

Cette viscosité correspond d'après *Staudinger* et *Lantzsch* (loc. cit.) à un degré de polymérisation de 330. Des solutions à 5% de triacétate de lichénine dans le tétrachloro-éthane versées sur une plaque de verre donnent des films d'une grande solidité. Des bandes de film de 2 cm de longueur et 1 cm de largeur roulées dans la longueur peuvent être étirées dans de l'air chauffé à 120—130° jusqu'à une longueur de 4 cm. Ces films possèdent une très forte biréfringence, mais pas d'interférences cristallines.

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

97. Recherches sur l'amidon XXXII. L'isolichénine

par Kurt H. Meyer et P. Gürtler.

(6 III 47)

On appelle isolichénine les polysaccharides qui, lors de l'extraction de la mousse d'Islande par l'eau chaude passent en solution avec la lichénine, et peuvent en être séparés par leur solubilité dans l'eau froide.

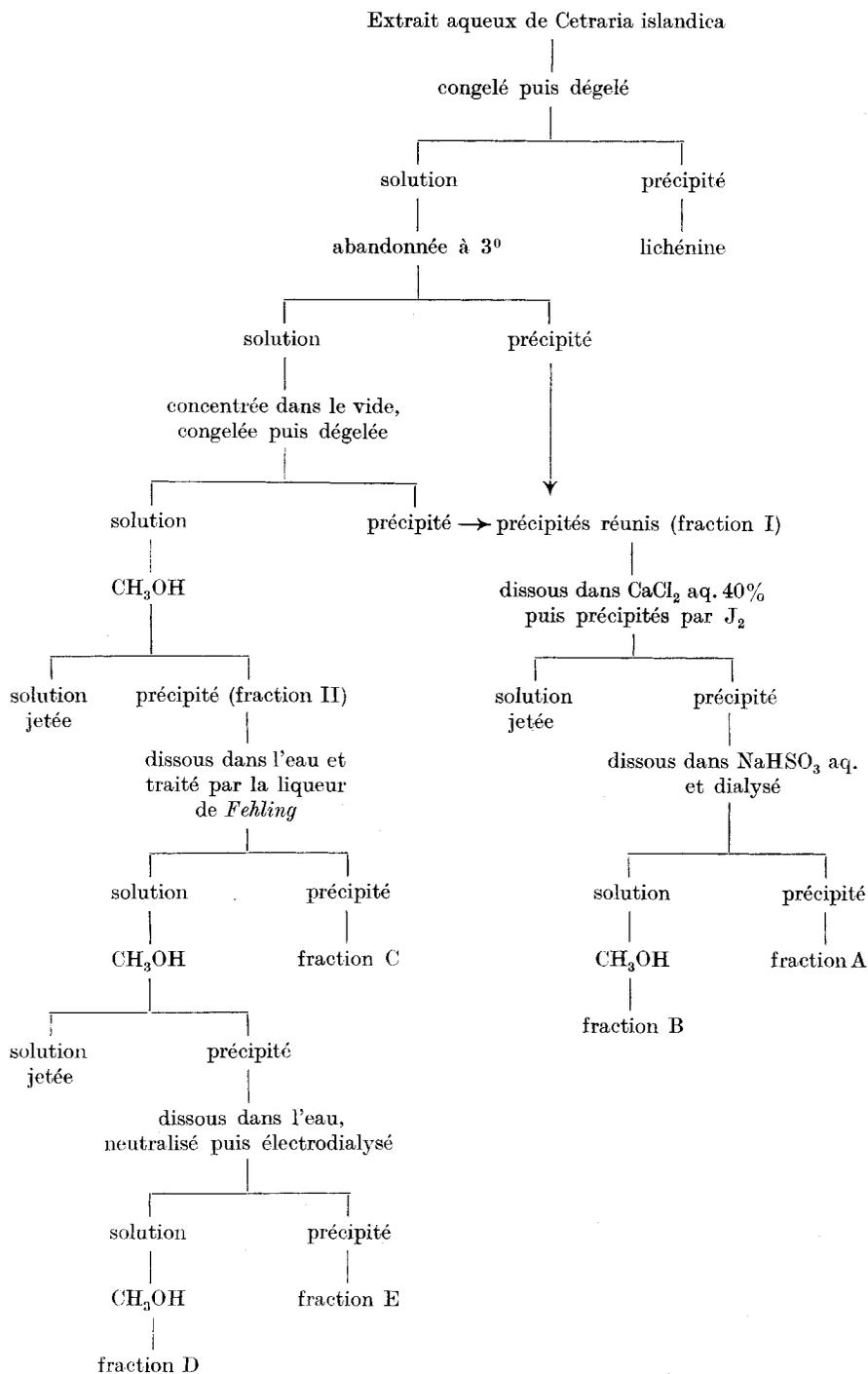
*Salkowski*¹⁾ constate le premier que l'isolichénine ne peut pas être une substance homogène. *Pringsheim*²⁾ d'autre part admet que l'isolichénine est identique à l'amylose; il prétend que par dégradation par la diastase elle donnerait 100% de maltose. Mais *Karrer* et *Joos*³⁾ trouvent parmi les produits d'hydrolyse, du mannose et du galactose à côté du glucose. Au moyen de la liqueur de *Fehling*, *Karrer* et *Joos*³⁾ séparent l'isolichénine en deux fractions. La fraction précipitée par ce réactif ($[\alpha]_D = +88^\circ$ dans l'eau) contient 21% de mannose, 35% de galactose et 44% de glucose (?). La fraction non précipitée ($[\alpha]_D = +148^\circ$) donne une couleur bleue avec l'iode et semble contenir uniquement du glucose. Ces auteurs admettent que cette fraction est encore un mélange de différents polysaccharides.

Nos recherches montrent que l'isolichénine est un mélange d'au moins 5 polysaccharides différents, qu'on peut isoler d'après le schéma indiqué ci-dessous:

1) *E. Salkowski*, Z. physiol. Ch. **110**, 158 (1920).

2) *H. Pringsheim*, B. **57**, 1581 (1924); Z. physiol. Ch. **144**, 241 (1925).

3) *P. Karrer* et *B. Joos*, Z. physiol. Ch. **141**, 311 (1924).



Propriétés des fractions

Frac-tion	Sucres	Rendement par rapport à la mousse	Sucres non fermentés	[α] ¹⁵
A	glucose 100%	0,27%	0%	+ 9,6° NaOH 2 n
B	glucose < 100%	0,05%	13%	+ 35° NaOH 2 n
C	glucose, mannose, galactose	0,4%		+ 109° (H ₂ O)
D	glucose < 100%	0,55%	6%	+ 203° (H ₂ O)
E		0,026%		

Frac-tion	[α] _D ¹⁵ après hydrolyse	Solubilité dans H ₂ O	Coloration bleue avec l'iode	Attaque par β -amylase	Réaction avec <i>Fehling</i>
A	+ 41° (H ₂ O)	0	+	0	0
B		+	+	0	+
C		+	0		+
D	+ 38,5° (H ₂ O)	+	0	0	0
E		0			

Partie expérimentale.

Fractionnement:

Les solutions aqueuses obtenues par extraction de 850 gr. de mousse d'Islande et élimination de la lichénine¹⁾ sont réunies (5 litres) et abandonnées 3 mois à 3° sous une couche de toluène. Le précipité ainsi formé est centrifugé. La solution concentrée à 125 cm³ dans le vide à 35° est congelée puis dégelée. Le produit non dissous est ajouté au précipité mentionné ci-dessus; après lavage et séchage à l'alcool et l'éther, on obtient 5,6 gr. (fraction I). La solution est précipitée par du méthanol, et le précipité est purifié par 3 reprécipitations successives de sa solution aqueuse par du méthanol. Rendement 8,5 gr. (fraction II).

Fraction I: Cette fraction donne une forte coloration bleue avec l'iode. Pour libérer la fraction de la lichénine encore présente, on utilise la méthode de *Pucher et Vickery*²⁾. 4,7 gr. sont dissous dans 200 cm³ de CaCl₂ à 40% contenant 0,1 gr. de MgCO₃. Après addition de 15 gr. de NaCl et acidulation par CH₃COOH, on ajoute 30 cm³ d'une solution de KJ₃ à 12%. Le précipité bleu foncé est centrifugé, lavé à l'alcool à 60%, suspendu dans 50 cm³ d'H₂O et décomposé par quelques gouttes de NaHSO₃, on ajoute 400 cm³ d'H₂O, chauffe au bain-marie et filtre. La solution est dialysée pendant 7 jours contre de l'eau distillée, puis électrodialysée pendant 3 jours. Le dépôt est séparé du liquide surnageant par décantation et traité par de l'alcool et de l'éther. Rendement 1,7 gr. ou 0,27% par rapport à la mousse (fraction A).

Le liquide surnageant est concentré dans le vide à 50 cm³. Après quelques jours de repos et élimination d'un faible dépôt par centrifugation, la solution est précipitée par du méthanol. Rendement: 0,3 gr. ou 0,05% par rapport à la mousse (fraction B).

Fraction II: 3,5 gr. de cette fraction dissous dans 50 cm³ d'H₂O sont additionnés à chaud de solution de *Fehling* jusqu'à persistance de la couleur bleue de la solution. Le précipité bleu est centrifugé, décomposé par HCl 1 n, reprécipité par du méthanol, dissous dans l'eau et électrodialysé. De cette solution, on précipite par du méthanol la fraction C

¹⁾ Helv. **30**, 756 (1947).

²⁾ G. W. Pucher et H. B. Vickery, Ind. Eng. Chem. **32**, 385 (1929).

(1,4 gr., 0,4% par rapport à la mousse). La solution résiduelle de la précipitation par la liqueur de *Fehling* est neutralisée, précipitée par du méthanol, dissoute dans l'eau et électrodialysée. Il se forme en petite quantité un dépôt, fraction E (0,09 gr. corresp. à 0,026% par rapport à la mousse). La solution a été précipitée par du méthanol, fraction D, (1,9 gr. corresp. à 0,55% par rapport à la mousse).

Propriétés des fractions.

Fraction A: Le produit est insoluble dans l'eau froide, soluble dans NaOH 1 n et ne précipite pas avec la liqueur de *Fehling*. Dissous dans NaOH il donne, après acidulation, une coloration bleue intense avec l'iode.

$$[\alpha]^{15} = \frac{+0,18 \cdot 100}{1 \cdot 1,88} = +9,6 \text{ (NaOH 2n);}$$

après hydrolyse

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = \frac{+1,97 \cdot 100}{1 \cdot 4,8} = +41^{\circ} \text{ (H}_2\text{O)}$$

44 mgr. de produit ont été hydrolysés et dosés selon *Bertrand*: on trouve 3,9 cm³ de KMnO₄ 0,1 n qui correspondent à 49,2 mgr. soit 100% hexose calc. en glucose. Une solution à 5% des produits d'hydrolyse n'a pas donné à froid un précipité avec la phénylhydrazine (absence de mannose). Le produit hydrolysé a été fermenté à 100% par la levure de boulangerie en 30 minutes¹⁾.

Comportement envers la β -amylase²⁾: 94,0 mgr. de substance anhydre ont été dissous dans 5 cm³ de NaOH 2 n et additionnés de 10 cm³ de CH₃COOH 2 n et de 20 cm³ de solution de β -amylase. 1,0 mgr. d'amylase libérait 15,3 mgr. de maltose hydraté. A titre de comparaison, 97,6 mgr. d'amylose sont dégradés dans les mêmes conditions. Pour montrer que la fraction A ne contient pas de substance empêchant l'action enzymatique, 97,6 mgr. d'amylose sont dégradés en présence de 94,0 mgr. de la fraction A et dans les mêmes conditions (voir tableau N° 1). Les valeurs de la dégradation sont exprimées en maltose hydraté par rapport au polysaccharide hydraté (C₆H₁₂O₆).

Tableau 1.

Poids de substance anhydre	Temps min.	KMnO ₄ 0,1 n cm ³	Dégradation calc. en maltose
94,0 mgr. A	30	0	0
	60	0,35	10%
97,6 mgr. Amylose	60	2,90	81%
97,6 mgr. Amylose + 94,0 mgr. A	30	2,95	82% } rapporté 92% } à l'amylose
	60	3,30	

Il en résulte que la fraction A n'est attaquée que très lentement.

Fraction B: La solution aqueuse donne une coloration bleue avec l'iode. Elle donne un précipité avec la liqueur de *Fehling*; cependant une partie reste en solution. Le produit n'est donc pas encore homogène. Le produit n'est pas attaqué par la β -amylase dans les conditions mentionnées ci-dessus.

$$[\alpha]^{15} = \frac{+1 \cdot 100}{1 \cdot 2,882} = +35^{\circ} \text{ (NaOH 2n)}$$

¹⁾ K. H. Meyer et P. Bernfeld, *Helv.* **24**, 359 E (1941).

²⁾ K. H. Meyer, P. Bernfeld et J. Press, *Helv.* **23**, 1465 (1940).

Le produit hydrolysé et fermenté par de la levure de boulangerie pendant 30 minutes contient encore 13% de sucres non fermentés. Le produit sec contenait 82% d'hexose calculé en glucose et déterminé après hydrolyse selon la méthode de *Bertrand*. Ces résultats indiquent un mélange de polysaccharides à base de glucose et de mannose et excluent la présence d'amylose ou d'amylopectine.

Fraction C: La solution aqueuse ne donne pas de coloration bleue avec l'iode. Elle est précipitée par la liqueur de *Fehling*.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+2,75 \cdot 100}{1 \cdot 2,526} = +109^{\circ} (\text{H}_2\text{O})$$

Le pouvoir réducteur d'après *Willstätter* et *Schudel* du produit hydrolysé correspond à une teneur de 80% en hexose. Le produit hydrolysé donne avec la N-méthylphénylhydrazine en solution eau-alcool un précipité de galactose-méthylphénylhydrazone. Avec la phénylhydrazine il donne à froid un précipité de mannose-phénylhydrazone (p. de f. 199°). Après élimination de celui-ci, la solution donne à chaud de la phénylglucosazone. Le produit contient donc du glucose, du mannose et du galactose.

Fraction D: La solution aqueuse ne donne pas de coloration avec l'iode et ne réagit pas avec la liqueur de *Fehling*.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+3,02 \cdot 100}{1 \cdot 1,4870} = +203^{\circ} (\text{H}_2\text{O})$$

Après hydrolyse

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+1,98 \cdot 100}{1 \cdot 5,135} = +38,5^{\circ} (\text{H}_2\text{O})$$

L'attaque par la β -amylase dans les conditions déjà citées donne les résultats suivants (tableau No. 2):

Tableau 2.

Poids de substance anhydre	Temps min.	KMnO ₄ 0,1 n cm ³	Dégradation calc. en maltose
95,4 mgr. D	30	0	0
	60	0,30	8,5%
	120	0,30	8,5%

Il semble donc que le produit contient un faible pourcentage d'un corps qui est dégradé par la β -amylase. La teneur en hexose d'après *Bertrand* est de 98%. Aucun précipité n'est observé à froid avec la phénylhydrazine, mais à chaud, il y a formation de phénylglucosazone. Après fermentation avec de la levure de boulangerie pendant 30 minutes au p_H 8,4, le mélange contient encore 6% de sucres non fermentés.

Fraction E: N'ayant que très peu de cette substance à disposition, nous n'avons pas pu étudier les propriétés de cette fraction.

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