement diminuée, ce qui permet d'obtenir plus facilement un jet mince. L'amylopectine est précipitée sous forme de flocons volumineux. Après les avoir laissés se déposer, on les extrait au Soxhlet à l'acétone, puis à l'éther, durant 2 heures chaque fois. En introduisant le produit encore humide d'éther dans de l'eau bouillante, on obtient une solution plus ou moins trouble, d'une teneur pouvant s'élever jusqu'à 2% comme pour l'amylose. Il n'y a pas avantage à sécher d'abord l'amylopectine reprécipitée, car sa solubilité subirait alors déjà une forte diminution.

### *Fractionnement de l'amylopectine.*

20 gr. d'amidon (produit B) ont été traités d'abord par 1000 cm<sup>3</sup> d'eau à 70° (pour éliminer l'amylose); ils ont été extraits ensuite par des portions successives de 1 litre d'hydrate de chloral aqueux à 33% amené au p<sub>H</sub> 7 par addition de bicarbonate, à des températures croissantes. Les solutions ont été précipitées à l'acétone; les fractions 1—4 ont donné des flocons, les suivantes des masses gélatineuses. Lavées à l'éther, les quatre premières fractions sont devenues pulvérulentes, les autres ont pris une consistance caoutchouteuse. Les fractions ont été acétylées au moyen d'anhydride acétique et de pyridine, précipitées à l'alcool, puis acétylées encore une fois, etc. Le tableau 1 résume les propriétés des diverses fractions et indique leur viscosité dans de l'hydrate d'hydrazine. La concentration des produits acétylés dans les solutions hydraziniques a été de 1,6 gr./100 cm<sup>3</sup>, ce qui correspond à 1 gr. d'hydrate de carbone pour 100 cm<sup>3</sup> après saponification. La fraction 1 est formée d'amylose, 2 contient un mélange d'amylose et d'amylopectine, les suivantes contiennent des amylopectines de poids moléculaires croissants.

Tableau 1.

N <sup>o</sup> de la frac- tion	Temp. d'extr.	Comport. à l'acétylation	Rdt. en dérivé acétylé gr.	Intervalle d'extr.	Solu- bilité dans CHCl <sub>3</sub>	$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c}$ ( $c = 1$ ) dans hydraz.	Poids molé- culaire
1	70 <sup>o</sup> (H <sub>2</sub> O)	dissol. imméd.	2,6	0—8%	+	0,51	50000
2	20—25 <sup>o</sup>	dissol. lente	1,1	8—12%	+	0,60	60000
3	35—40 <sup>o</sup>	visqueux	1,6	12—17%		0,73	
4	45—50 <sup>o</sup>	gelée consist. transparente	2,8	17—25%		1,31	
5	55 <sup>o</sup>	id.	3,1	25—35%		2,25	
6	60—62 <sup>o</sup>	solide, très gonflé	10,8	35—69%		insol.	
7	75 <sup>o</sup>	opaque	8,4	69—95%		„	
8	80 <sup>o</sup>	id.	1,4	95—99,4%		„	

*Staudinger* et *Husemann*<sup>1)</sup> ont déterminé la viscosité de solutions, dans la formamide, d'amidon dégradé contenant essentiellement de l'amylopectine dégradée. En solution de 0,5 %, ils ont trouvé pour un produit de p. mol. 62 000,  $\eta_{\text{spéc.}} = 0,127$ , et pour un produit de p. mol. 30 000,  $\eta_{\text{spéc.}} = 0,061$ ; d'après nos déterminations, par contre, un amylose de p. mol. 44 000 a donné  $\eta_{\text{spéc.}} = 0,14$ . Les produits ramifiés possèdent donc une viscosité inférieure à celle des produits non-ramifiés.

#### *Action de la $\beta$ -amylase sur l'amylopectine.*

Suivant les indications de *J. Blom*, *A. Bak* et *B. Braac*<sup>2)</sup>, nous avons préparé la  $\beta$ -amylase par extraction de la farine de blé à l'eau, destruction de l' $\alpha$ -amylase par acidulation à l'acide acétique, évaporation et précipitation fractionnée à l'alcool.

La fraction la plus active a été utilisée: 1 cm<sup>3</sup> d'une solution à 0,02% du ferment sec a mis en liberté 46,7 mgr. de maltose hydraté par action sur 25 cm<sup>3</sup> d'une solution d'amidon selon *Zulkowski* à 1% au p<sub>H</sub> 4,8, à 35°, pendant 10 minutes. Dans l'essai selon *Wijsman*<sup>3)</sup>, ce produit s'est montré exempt d' $\alpha$ -amylase.

2 gr. d'amylopectine (obtenue en traitant de l'amidon de maïs pendant 370 heures par 50 parties d'eau à 70°; l'amidon avait perdu au cours de cette opération 33 % de sa substance) ont été dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'hydrate de chloral à 33%; la solution versée dans 200 cm<sup>3</sup> d'acétone a donné un précipité qui a été extrait au *Soxhlet* 2 heures à l'acétone, puis 2 heures à l'éther; le produit encore humide d'éther a été dissous dans 370 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante. La solution

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

<sup>2)</sup> Z. physiol. Ch. 241, 273 (1936).

<sup>3)</sup> cf. *van Klinkenberg*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 34, 893 (1931).



assez trouble a été additionnée de 4 cm<sup>3</sup> de solution-tampon à l'acétate (10,2 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial + 30,7 gr. d'acétate de sodium cristallisé ad 250 cm<sup>3</sup>), portée à 35°, puis additionnée de 10 cm<sup>3</sup> de solution du ferment à 0,02 %. Durant l'action du ferment, la solution d'amylopectine est devenue de plus en plus limpide. A des intervalles de temps indiqués dans le tableau 2, des prises de 10 cm<sup>3</sup> ont été prélevées pour le dosage du maltose formé selon *Willstätter* et *Schudel*. Comme l'a montré le titrage, après hydrolyse, d'une prise prélevée au début, la solution contenait 50 mgr. (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub> dans 10 cm<sup>3</sup>.

Tableau 2.

Durée de la réaction en minutes	Maltose hydraté	Degré d'hydrolyse
3	12,5 mgr.	25,0%
6	21,6	43,2
12	23,4	46,7
24	24,3	48,6
60	26,1	52,3
90	27,0	54,0
120	27,0	54,0

*La dextrine résiduelle.*

Par addition d'alcool jusqu'à une teneur en alcool de 50 % on précipite la dextrine résiduelle de la solution résultant de cette expérience, le maltose restant en solution. La dextrine résiduelle est soluble dans l'eau et ne perd pas cette propriété en vieillissant. Elle est colorée en rouge-brun à violet par l'iode; même en grand excès, la solution iodo-iodurée ne précipite pas de combinaison d'addition iodée. Après quelques reprécipitations de sa solution aqueuse par l'alcool, la dextrine résiduelle n'a presque plus de pouvoir réducteur. Elle est facilement acétylée par un mélange d'anhydride acétique et de pyridine; son acétate est facilement soluble dans le chloroforme et le tétrachloroéthane; il se dissout en partie dans l'alcool bouillant. La solution de l'acétate dans le tétrachloroéthane a présenté une viscosité-limite

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} \right] = 0,44$$

La dextrine résiduelle n'est pratiquement plus attaquée par la  $\beta$ -amylase. A titre de comparaison, nous avons fait agir sur une solution de 0,51 gr. de dextrine résiduelle purifiée une quantité de  $\beta$ -amylase qui aurait dégradé en 90 minutes 54 % d'une même prise de notre amylopectine.

Tableau 3.

Durée de la réaction en jours	cm <sup>3</sup> I 0,01-n. pour 10 cm <sup>3</sup> de solution	Maltose hydraté	Degré d'hydrolyse
7	0,25	0,45 mgr.	0,45%
14	0,45	0,80	0,8
28	0,70	1,25	1,25

### Préparation de l' $\alpha$ -glucosidase (« maltase »)<sup>1)</sup>.

1 kg. de levure de brasserie de la *Brasserie du Cardinal* (Fribourg) a été lavée 6 heures à l'eau courante, pressée énergiquement dans une toile, et étendue en couche mince (d'un demi-centimètre au maximum) sur du papier à filtrer. Après 4 jours de dessiccation à l'air à la température ordinaire, le produit a été pulvérisé. Conservé à 0° en flacon fermé, il est stable. 30 gr. de cette levure séchée ont été introduits dans 90 cm<sup>3</sup> d'eau à 37° et agités 2 heures à cette température. On centrifuge ensuite à 3000 tours pendant 30 minutes et filtre le liquide surnageant sur un filtre à plis.

*Contrôle de l'activité:* 7 gr. de maltose hydraté ont été dissous dans 70 cm<sup>3</sup> d'eau et additionnés de 20 cm<sup>3</sup> de phosphate de sodium secondaire 1-n. et de 10 cm<sup>3</sup> de phosphate de potassium primaire 1-n., ce qui amène la solution au p<sub>H</sub> 6,9. 20 cm<sup>3</sup> de cette solution ont été additionnés de 5 cm<sup>3</sup> de solution de glucosidase. La marche de l'hydrolyse a été suivie au polarimètre à 30°: pouvoir rotatoire initial (tube de 10 cm) 6,98°; pouvoir rotatoire après 60 minutes 3,60°. La solution contenait donc au début 5,37% de maltose, dont 80% avaient été hydrolysés en 60 minutes.

*Vérification de l'absence d' $\alpha$ -amylase:* On prépare un empois en introduisant 1 gr. d'amidon de maïs dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante. Après refroidissement, cette solution a été tamponnée par addition de 5 cm<sup>3</sup> de phosphate de potassium primaire et de 10 cm<sup>3</sup> de phosphate de sodium secondaire. A 15 cm<sup>3</sup> de l'empois tamponné, on ajoute 5 cm<sup>3</sup> de solution d' $\alpha$ -glucosidase. La viscosité relative initiale a été de 1,25; après 45 minutes à 30°, elle a été de 1,24. La solution de ferment ne contenait donc pas d'enzyme liquéfiant capable de scinder les chaînes en leur milieu comme le fait l' $\alpha$ -amylase.

### Action de l' $\alpha$ -glucosidase sur la dextrine résiduelle.

1,07 gr. de dextrine résiduelle séchée à l'air, contenant 0,85 gr. (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, ont été dissous dans 65 cm<sup>3</sup> d'eau et tamponnés par addition de 5 cm<sup>3</sup> de phosphate de potassium primaire 1-n. et de 10 cm<sup>3</sup> de phosphate de sodium secondaire 1-n.: p<sub>H</sub> = 6,9. 50 cm<sup>3</sup> de cette solution additionnés de 4 cm<sup>3</sup> de solution d' $\alpha$ -glucosidase ont été conservés 14 heures à 30°. Après destruction du ferment par une chauffe de 90 secondes à 95°, on a filtré pour éliminer les protides coagulés en gros flocons. Une prise du filtrat a été titrée selon *Willstätter* et *Schudel*, en même temps qu'une prise équivalente d'une solution diluée du ferment. La différence des deux pouvoirs réducteurs indique le glucose libéré par l'action de la glucosidase: consommé 1,90 cm<sup>3</sup> I 0,1-n., ce qui correspond à 17,1 mgr. de glucose.

Le ferment a donc mis en liberté 17% de glucose rapporté à la dextrine résiduelle (soit 8,0% de glucose rapporté à l'amylopectine). Il s'était formé en outre une dextrine II que nous avons obtenue avec un rendement de 75% par rapport à la dextrine rési-

<sup>1)</sup> Le procédé utilisé nous a été indiqué par M. E. Haag (Genève), auquel nous tenons à renouveler ici l'expression de nos remerciements.

duelle, par précipitation à l'alcool (concentration finale 70%). Du moment que les 25% qui manquent ont été retrouvés en majeure partie sous forme de glucose, on peut exclure la présence de quantités appréciables de dextrines de faible poids moléculaire parmi les produits de dégradation; il n'y a donc pas eu de dégradation  $\alpha$ -amylasique. La dextrine II est un corps de poids moléculaire toujours très élevé; avec l'iode, elle se colore en rouge-brun à violet d'une nuance pareille à celle que donne la dextrine résiduelle I.

0,366 gr. de dextrine II (correspondant à 0,288 gr.  $(C_6H_{12}O_6)_n$ ) ont été dissous dans 31 cm<sup>3</sup> d'eau + 1 cm<sup>3</sup> de tampon acétique et additionnés de 10 mgr. de notre préparation solide de  $\beta$ -amylase (cf. p. 882). Après 5 heures de repos à 35°, on a trouvé dans 5 cm<sup>3</sup> de la solution d'après *Bertrand* 11,35 gr. de maltose hydraté (soit 20,7% par rapport à la dextrine résiduelle I ou 9,5% par rapport à l'amylopectine). La dextrine résiduelle III non-attaquée par la  $\beta$ -amylase a pu être précipitée par addition d'alcool (teneur finale 80%). Cette dextrine ne s'est colorée qu'en rose-brun avec l'iode, exactement comme le glycogène.

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

---

### 108. Recherches sur l'amidon VI.

#### Les acétates et les nitrates d'amylose et d'amylopectine

par Kurt H. Meyer, P. Bernfeld et W. Hohenemser.

(1. VII. 40.)

Les acétates d'amylose et d'amylopectine provenant de l'amidon de maïs n'ont pas encore été décrits. *Bergmann* et *Knehe*<sup>1)</sup> ont préparé l'acétate d'amylose provenant d'amidon de pommes de terre, et en partant de la même substance, *Freudenberg* et *Rapp*<sup>2)</sup> ont obtenu des acétates d'amylose et d'amylopectine. Ces deux derniers auteurs indiquent que l'acétate d'amylose est soluble dans l'acétone, tandis que l'acétate d'amylopectine ne l'est pas.

Il est facile d'acétyler l'amylose jusqu'au stade de triacétate. Ces triacétates sont plus solubles que les triacétates de cellulose. Indiquons à titre d'exemple qu'ils se dissolvent également dans l'acétate d'éthyle. Ils sont nettement différents des acétates d'amidon et d'amylopectine. Leurs films, qui sont très solides, se laissent étirer en fils résistants. La viscosité-limite dans le tétrachloroéthane

---

<sup>1)</sup> A. 452, 141 (1927).

<sup>2)</sup> B. 69, 2041 (1936).