

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).

a été déterminée pour quelques amyloses fractionnées ou non. Le résultat a été comparé aux poids moléculaires trouvés par mesure directe de la pression osmotique de ces solutions (Fig. 1). La viscosité-limite d'un amylose du poids moléculaire 78000 était

$$\lim_{c=0} \left[ \frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} \right] = 1,05$$

On en déduit une valeur de  $1,4 \times 10^{-5}$  pour le quotient viscosité-limite/poids moléculaire.

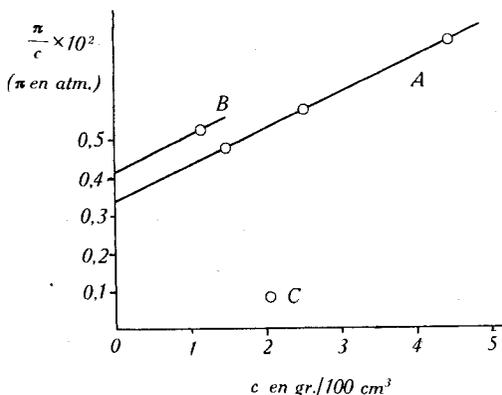


Fig. 1.

Pressions réduites  $\frac{\pi}{c}$  de deux échantillons de triacétyl-amylose  
(A = produit brut; B = fraction IV, mémoire III)  
et de triacétyl-amylopectine (C).

A titre de comparaison, nous citons le quotient de viscosité-limite/poids moléculaire d'un triacétate de cellulose. Sa valeur est de  $2,7 \times 10^{-5}$  (poids moléculaire 30000, viscosité-limite 0,8). Ainsi, pour l'acétyl-amylose, ce quotient est deux fois plus petit que pour le triacétate de cellulose. On peut attribuer ce fait à une particularité de la forme de la molécule qui ne serait pas allongée, mais qui présenterait par contre une structure en quelque sorte pliée ou enroulée sur elle-même.

L'augmentation de la viscosité en fonction de la concentration est donnée par la courbe A, fig. 2, p. 887.

L'acétate d'amylopectine qui a été préparé à partir d'un mélange brut d'amylopectine, est soluble dans le tétrachloroéthane, tandis que les acétates provenant des amylopectines fractionnées à poids moléculaire élevés y sont insolubles. Un produit dont le poids moléculaire déterminé d'après la mesure osmotique était certainement supérieur à 300000, a donné pour la viscosité-limite le chiffre de

$$\lim_{c=0} \left[ \frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} \right] = 1,50$$

(c en gr./100 cm<sup>3</sup>)

Le quotient de viscosité-limite/poids moléculaire est inférieur à  $0,5 \times 10^{-5}$ , c.-à-d. il est plus petit que le tiers de ce quotient pour l'acétyl-amylose ou le sixième du quotient pour l'acétyl-cellulose. Nous concluons de ces faits que la structure de l'acétyl-amylopectine est plus compacte que celle de l'acétyl-amylose. Cette différence pourrait être due à des ramifications. La même observation a été faite lors de la comparaison des produits méthylés (Mém. IV, page 867).

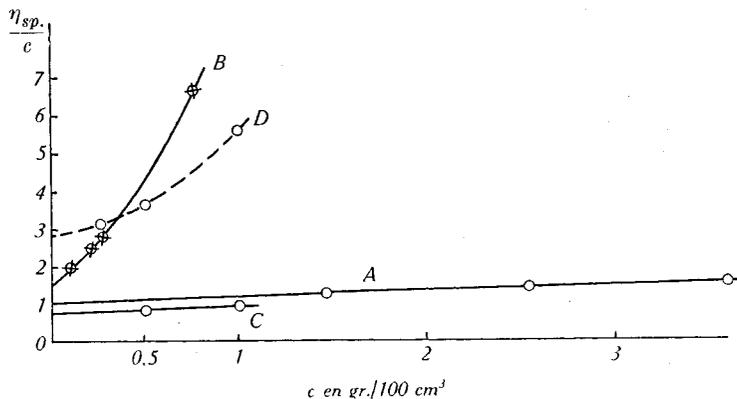


Fig. 2.

Viscosités  $\frac{\eta_{spéc.}}{c}$  (c en gr./100 cm<sup>3</sup>).

- A = Triacétyl-amylose dans C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>
- B = Triacétyl-amylopectine dans C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>
- C = Triméthyl-amylose dans CHCl<sub>3</sub>
- D = Triméthyl-amylopectine dans CHCl<sub>3</sub>.

De même les acétates des amidons dégradés tels qu'ils ont été étudiés par *Staudinger* et *Husemann*<sup>1)</sup> possèdent dans le chloroforme des viscosités pareillement faibles. Ces auteurs ont examiné un triacétate d'amidon. Son poids moléculaire était de 275 000. Dans une solution de 0,2 %,  $\eta_{rel.} = 1.163$ ; on en déduit

$$\frac{\eta_{spéc.}}{c} = 0,8 \quad \text{et} \quad \frac{\eta_{spéc.}}{c \cdot M} = 0,3 \times 10^{-5}$$

Les courbes représentant la viscosité en fonction de la concentration, de solutions de l'acétate d'amylose d'une part et d'amylopectine d'autre part montrent une différence remarquable. Les courbes de l'acétate d'amylopectine ont une pente beaucoup plus grande que celles se rapportant à l'acétate d'amylose, tout comme dans le cas des produits méthylés (voir Mém. IV, page 871) (fig. 2, courbes A et B). *Staudinger* et *Husemann* n'ont pas observé une courbe aussi raide dans le cas des acétates d'amidon.

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

Des différences semblables ont été observées entre les propriétés viscosimétriques des solutions des nitrates d'amylose et d'amylopectine.

### Partie expérimentale.

#### *Triacétate d'amylose.*

L'amylose dissous dans une solution d'hydrate de chloral à 33% a été précipité par l'acétone et lavé à l'éther. Afin de chasser l'éther, cet amylose a été tout d'abord traité dans un ballon de distillation avec réfrigérant descendant par un mélange de 2,5 parties d'anhydride acétique et 2,5 parties de pyridine sèche. Par la suite, le mélange a été chauffé à reflux au bain-marie pendant 24 heures. Le précipité se dissout rapidement. Après refroidissement, on verse la masse visqueuse dans le double de son volume d'alcool. L'acétate précipite alors sous forme de flocons visqueux et volumineux. On lave le précipité soigneusement à l'alcool et on sèche finalement dans le vide.

On obtient ainsi des flocons blancs et volumineux qu'on ne peut pas pulvériser. La teneur en groupes acétyle égale à 44,8% correspond au triacétate. Le corps est soluble dans l'acétone, le chloroforme et le tétrachloro-éthane, en formant des solutions limpides et visqueuses. Par évaporation du dissolvant, on obtient des films relativement stables qui ressemblent aux films des cellites.

La pression osmotique a été déterminée d'après la méthode de compensation dans la cellule que nous avons récemment décrite. La mesure a été effectuée pour plusieurs concentrations. Les valeurs de  $p/c$  ont été extrapolées à la concentration de zéro (fig. 1).

#### *Mesures osmotiques.*

Dissolvant: Tétrachloro-éthane.  $A = 24,4^{\circ}$ .

Produit	Conc. en gr./100 gr.	Conc. en gr./100 cm <sup>3</sup>	$\pi$ en atm. $\times 10^2$	$\frac{\pi}{c} \times 10^2$
Triacétyl-amylose brut .	2,79	4,44	3,36	0,757
„ .	1,6	2,54	1,45	0,571
„ .	0,92	1,46	0,697	0,477
„ .	0	0		0,33
Il en résulte un poids moléculaire de 78 000 $\pm$ 3000.				
Triacétate d'amylose fraction IV . . . . .	0,80	1,27	0,66	0,52
id. . . . .	0	0		0,41
Il en résulte un poids moléculaire de 62 000 $\pm$ 3000.				
Triacétate d'amylopectine . . . . .	1,3	2,052	0,145	0,073

Le dernier chiffre correspondrait à un poids moléculaire de 300 000; comme l'extrapolation à 0 n'est pas assez exacte, il faut se contenter de la constatation que le poids moléculaire est supérieur à 300 000.

#### *Triacétate d'amylopectine.*

L'amylopectine fraîchement précipitée a été chauffée au bain-marie pendant 24 heures avec un mélange d'anhydride acétique et de pyridine. L'acétate formé a été précipité par l'alcool, lavé et séché dans le vide.

La teneur du produit en groupes acétyle est de 44,8% et correspond ainsi à un triacétate. Le corps se dissout dans l'acétone, le chloroforme et le tétrachloro-éthane, mais sa dissolution s'effectue plus difficilement que celle de l'acétate d'amylose correspondant. Les solutions sont limpides et visqueuses.

Les films obtenus à partir des solutions de triacétate d'amylopectine sont très instables et cassants. Cet acétate est donc très différent du triacétate d'amylose.

Viscosités ( $\eta_{\text{spéc.}}/c$  dans le tétrachloro-éthane (voir fig. 2).

	$c$ en gr./100 cm <sup>3</sup>	$\eta_{\text{rel.}}$	$\eta_{\text{spéc.}}/c$
Triacétate d'amylose brut	4,44	10,16	2,06
id.	2,54	4,53	1,39
id.	1,46	2,83	1,25
id.	0 (extrapolé)		1,05
Triacétate d'amylopectine . . . . .	0,753	5,96	6,59
id.	0,297	1,82	2,77
id.	0,20	1,50	2,50
id.	0,103	1,201	1,95
id.	0 (déterminé par voie graphique)		1,50

Lorsqu'on traite l'amylopectine par une solution d'hydrate de chloral à des températures croissantes, elle se laisse scinder en plusieurs fractions. Aussi, parfois, en traitant le mélange d'acétylation, les fractions inférieures seules se dissolvent. Les fractions supérieures se gonflent seulement en donnant des produits qui ne sont plus solubles dans le chloroforme. Les dernières fractions ne se dissolvent même plus dans l'hydrate d'hydrazine.

#### *Nitrate d'amylose.*

On introduit l'amylose sec dans 50 parties d'un mélange de parties égales d'acide orthophosphorique et d'acide nitrique à 100% (poids spéc. = 1,52). L'acide orthophosphorique cristallisé a été préalablement fondu. La nitration a été effectuée pendant 2 heures en remuant très souvent. La température d'opération était de 0°. Il se forme tout d'abord une masse visqueuse qui se transforme peu à peu en flocons. On verse à la fin le mélange sur de l'eau glacée, on filtre immédiatement sur un *Buchner*. On lave à l'eau jusqu'à disparition de la réaction acide et on sèche finalement dans le vide.

Le produit ainsi obtenu est composé de gros grains qui sont facilement solubles dans l'acétone. Une solution à 1% de nitrate d'amylose dans l'acétone donne une viscosité de 0,38. Le poids moléculaire de l'acétate d'amylose correspondant a été déterminé à 78 000. Nous estimons le poids moléculaire de notre nitrate d'amylose à ~ 50 000 parce que *Staudinger* et *Husemann* admettent une dégradation du produit de 30—40% lors de la nitration, même lorsque celle-ci a été effectuée sous des conditions modérées, c.-à-d. en utilisant un mélange d'acides phosphorique et nitrique et en maintenant la température à 0°.

A titre de comparaison, nous indiquons ici la viscosité d'un nitrate d'amidon dégradé, préparé par *Staudinger* et *Husemann*: le poids moléculaire du corps était de 82 000 et sa viscosité dans une solution d'acétone à 1% a été trouvée égale à 0,204. Nous concluons donc que les produits ramifiés sont beaucoup moins visqueux que les corps non-ramifiés.

Des nitrates d'amylose et d'amylopectine de pommes de terre ont été déjà décrits par *Berl* et *Kunze*<sup>1)</sup>. Ces auteurs ont trouvé que la viscosité de la nitro-amylopectine, en solution acétonique à 10%, dépasse de beaucoup celle du nitrate d'amylose.

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

---

### 109. Recherches sur l'amidon VII.

#### Sur la structure fine du grain d'amidon et sur les phénomènes du gonflement

par **Kurt H. Meyer** et **P. Bernfeld**.

(3. VII. 40.)

Essayons maintenant d'esquisser une image de la structure fine (sous-microscopique) du grain d'amidon en nous basant sur les données optiques et les propriétés mécaniques du grain d'amidon, ainsi que sur les nouvelles notions se rapportant à la constitution de l'amylose et de l'amylopectine. Par la même occasion, nous examinerons les phénomènes du gonflement et de la formation d'empois.

#### *La structure sous-microscopique du grain d'amidon.*

On se rappelle que les grains d'amidon sont formés de couches concentriques dont l'indice de réfraction est plus grand en direction radiale qu'en direction tangentielle, comme le montre la croix sphérique présentée par les grains. A l'aide de réactifs appropriés, on peut constater que les couches sont constituées par des particules allongées, orientées radialement et qualifiées de « trichites » par *A. Meyer*. Constatant la biréfringence, *Nägeli* et plus tard *A. Meyer* ont conclu à une structure résultant du groupement radial de cristallites sous-microscopiques, hypothèse qui a été confirmée plus tard par la découverte des interférences cristallines.

Or, comme *Nägeli* l'a montré, on peut obtenir des agrégats de sphérocristaux présentant au microscope les facettes cristallines de cristallites individuels, à partir de solutions aqueuses d'un produit de dégradation acide de l'amidon, l'amylopectine. Au microscope de polarisation, ces sphérites se comportent comme des grains d'amidon

---

<sup>1)</sup> *Berl* et *Kunze*, A. 520, 270 (1935).