

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*¹⁾. 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

¹⁾ *Berl* et *Kunze*, A. 520, 270 (1935).

(*A. Meyer*) et possèdent d'après *Samec* et *Katz*¹⁾ des interférences cristallines pareilles à celles de l'amidon. Ces auteurs ont pu retrouver le spectre A, caractéristique de l'amidon de graminées aussi bien que le spectre dit B de l'amidon de pommes de terre, en examinant les cristaux d'amylo-dextrine.

M. le professeur *Claussen* à Marburg a mis à notre disposition un échantillon d'amylo-dextrine préparé et décrit par *A. Meyer*²⁾, ce dont nous lui sommes très reconnaissants. Mlle *Misch*³⁾ a examiné ce produit aux rayons X dans notre laboratoire; il a présenté un diagramme de poudre très net avec les interférences de l'amylose cristallisée (spectre B de *Katz*).

Du moment que la dextrine cristallisée et l'amidon donnent des spectres identiques, on peut admettre que les zones cristallines de l'amidon sont réellement des régions à structure en réseau, dans lesquelles des portions de chaînes sont arrangées de la même manière que les molécules de l'amylo-dextrine dans les cristaux de cette dernière. Nous tenons à souligner cette conclusion puisque *A. Frey-Wyssling*⁴⁾ a exprimé récemment des doutes sur la nature cristalline de la micelle de l'amidon, doutes qui ne semblent pas justifiés d'après ce que nous venons de relever.

Comme *K. H. Meyer*⁵⁾ l'a conclu de l'indice de réfraction, les molécules en chaîne sont orientées radialement, c'est-à-dire parallèlement à la direction des cristaux. Mais il est à peu près certain que les chaînes ne sont ni aussi redressées ni aussi serrées que les chaînes cellulosiques, car la cristallite d'amidon contient 1 molécule d'eau de cristallisation par reste de glucose; en outre, la biréfringence propre de l'amidon (0,0155 d'après *Frey-Wyssling*) est à peu près quatre fois plus petite que celle de la cellulose. Ce fait est encore un indice de ce que les cycles glucosiques de l'amidon sont disposés autrement que ceux de la cellulose; la supposition la plus plausible consiste à admettre que les plans des cycles ne sont pas tout à fait parallèles au rayon du grain, mais qu'ils forment un angle aigu avec le rayon, par suite du plissement de la chaîne; l'inspection de modèles le fait comprendre facilement (cf. mémoire I⁶⁾). En tout cas, il n'y a guère de compatibilité — *Frey-Wyssling* en fait déjà la remarque — entre le signe de la biréfringence et les vues développées par *Freudenberg*⁷⁾ d'un enroulement hélicoïdal des chaînes de l'amidon. Pour le moment, on ne peut du reste pas encore donner des indications

1) Z. physikal. Ch. [A] **158**, 321 (1932).

2) *A. Meyer*, Unters. über die Stärkekörner, Jena 1895, table 8.

3) *L. Misch*, Travail inédit.

4) *A. Frey-Wyssling*, Naturwiss. **28**, 78 (1940); Ber. Schweiz. Bot. Ges. **50**, 321 (1940).

5) *K. H. Meyer* et *H. Mark*, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930, p. 216; *K. H. Meyer*, Congrès internat. Chim. pure et appl., Madrid 1932; conférences parues en librairie en 1934.

6) B. **62**, 1103 (1929), fig. 4.

7) *Freudenberg, Schaaf, Dumpert* et *Ploetz*, Naturwiss. **27**, 841 (1939).

exactes au sujet de la position des atomes dans le réseau; ces précisions ne pourront être obtenues que lorsqu'on pourra disposer de diagrammes de fibres ou de cristaux individuels.

La conception d'un grain d'amidon constitué par des cristallites disposés radialement en couches tangentielles ne saurait cependant suffire pour expliquer toutes les propriétés du grain. Tandis que des sphérocristaux ordinaires, par exemple ceux de l'amyloextrine mentionnés plus haut, sont aisément désagrégés par une action mécanique, on peut faire subir à un grain d'amidon une déformation élastique par pression; lorsque celle-ci est très forte, on peut même détruire le réseau sans que le grain soit complètement désagrégé. Nous rencontrons un phénomène semblable dans le cas de la guttapercha cristallisée¹⁾ dans laquelle les cristallites peuvent ne comprendre que des portions de chaînes, tandis que d'autres portions des mêmes chaînes sont libres, de manière à pouvoir s'étendre d'un cristallite à l'autre en les reliant les uns aux autres. Dans l'un comme dans l'autre cas, la même interprétation paraît plausible: les cristallites se trouvent réunis entre eux par des parties libres de chaînes à valences principales qui constituent une sorte de liant amorphe et élastique. Cette manière de voir s'harmonise avec l'observation d'après laquelle le traitement à l'acide chlorhydrique froid rend les grains d'amidons cassants: par hydrolyse, les portions de chaînes n'appartenant pas aux micelles cristallines où elles sont protégées contre l'action de l'acide, sont scindées; le « liant » est détruit. Les énormes molécules ramifiées de l'amylopectine précisément se prêtent à la constitution d'un système de ce genre, formé de micelles résistantes reliées entre elles par des fils moléculaires.

Le phénomène du gonflement limité a également conduit à admettre l'idée qu'une molécule d'amylopectine peut appartenir à une quantité de micelles cristallines qui sont réunies entre elles de leur côté par les portions des chaînes à valences principales, non-comprises dans les régions cristallisées.

La largeur des interférences donne à penser que le diamètre des cristallites est petit, du même ordre de grandeur que celui des micelles de la cellulose (60—100 Å). Les cristallites seraient donc formés d'à peu près 50—100 chaînes réunies. Les parties des chaînes exemptes de ramifications contiennent dans le cas de l'amylopectine du maïs environ 27 restes de glucose, ce qui donne une longueur de 130 Å. On peut donc établir un schéma de la structure fine des couches du grain à peu près tel qu'il est donné dans la fig. 1, p. 893.

On ne saurait préciser actuellement les proportions relatives des parties à arrangement micellaire et des parties à fils moléculaires libres. Mais plusieurs arguments: l'absence d'un « anneau amorphe » aux rayons X, et notamment l'insolubilité dans l'eau froide, nous portent à croire que les parties à arrangement micellaire prédominent

¹⁾ K. H. Meyer, Z. El. Ch. 45, 224 (1939).

très fortement. Si *Frey-Wyssling* par contre voit dans le grain d'amidon avant tout une structure moléculaire fine, nous pensons au contraire que celle-ci ne prend naissance que lors de la transformation due au gonflement, au cours duquel les régions micellaires-cristallines sont détruites en grande partie.



Fig. 1.

Schéma de la structure fine sous-microscopique du grain d'amidon.

Coupe radiale d'une couche d'un grain: à gauche non-gonflé, à droite à l'état gonflé.
Traît fins: chaînes ou parties de chaîne individuelles.
Traits gros: parties à structure micellaire.

Les cristallites d'amylose que l'on trouve à l'état pur à l'intérieur du grain d'après *Ling et Nanji*¹⁾ sont construits tout différemment de ceux de l'amylopectine; on pourrait les comparer plutôt aux cristallites d'amyloextrine, dans lesquels chaque molécule ne fait partie que d'une seule micelle. Les cristallites naturels d'amylose du grain sont beaucoup plus solubles que les cristallites formés dans des solutions de fractions purifiées d'amylose; probablement, les premiers sont moins bien formés et renferment un mélange d'amyloses de degrés de polymérisation très divers. La majeure partie de l'amylose est probablement associée à de l'amylopectine dans des cristaux mixtes.

Le gonflement.

Examinons maintenant le phénomène du gonflement, à l'aide du tableau que nous venons d'esquisser de la structure du grain, ainsi que des observations faites au sujet de la solubilité de l'amylose et de l'amylopectine.

L'amidon de maïs intact n'est pas attaqué par l'eau froide; dans de l'eau chaude, par contre, il gonfle. Le degré de gonflement est fonction de la température; au-dessous de 55°, on ne constate guère d'effet; à 80°, le volume du grain augmente dans la proportion de 1:25, les cristallites se liquéfiant presque intégralement, à commencer par les plus petits pour terminer par les plus grands, de sorte que les interférences disparaissent. La structure du grain se relâchant, des molécules de poids relativement peu élevé, non-ramifiées, peuvent passer dans l'eau par diffusion. Quant aux parties empêchées d'être « lavées » par suite de leurs ramifications, les considérations

¹⁾ Soc. 127, 629 (1925).

suivantes leur sont applicables: tant que les molécules d'amylopectine sont encore rattachées entre elles par des particules à structure micellaire, soit relativement grandes soit très bien formées et partant difficilement solubles, le grain gonflé sera constitué par des couches formées d'une espèce de treillis lâche, tridimensionnel, rempli d'eau; dans ce grain, nous aurons un équilibre entre parties de chaîne « dissoutes », c'est-à-dire entourées d'eau, et entre parties de chaîne « non-dissoutes », c'est-à-dire groupées encore en micelles formant la phase solide. La concentration de saturation des parties de chaîne dissoutes correspondant à cet équilibre croît avec l'augmentation de la température, jusqu'à ce qu'à 120° le grain se désagrège.

La fraction du grain d'amidon qui doit être considérée comme dissoute ne dépend du reste pas uniquement de la concentration de saturation déterminée par la température, mais aussi de la quantité d'eau qui a pénétré dans le grain et qui dépend à son tour de la largeur des mailles du treillis. L'estimation numérique suivante peut donner une image de ce qui se passe lors du gonflement.

A la température ordinaire, le grain d'amidon imbibé d'eau en contient à peu près 25 %, dont 10 % sont retenus énergiquement comme eau de cristallisation, et seulement 15 % peuvent être considérés comme eau d'imbibition. Nous ne ferons guère erreur en tablant, pour la solubilité des portions de chaîne, sur celle d'un amylose brut relativement facilement soluble (0,16 % à 20°). La phase aqueuse contiendra donc environ 0,16 % de portions de chaîne dissoutes, ce qui, avec une teneur en eau d'imbibition de 15 %, ne fait que 0,02 % de l'amidon. A 50°, la solubilité s'élève déjà à environ 1,0%; à 60°, elle est à peu près de 2%. (Dans le cas d'un produit homogène d'amylose, l'accroissement de la solubilité est en réalité plus marqué; mais à mesure que la température augmente, la proportion de fractions moins solubles augmente dans le résidu, de sorte qu'il paraît raisonnable de compter avec un coefficient thermique de la solubilité plus petit.) Lorsqu'on chauffe le grain suspendu dans l'eau, les cristallites se mettent donc à fondre, ce qui rend la structure plus lâche et favorise la pénétration de l'eau; celle-ci dissout à son tour des portions de chaîne jusqu'à saturation, ce qui détermine un nouveau relâchement de la texture moléculaire, jusqu'à ce que la présence de cristallites mieux formés, moins solubles arrête ce processus.

A 60°, les grains ont fixé déjà environ 300 % d'eau contenant en solution 2 % de fractions solubles, soit 6 % de la substance du grain. A 70°, la solubilité s'élève à peu près à 4%; la fusion-dissolution facilite toujours plus la pénétration de l'eau qui représente à cette température déjà près de 1000 %, si bien que 40 % de la substance du grain sont « dissous ». A l'état de gonflement maximum, le grain renferme environ 2500 % d'eau; il ne contient alors plus que 4 % de

résidu sec; comme la solubilité (des fractions relativement solubles) est alors de l'ordre de 8%, tout ce qui est plus facilement soluble est déjà dissous, c'est-à-dire entouré de molécules d'eau; seules les micelles bien constituées, très peu solubles, sont encore intactes et assurent la cohésion du treillis.

Durant ce gonflement, les molécules d'amylose libres et finalement aussi des molécules d'amylopectine libres de poids relativement petit sortent du grain par diffusion.

Cette vitesse de diffusion est fonction de la différence de concentration de l'amylose dissous à l'intérieur et à l'extérieur du grain. L'influence de la concentration de l'amylose dans la solution sur la vitesse de diffusion ressort du fait que tout changement de l'eau détermine la diffusion d'une nouvelle quantité d'amylose (cf. le graphique fig. 2 du mémoire II, p. 853). L'élimination de l'amylose par diffusion abaisse la pression osmotique à l'intérieur des grains, la tension diminue et le grain gonflé se rattatine. On observe en effet que des grains gonflés maintenus dans de l'eau en excès à 80° se contractent nettement.

En extrayant les grains à l'eau, nous avons fait une observation qui paraissait d'abord inexplicable, mais que les constatations faites avec l'amylose pur nous ont permis de comprendre: lorsqu'on chauffe de l'amidon suspendu dans de l'eau directement à 80°, la quantité d'hydrates de carbone dissous est nettement supérieure à celle qui passe en solution lorsqu'on chauffe d'abord quelques heures à 70° avant d'atteindre 80°. Les grains d'amidon sont donc « stabilisés » par la chauffe à 70°; nous supposons que durant cette opération, des cristallites plus grands et moins solubles se forment à l'intérieur du grain gonflé aux dépens des cristallites plus petits, phénomène que nous avons rencontré dans le cas de l'amylose: un amylose soluble d'abord à 60° dépose des fractions insolubles lorsqu'on maintient sa solution aqueuse quelque temps à 60°. *Katz* a du reste observé des modifications des interférences à la suite d'une augmentation de la température; des remaniements peuvent donc se produire dans le réseau.

Lorsque l'amidon est mis à gonfler dans une quantité suffisante d'eau (40—50 parties), les enveloppes d'amylopectine restent séparées les unes des autres et se déposent, tandis que l'amylose diffuse dans la solution. Lorsque les quantités d'eau sont plus petites, les enveloppes sont en contact entre elles et se collent les unes aux autres si bien qu'on ne peut plus les séparer sans les déchirer; nous avons obtenu de l'« empois ». Des portions de chaîne des enveloppes pénètrent évidemment dans d'autres enveloppes en s'y enchevêtrant; il en résulte l'effet macroscopique des grains collés les uns aux autres. On observe un phénomène analogue lorsque des surfaces propres de caoutchouc non vulcanisé entrent en contact direct entre elles.

La faculté respectivement de l'amidon et de l'amylopectine de former de l'empois ne dépend donc pas, comme nous pensons l'avoir montré, du caractère électrochimique des constituants de l'amidon, ou de leur teneur en phosphore comme *Samec* l'avait avancé. Les considérations de morphologie moléculaire appliquées aux phénomènes du gonflement et de la formation d'empois font au contraire ressortir une relation des plus plausibles entre *la structure ramifiée des grandes molécules d'amylopectine et la formation des treillis réticulaires tridimensionnels lâches tels qu'ils faut les admettre dans le grain gonflé et dans l'empois.*

Processus de cristallisation et gélification.

Des enveloppes d'amylopectine centrifugées et séchées à l'air apparaissant d'abord amorphes aux rayons X, présentent après quelques jours de très belles interférences cristallines comme *Katz* l'a constaté; ces interférences sont identiques à celles de l'amylose cristallisé (spectre B). La biréfringence par contre ne revient plus, car les cristallites sont placés d'une manière tout à fait désordonnée. Chauffées sous de l'eau, les enveloppes gonflent et perdent de nouveau leurs interférences. Macroscopiquement, on peut reconnaître la cristallisation par le fait que les grains gonflés, transparents d'abord, deviennent troubles. Elle se marque aussi dans des changements des propriétés mécaniques et de la viscosité. Si l'empois est assez concentré pour que les grains gonflés se touchent, il se prend peu à peu en masse par suite de la cristallisation de l'amylose et de l'amylopectine; les cristallites feutrés reliés entre eux par des fils moléculaires constituent un réseau élastique résistant. C'est ce phénomène qui permet d'employer l'empois d'amidon comme « colle ». Le même phénomène de cristallisation intervient encore d'après *Katz*¹⁾ dans le changement que subissent avec le temps les propriétés mécaniques du pain, le fait qu'il devient « rassis ».

On sait que certaines espèces d'amidon, notamment l'amidon de maïs et celui de riz, tendent à donner des solutions troubles, et leurs empois se gélifient particulièrement rapidement. Ces amidons cristallisent donc particulièrement facilement. Ce n'est pas par hasard que les amidons qui cristallisent rapidement possèdent des molécules moins ramifiées que l'amidon de pomme de terre qui cristallise moins bien. D'après *Haworth* et *Hirst*²⁾, les amidons de maïs et de riz possèdent une ramification pour 30 restes de glucose, tandis que pour l'amidon de pommes de terre, ce chiffre n'est que de 20 restes.

¹⁾ *J. R. Katz*, Z. physikal. Ch. [A] **150**, 37 (1930); *J. R. Katz* et *L. M. Rientsma*, ibid. **150**, 60 et 67 (1930); *J. R. Katz* et *J. C. Derksen*, ibid. **150**, 81 (1930); *J. R. Katz* et *Th. B. van Itallie*, ibid. **150**, 90 (1930); **155**, 199 (1930); *M. Samec* et *Katz*, ibid. **158**, 321 (1930); *N. P. Badenhuizen* et *J. R. Katz*, Z. physikal. Ch. [A] **182**, 72 (1938).

²⁾ *Hirst* et *Young*, Soc. **1939**, 1471.

Le glycogène, qu'on ne peut pas obtenir cristallisé du tout, est encore plus ramifié. L'amylose, par contre, non ramifié, a la plus grande tendance à la cristallisation; voilà pourquoi il ne se laisse pas transformer par dégradation en amidon soluble¹⁾: les amidons dits solubles sont constitués par de l'amylopectine, ramifiée, dégradée; par suite de leur structure irrégulière, ils ont moins de tendance à cristalliser et sont plus facilement solubles.

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

110. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(44. Mitteilung)²⁾.

Über das Kohlenstoff-Gerüst des Guajols und des Guaj-azulens

von Pl. A. Plattner und L. Lemay.

(1. VII. 40.)

Seit einiger Zeit wurde die zeitweilig unterbrochene Untersuchung³⁾ des Sesquiterpenalkohols Guajol $C_{15}H_{26}O$ in unserem Laboratorium wieder aufgenommen. Inzwischen ist die allgemeine Konstitution der Azulene bekannt geworden⁴⁾, und für das aus Guajol entstehende Guaj-azulen wurde eine wahrscheinliche Konstitutionsformel zur Diskussion gestellt⁵⁾. Eine Sicherstellung dieser Erkenntnisse durch die Untersuchung des leicht zugänglichen Guajols ist von Interesse, da sowohl Guaj-azulen selbst, als auch bei der Dehydrierung Guaj-azulen liefernde Sesquiterpen-Verbindungen in den ätherischen Ölen sehr weit verbreitet sind. An charakterisierten Verbindungen letzterer Art sind ausser Guajol vor allem zu nennen: Ledol, Kessylalkohol, die Gurjunene und die Aromadendrene.

Der oxydative Abbau des Guajols hat zwar eine Reihe wohldefinierter Derivate⁶⁾ ergeben, jedoch war eine sichere Deutung der Oxydationsvorgänge nicht möglich. *Ruzicka* und *Haagen-Smit*³⁾ haben deshalb schon früher Dihydro-guajol hergestellt, dessen Abbau einfachere und klarere Verhältnisse zeigen müsste. Während *Semmler* und *Risse*⁷⁾ bei der Hydrierung des Guajols mit Platin in Eisessig

¹⁾ *M. Samec*, Koll. Beihefte **46**, 134 (1937).

²⁾ **43. Mitt. Helv.** **22**, 716 (1939).

³⁾ *Ruzicka* und *Haagen-Smit*, *Helv.* **14**, 1122 (1931).

⁴⁾ *Pfau* und *Plattner*, *Helv.* **19**, 858 (1936).

⁵⁾ *Pfau* und *Plattner*, *Helv.* **19**, 867 (1936).

⁶⁾ *Ruzicka* und *Haagen-Smit*, *Helv.* **14**, 1122 (1931); *Trikojus* und *White*, *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales* **68**, 177 (1935).

⁷⁾ *B.* **46**, 2305 (1913).