

$\Delta^{8,14}$ -1-Äthylendioxy-7-oxo-8,11-dimethyl-dodecahydro-phenanthren (XIII): Eine Lösung von 58 g des $\Delta^{8,14}$ -1,7-Dioxo-8,11-dimethyl-dodecahydro-phenanthrens (Xa) und 0,6 g p-Toluolsulfosäure in 750 cm³ Benzol und 15,5 g Äthylenglykol wurde 4½ Std. unter Zuhilfenahme eines Wasserabscheiders gekocht. Dann wurde abgekühlt, mit Äther verdünnt und nacheinander mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie des Rückstandes an der 30fachen Menge Aluminiumoxyd (Aktivität I) erhielten wir aus den Fraktionen, die mit einer Mischung von Benzol und Petroläther im Volumverhältnis 1:4 eluiert wurden, das $\Delta^{8,14}$ -1-Äthylendioxy-7-oxo-8,11-dimethyl-dodecahydro-phenanthren. Es schmolz nach Umlösen aus Petroläther bei 116–117°.

$C_{18}H_{26}O_3$ Ber. C 74,44 H 9,03% Gef. C 74,37 H 9,03%
 λ_{\max} 252 m μ (log ϵ = 4,22)

Aus den übrigen Chromatogrammfractionen gewannen wir durch Kochen mit verdünnter alkoholisch-wässriger Salzsäure das als Ausgangsmaterial verwendete tricyclische Diketon Xa zurück.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Dr. H. Gysel durchgeführt.

Zusammenfassung.

Die Herstellung zweier isomerer $\Delta^{8,14}$ -1,7-Dioxo-8,11-dimethyl-dodecahydro-phenanthrene (Xa und Xb) wird beschrieben. Für das in grösserer Menge anfallende Isomere Xa werden Methoden zur selektiven Reduktion und Ketalisierung der Carbonylgruppe am Kohlenstoffatom 1 angegeben.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel,
 Pharmazeutische Abteilung.

51. Sur l'existence de celluloses ramifiées.

Viscométrie comparative de solutions de celluloses et d'amidons

par A. J. A. van der Wyk et J. Schmorak.

(21 I 53)

I. Introduction.

On sait¹⁾ que l'amidon apparaît, dans la nature, sous au moins trois formes différentes: caténiforme, branchée et hautement branchée. En effet, un fractionnement approprié de la plupart des amidons végétaux a permis de séparer la forme non ramifiée ou caténiforme, qu'on appelle actuellement « amylose », de la forme ramifiée, appelée « amylopectine ». L'amidon se trouve, notamment dans des tissus animaux, encore sous la troisième forme, dite « glycogène », qui, elle, est très fortement ramifiée²⁾.

¹⁾ K. H. Meyer, Naturwiss. **28**, 397 (1940); Adv. Coll. Sci. **1**, 143 (1942).

²⁾ T. G. Halsall et al., Soc. **1947**, 1399.

Jusqu'à présent la configuration de la molécule de cellulose qui ne diffère de celle de l'amidon que par la présence de liaisons β -1,4 au lieu de liaisons α -1,4, a été reconnue uniquement caténiforme. Sur ce point, la cellulose est donc analogue à l'amylose. Comme il n'y a aucune raison de nier, à priori, la possibilité de l'existence d'autres formes, qui seraient les analogues de l'amylopectine et du glycogène, on peut se demander si ces formes existent en réalité.

II. Considérations générales.

La cellulose est extrêmement répandue dans le règne végétal, et notamment sous sa forme presque pure dans le coton, la ramie, le lin, le chanvre, etc. Par contre, l'existence d'une cellulose d'origine bactérienne¹⁾ (*Acetobacter xylinum*), et d'une cellulose d'origine animale dite, «tunicine»²⁾ qui se trouve dans les manteaux des Ascidiae, reste fréquemment ignorée. Le nombre de travaux effectués jusqu'à présent sur la cellulose bactérienne et sur la cellulose animale est infime devant celui des travaux sur les celluloses végétales. Un résumé en a été donné par B. Ranby³⁾.

Il nous a paru opportun de rechercher une forme ramifiée éventuelle dans les celluloses bactérienne et animale, plutôt que d'examiner les celluloses végétales une à une.

Les méthodes enzymatiques, telles que celles qui ont permis de distinguer l'amylose de l'amylopectine⁴⁾, ne sont pas utilisables car, dans le cas de la cellulose, nous ne disposons pas d'enzymes (cellulases) purs. Nous avons décidé alors d'aborder le problème par viscosimétrie, mais d'une façon qui constitue une nouvelle application de cette méthode.

Les solutions de molécules caténiformes ne possèdent pas une viscosité dans le sens newtonien. La résistance à l'écoulement dans un capillaire, par exemple, ne peut pas être décrite à l'aide d'une seule constante η . On peut dire que η varie, dans ces solutions, avec la vitesse, plus exactement avec son gradient. Cependant ces variations restent encore modestes dans le domaine des solutions diluées. Nous les négligerons dans ce qui va suivre. On verra par la suite que cela n'a aucune influence sur nos conclusions.

Soient t le temps d'écoulement d'une solution de concentration c (exprimée en grammes par 100 ml) à travers le capillaire d'un viscosimètre, et t_0 le temps d'écoulement du dissolvant; la viscosité relative η_r de cette solution est définie par

$$\eta_r = t/t_0, \quad (\text{I})$$

sa viscosité spécifique η_s par

$$\eta_s = \eta_r - 1 = (t - t_0)/t_0, \quad (\text{II})$$

et sa viscosité intrinsèque $[\eta]$ par

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_s/c. \quad (\text{III})$$

¹⁾ H. L. A. Tarr & H. Hibbert, *Canad. J. Research* **4**, 372 (1931).

²⁾ C. Schmidt, *A.* **54**, 286 et 318 (1845).

³⁾ B. Ranby, *Ark. foer Kemi* **4**, 241 et 249 (1952).

⁴⁾ M. Samec & E. Waldschmidt-Leitz, *Z. physiol. Ch.* **203**, 16 (1931); P. Bernfeld & P. Guertler, *Helv.* **31**, 106 (1948).

La fonction η_s/c varie avec c ; si l'on porte la concentration en abscisse, et la valeur correspondante de η_s/c en ordonnée, la viscosité intrinsèque $|\eta|$ sera représentée par la distance entre l'origine et le point d'intersection de la courbe, extrapolée, avec l'ordonnée.

Puisque des substances entièrement différentes peuvent fort bien avoir la même viscosité intrinsèque, il est évident que *la connaissance de la seule viscosité intrinsèque ne nous fournit pas d'information sur la structure de cette substance, mais l'allure de toute la courbe pourrait nous renseigner à ce sujet.*

*Van der Wyk & Meyer*¹⁾ ont observé que les variations de η_s/c avec c , sont différentes pour les solutions de n-heptadécane et de cycloheptadécane dans le tétrachlorure de carbone. *Meyer, Bernfeld & Hohenemser*²⁾ ont fait une constatation semblable avec des solutions d'acétate d'amylose et d'amylopectine dans le tétrachloroéthane. Partant de ces observations, nous avons admis, comme hypothèse de travail, qu'*une cellulose non-caténiforme, si elle existe, donnera une courbe viscosimétrique d'une allure différente de celle d'une cellulose caténiforme.*

Pour déceler l'existence d'une telle cellulose, nous avons comparé (voir les résultats dans le chapitre IV de ce mémoire):

- a) les courbes des celluloses végétales entre elles;
- b) les courbes des celluloses végétales avec celles de la cellulose bactérienne et de la cellulose animale;
- c) la courbe de l'amylose avec celles de l'amylopectine et du glycogène;
- d) les courbes des celluloses avec celles des amidons.

Choix de la fonction mathématique. Notre choix d'une fonction pour la représentation et la discussion des résultats est basé sur les considérations suivantes:

*Van der Wyk*³⁾ a déduit l'équation (IV) pour la viscosité d'un mélange idéal de deux composants, et l'a vérifiée expérimentalement⁴⁾:

$$\ln \eta = N_2^2 \ln (\eta_1 \eta_2 / \eta_{12}^2) + 2 N_2 \ln (\eta_{12} / \eta_1) + \ln \eta_1, \quad (\text{IV})$$

où

$$\begin{aligned} \eta &= \text{viscosité du mélange,} \\ \eta_1, \eta_2 &= \text{viscosités des composants purs 1 et 2,} \\ N_2 &= \text{fraction molaire du composant 2 dans le mélange,} \\ \eta_{12} &= \text{«viscosité binaire», constante pour chaque système.} \end{aligned}$$

En appelant le dissolvant «composant 1» et la cellulose «composant 2» et en considérant que les concentrations sont de l'ordre de 0,01 (à cause de la faible solubilité de la cellulose), on peut *toujours* poser $N_2 \ll 1$; dans ce cas, l'équation (IV) se réduit à:

$$\ln (\eta / \eta_1) = 2 N_2 \ln (\eta_{12} / \eta_1). \quad (\text{IVa})$$

Or, comme 1^o: N_2 étant petit, N_2 est proportionnel à la concentration c ; 2^o: η / η_1 se confond avec η_r ; 3^o η_1 et η_{12} sont constantes, (IVa) peut s'écrire:

$$(\ln \eta_r) / c = \text{const.}, \quad (\text{IVb})$$

¹⁾ A. J. A. van der Wyk & K. H. Meyer, Koll. Z. **76**, 287 (1936).

²⁾ K. H. Meyer, P. Bernfeld & W. Hohenemser, Helv. **23**, 887 et 889 (1940).

³⁾ A. J. A. van der Wyk, Nature **138**, 845 (1936).

⁴⁾ A. J. A. van der Wyk, C. r. Soc. phys. hist. nat. Genève **54**, 133 (1937).

l'équation (IVb) étant valable pour toutes les concentrations qu'il est possible d'atteindre dans le cas de la cellulose. En introduisant dans (IVb) la viscosité spécifique, définie par (II), nous avons

$$[\ln(1 + \eta_s)]/c = \text{const.} \quad (\text{IVc})$$

Tant que $\eta_s < 1$, le premier membre peut être développé en série et l'on obtient en se limitant au premier terme:

$$\eta_s/c = \text{const.} \quad (\text{V})$$

approximation acceptable si $\eta_s < 0,2$.

Pour que la viscosité spécifique ne dépasse pas 0,2, la viscosité relative ne doit pas dépasser 1,2; or la viscosité relative du coton, dans le réactif de Schweitzer, entre $c = 0$ et $c = 0,7$, vaut encore environ 2 à une concentration de 0,1 g/100 ml. Ceci revient à dire que, dans le cas de la cellulose, l'équation (V) n'est valable même approximativement que pour des solutions extrêmement diluées, pour lesquelles les mesures de viscosité ne sont plus possibles.

Il s'en suit, algébriquement, que η_s/c varie avec la concentration, même pour une solution idéale, tandis que $(\ln \eta_r)/c$ devrait rester dans ce cas constant. Puisque les solutions de cellulose dans le réactif de Schweitzer ne sont pas idéales, $(\ln \eta_r)/c$ ne sera pas constant; mais nous avons constaté, expérimentalement, que ce rapport variait beaucoup moins que η_s/c et qu'il donnait des courbes plus simples et plus faciles à interpréter (voir fig. A et B). C'est donc cette fonction-là que nous avons choisie¹⁾.

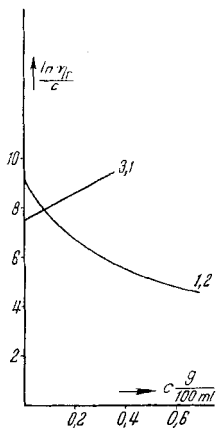


Fig. A.

Coton (1,2) et cellulose bactérienne (3,1) exprimés comme $(\ln \eta_r)/c = f(c)$.

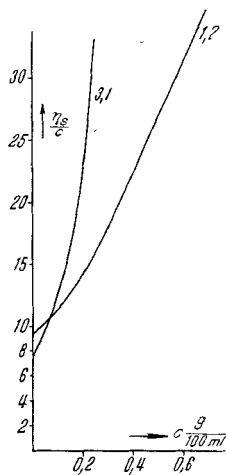


Fig. B.

Les mêmes courbes exprimées comme $\eta_{sp}/c = f(c)$.

¹⁾ Dans tout ce qui suit, «courbe» signifie toujours le graphique qu'on obtient en portant en ordonnée $(\ln \eta_r)/c$ en fonction de c , porté en abscisse.

Traitement préliminaire des produits. Nous avons tâché d'éviter autant que possible toute dégradation du produit pendant le traitement préliminaire, avant la mesure viscométrique.

En effet, la cellulose se dégrade très facilement, notamment par l'action d'acides, et par l'oxygène en milieu alcalin. Si l'on considère qu'à la suite de la scission d'une seule liaison glucosidique sur mille, une chaîne d'un degré de polymérisation (DP) de 3000 se transforme, dans le cas le plus défavorable, en 3 chaînes d'un DP trois fois plus petit, on voit clairement l'énorme influence qu'a toute dégradation sur les mesures de viscosité. Si l'on considère en outre, que la liaison 1,6 est encore moins solide que la liaison 1,4, on voit qu'il est absolument nécessaire que le traitement préliminaire soit aussi doux que possible.

Nous avons choisi comme dissolvant le réactif de *Schweitzer* (cuprammonium), parce qu'il permet la dissolution de la cellulose sans aucune dégradation¹⁾, à condition d'opérer à l'abri de l'oxygène et de la lumière. Comme nous avons l'intention d'effectuer un nombre considérable de mesures, il n'était pas praticable de respecter rigoureusement ces conditions. Pour obtenir une idée de l'influence de *petites* quantités d'oxygène pendant la mesure, nous avons effectué quelques expériences préliminaires, qui sont décrites dans le chapitre suivant.

III. *Expériences préliminaires.*

Selon *Ivanov & Golova*²⁾, l'influence de l'oxygène sur la viscosité des solutions de cellulose dans le réactif de *Schweitzer* serait tellement grande, que si tout le traitement est effectué dans une atmosphère d'hélium, on obtiendrait, pour le coton, des viscosités « plusieurs fois supérieures » à celles qu'on obtient en travaillant dans une atmosphère d'azote purifié. Ceci proviendrait du fait que, gaz plus léger, l'hélium pénétrerait mieux que l'azote dans la fibre, et en éliminerait ainsi plus complètement les dernières traces d'oxygène.

Nous avons repris ces expériences en dissolvant la cellulose dans le cuprammonium dans une atmosphère d'hydrogène totalement désoxygéné par passage sur du cuivre à environ 400°, et en comparant les résultats viscométriques à ceux obtenus dans une atmosphère d'azote purifié de la même manière. Nous avons ainsi trouvé que ni la nature du gaz, ni un rinçage préliminaire très méticuleux de la cellulose (évacuations et rinçages répétés de la cellulose pendant 8 jours) n'ont d'effet sur la viscosité de la solution obtenue³⁾.

La mesure de la viscosité de la cellulose dans le réactif de *Schweitzer* selon la méthode de *Lottermooser & Wultsch*⁴⁾ comprend les stades suivants :

1. rinçage préliminaire de la cellulose avec le gaz;
2. transvasage du cuprammonium du réservoir au flacon contenant la cellulose;
3. dissolution de la cellulose et filtration de la solution;
4. transvasage de la solution du flacon au viscosimètre;
5. mesure de la viscosité;

toutes ces opérations devant s'effectuer à l'abri complet d'oxygène.

¹⁾ *H. Staudinger & B. Ritzenthaler*, B. **68**, 1226 (1935).

²⁾ *V. I. Ivanov & O. P. Golova*, Bull. Acad. Sci. URSS, Classe sci. chim. **1945**, 279.

³⁾ Nous avons néanmoins continué à travailler dans une atmosphère d'hydrogène, ce gaz se laissant purifier plus facilement que l'azote.

⁴⁾ *A. Lottermooser & F. Wultsch*, Koll. Z. **83**, 180—196 (1938).

La fig. 1 représente les résultats obtenus si, tout en effectuant les trois premiers stades de la manière classique, on réalise les deux derniers dans l'air, ce qui, expérimentalement, est beaucoup plus facile. Des mesures de Neale & Waite¹⁾ (courbe 1,1), faites entièrement à l'abri de l'oxygène, peuvent servir de comparaison.

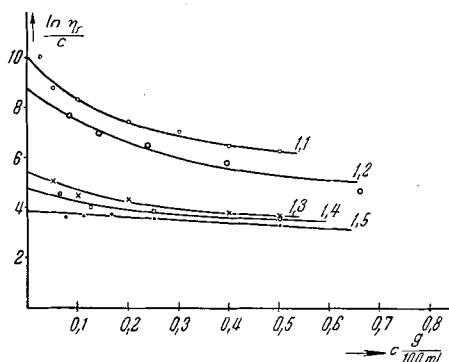


Fig. 1.

L'effet d'oxygène sur la viscosité intrinsèque et sur l'allure des courbes dans le cuprammonium: 1,1 Coton, à l'abri complet de l'oxygène, selon Neale & Waite⁵⁾; 1,2 Coton, stades 4) et 5) dans l'air; 1,3 Ramie, stades 4) et 5) dans l'air; 1,4 Ramie, la solution ayant été exposée à l'air pendant 6 h.; 1,5 Ramie, la solution ayant été exposée à l'air pendant 24 h.

On voit clairement que, pourvu que la cellulose ne soit pas *trop* dégradée (courbe 1,5), la présence de l'oxygène pendant le transvasage et la mesure viscométrique fait baisser sensiblement la viscosité intrinsèque, donc la *position* de la courbe par rapport à l'abscisse, mais n'influence point son *allure* qui, elle, fait l'objet de notre étude. Notre mode opératoire se trouve donc justifié et nous l'avons adopté pour toutes les mesures qui suivent.

IV. Résultats et conclusions.

a) *Celluloses et amidons dans le réactif de Schweitzer.* La fig. 2 reproduit les courbes fournies par deux celluloses végétales, le coton et la ramie, dans de divers stades de dégradation.

Ces courbes présentent toutes la même allure caractéristique. Leurs pentes sont *negatives*, c'est-à-dire elles sont *descendantes*, la pente étant plus accusée au voisinage de $c = 0$. Plus la cellulose est dégradée et plus les courbes s'aplatissent, pour aboutir, vers $|\eta| = 1,15$, à une droite horizontale. Ceci est prévu par la théorie: plus la cellulose est dégradée et moins son caractère caténiforme est prononcé; la solution se comporte donc de plus en plus comme une solution ordinaire.

La fig. 3 représente les courbes de la cellulose bactérienne à deux degrés de polymérisation et celle de la cellulose animale²⁾. Celles du

¹⁾ S. M. Neale & R. Waite, Trans. Faraday Soc. **37**, 261 (1941).

²⁾ Par suite du manque de matériel, nous avons dû renoncer à une étude plus approfondie de la cellulose animale.

coton et de la ramie, ainsi que celle de la ramie soumise au même traitement préliminaire que la cellulose bactérienne (voir chap. V) sont données pour comparaison.

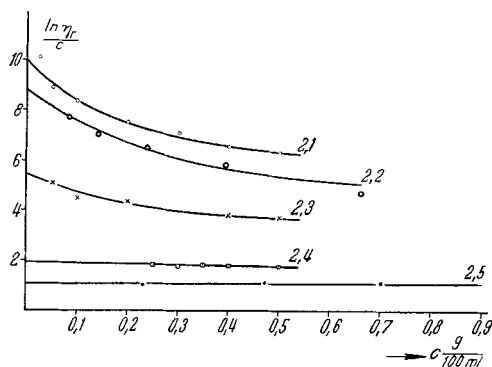


Fig. 2.

Comparaison de celluloses végétales entre elles. Solutions dans le cuprammonium: 2,1 Coton, selon Neale (identique à 1,1); 2,2 Coton (identique à 1,2); 2,3 Ramie (identique à 1,3); 2,4 Ramie, partiellement dégradée par traitement à l'acide chlorhydrique dilué à 100⁰ pendant 5 min.; 2,5 Ramie, dégradée par le même réactif pendant 10 min.

On voit que la cellulose bactérienne donne des courbes tout à fait différentes de celles des celluloses végétales. Ce sont des droites, ayant une pente *positive*, donc *ascendantes*. Les courbes s'aplatissent au fur et à mesure que le degré de polymérisation décroît, pour aboutir, elles aussi, vers $|\eta| = 1$, à une droite horizontale.

La cellulose animale donne une droite très *fortement ascendante*.

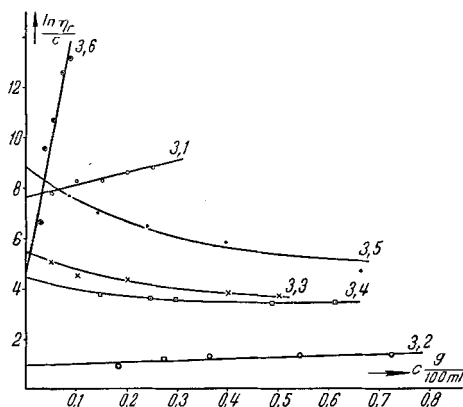


Fig. 3.

Celluloses de provenances diverses. Courbes dans le cuprammonium: 3,1 Cellulose bactérienne I, incubée 10 jours; 3,2 Cellulose bactérienne II, incubée 4 jours; 3,3 Ramie (identique à 1,3); 3,4 Ramie, soumise au même traitement préliminaire que la cellulose bactérienne; 3,5 Coton (identique à 1,2); 3,6 Cellulose animale.

La fig. 4 représente les courbes des celluloses végétale et bactérienne d'une part, avec l'amylopectine et le triacétate d'amylose de l'autre, les deux derniers produits étant portés sur le même graphique, mais avec une échelle différente. L'amylose étant insoluble dans le réactif de *Schweitzer*, nous avons dû lui substituer une courbe du triacétate d'amylose dans le mélange chloroforme-tétrachloroéthane (pour la justification de ce procédé, voir sous b) dans ce chapitre).

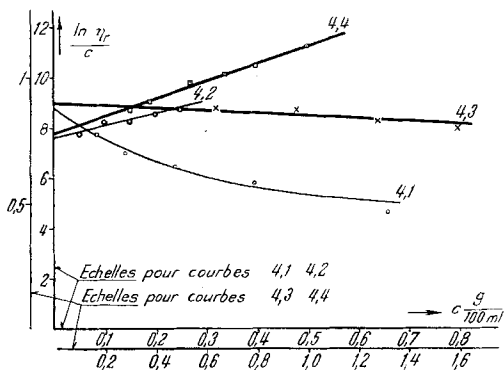


Fig. 4.

Comparaison des celluloses et des amidons. 4,1 Coton (identique à 1,2) dans le cuprammonium; 4,2 Cellulose bactérienne (identique à 3,1) dans le cuprammonium; 4,3 Triacétate d'amylose dans le mélange chloroforme-tétrachloroéthane; 4,4 Amylopectine dans le cuprammonium.

On remarquera qu'il s'agit ici de trois genres de produits différents (deux celluloses, un amidon et un ester d'un amidon) dans deux dissolvants différents (réactif de *Schweitzer*, mélange chloroforme-tétrachloroéthane). Aussi une comparaison de leurs viscosités intrinsèques, donc des *positions* relatives des courbes sur le graphique n'aurait-elle aucun sens, et c'est uniquement leurs *allures* que nous comparons ici.

On voit tout de suite l'analogie des courbes *descendantes* du coton (caténiforme) et du triacétate d'amylose (caténiforme) d'une part, et celle des courbes *ascendantes* de l'amylopectine (ramifiée) et de la cellulose bactérienne (structure inconnue). La conclusion s'impose que la cellulose bactérienne qui donne une *courbe* analogue à l'amylopectine, peut fort bien avoir une *structure* analogue à l'amylopectine, donc une *structure ramifiée*. En outre, si la courbe *ascendante* de la cellulose bactérienne correspond à une structure *ramifiée*, la courbe *fortement ascendante* de la cellulose animale (courbe 3,6) correspondrait à une structure plus *fortement ramifiée*; en d'autres termes, si la cellulose bactérienne est l'analogue de l'amylopectine, la cellulose animale en serait celui du glycogène¹).

¹) Cette dernière conclusion sera examinée de plus près dans la partie (c) de ce chapitre.

b) *Les esters des celluloses et des amidons dans des dissolvants organiques.* Pour confirmer ces conclusions, nous avons établi les courbes viscométriques des esters des amidons et des celluloses dans des dissolvants organiques. Nous voulions voir, en effet, si les résultats que nous avons obtenus avec le réactif de *Schweitzer* se retrouvent, du moins qualitativement. En outre, on élimine ainsi toute influence d'oxygène, les esters étant pratiquement stables à l'air.

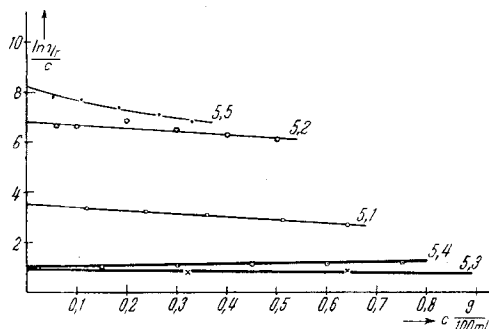


Fig. 5.

Les triacétates des celluloses et des amidons. Solutions dans le mélange chloroforme-tétrachloroéthane: 5,1 Ramie; 5,2 Cellulose bactérienne I; 5,3 Amylose (identique à 4,3); 5,4 Amylopectine; 5,5 *Trinitrate* de ramie dans l'acétate d'isoamyle.

On voit (fig. 5) que les courbes descendantes, caractéristiques des solutions de molécules caténiformes dans le réactif de *Schweitzer*, deviennent ici des droites descendantes, mais dont les pentes sont plus faibles. Le même type de courbe a été observé par *Meyer & Hohenemser*¹⁾ pour l'amylose et l'amylopectine, *Foster & Hixon*²⁾ pour l'acétate d'amylose dans le chloroforme, et *Neale & Waite* pour le trinitrate de coton³⁾. En outre, nous avons obtenu des courbes toujours du même type pour les produits suivants:

Produit	Dissolvant	Mélange d'estérification	
trinitrate de ramie	acétate d'isoamyle	HNO ₃ —H ₂ SO ₄	4)
trinitrate de ramie	acétate d'isoamyle	HNO ₃ —H ₃ PO ₄	5)
triacétate de ramie	CHCl ₃ —CHCl ₂ CHCl ₂	Ac ₂ O—pyridine	6)
triacétate de ramie	CHCl ₃ —CHCl ₂ CHCl ₂	Ac ₂ O—AcOH—H ₂ SO ₄	7)
triacétate de ramie	CHCl ₃ —CHCl ₂ CHCl ₂	Ac ₂ O—AcOH—HClO ₄	8)
triacétate de ramie	CHCl ₃ —CHCl ₂ CHCl ₂	Ac ₂ O—benzène—H ₂ SO ₄	9)

1) *K. H. Meyer, P. Bernfeld & W. Hohenemser, Helv.* **23**, 889 (1940).

2) *J. F. Foster & R. M. Hixon, Am. Soc.* **66**, 559 (1944).

3) *S. M. Neale & R. Waite, Trans. Faraday Soc.* **37**, 261 (1941).

4) *G. Dorée, Methods of Cell. Chemistry* **1950**, 236.

5) *K. H. Meyer, Nat. and Synth. High Polym.* **1950**, 296.

6) *M. Studer, Thèse* **1946**, 8.

7) *G. Dorée, loc. cit.* p. 278 (brev. allemand 252706, 1905).

8) *D. Krueger & E. Tschirch, B.* **64**, 1874 (1931).

9) *G. Dorée, loc. cit.* p. 278 (brev. allemand 184201).

L'allure descendante des courbes semble donc être caractéristique des molécules caténiformes¹). La courbe ascendante de l'amylopectine dans le réactif de *Schweitzer* se retrouve, pour la solution du triacétate, sous forme d'une droite à pente positive; cependant, ici encore, la pente moyenne pour l'acétate (0,29) est plus faible que celle correspondant au produit de départ (0,42).

La solution du triacétate de cellulose bactérienne donne maintenant une droite à pente *faiblement* négative, si on la compare à la pente de la courbe du triacétate de ramie. Cela est d'autant plus frappant que la viscosité intrinsèque du premier est le double (7,0) de celle du second (3,5). Or, nous avons vu (fig. 2) que pour des produits analogues, les pentes des courbes diminuent avec la viscosité intrinsèque. Si le triacétate de la cellulose bactérienne était l'analogue de celui de la cellulose de ramie, on aurait dû trouver, pour le premier, une pente plus forte que pour le second, donc l'opposé de l'observation. Qualitativement, la même différence entre l'allure des deux courbes persiste, mais au lieu d'avoir une pente positive et une pente négative, nous avons maintenant une pente faiblement négative et une pente plus fortement négative.

c) *Destruction des embranchements.* Cependant, cette différence paraît un peu moins marquée. Cela peut avoir une tout autre cause.

Il y a de sérieuses raisons pour penser que les embranchements sont constitués par des liaisons moins solides que celle des chaînes principales, c'est-à-dire plus fragiles que les liaisons β -1,4. Dans ces conditions, il est possible qu'une partie des embranchements ne résiste pas à l'acétylation, donc qu'une fois acétylée, la cellulose bactérienne diffère moins d'un produit non-ramifié tel que la ramie (acétylée), qu'avant l'acétylation.

La fragilité relative des embranchements permet d'expliquer d'une manière satisfaisante les observations suivantes:

Si la cellulose animale, dont la viscosité intrinsèque était de 4,5 dans le cuprammonium, est soumise à l'action de soude caustique à 1 % pendant 24 h. à 100° et à l'abri de l'oxygène, sa solution dans le cuprammonium donne une courbe analogue à celle d'une cellulose végétale. En même temps, sa viscosité intrinsèque a *augmenté* de 4,5 à environ 17. Il ne s'agit donc point d'une dégradation ordinaire, mais d'une autre réaction.

On sait²) que les solutions de glycogène ou de son triacétate ont une viscosité relativement très faible par rapport au poids moléculaire très élevé de cette substance. Cela s'explique par le fait qu'une molécule très fortement ramifiée se comporte approximativement comme une particule compacte. Aussi la courbe est-elle très plate. Si l'on pouvait éliminer toutes les ramifications, il n'y a pas de doute que les

¹) Un prochain mémoire traitera de la généralité de ce phénomène.

²) K. H. Meyer & R. Jeanloz, *Helv.* **26**, 1794/1795 (1943).

molécules caténiformes résiduelles, quoique de poids moléculaire plus faible, donneraient naissance à des solutions beaucoup plus visqueuses.

Il semble bien que c'est cela qui se passe lors du traitement de la cellulose animale par la soude. Par suite de la rupture des embranchements, la courbe devient celle d'un produit caténiforme.

Cette manière de voir explique également pourquoi l'effet d'un traitement alcalin pareil de la cellulose bactérienne a un résultat beaucoup moins net. Celle-ci, faiblement ramifiée, ne peut guère donner lieu à des changements aussi radicaux. En traitant la cellulose bactérienne comme ci-dessus, on constate bien une diminution de la pente, mais en même temps la viscosité intrinsèque diminue. Cette observation s'accorde qualitativement avec celle de *van der Wyk*¹⁾, selon laquelle la viscosité intrinsèque du n-tétracosane (C₂₄H₅₀) est inférieure à celle du perhydro-squalène, ce dernier ayant également 24 atomes de carbone dans sa chaîne principale, mais étant faiblement ramifié; notre résultat s'explique donc, comme dans le cas de la cellulose animale, par la scission d'embranchements, pourvu que ces derniers soient courts par rapport à la chaîne principale.

Finalement, une cellulose sans embranchements, la ramie, soumise au même traitement, donne une courbe parfaitement identique à celle de la ramie non traitée, ce qui confirme le fait que le traitement alcalin est sans effet sur les liaisons glucosidiques 1,4.

La fig. 6 illustre les observations ci-dessus.

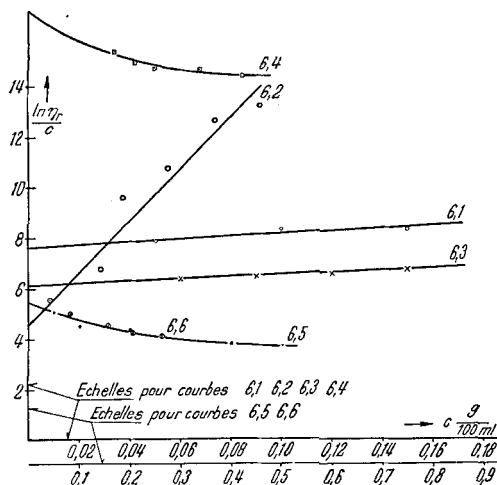


Fig. 6.

Scission des embranchements par le traitement à NaOH 1% à 100° à l'abri d'oxygène. 6,1 Cellulose bactérienne avant le traitement (identique à 3,1); 6,2 Cellulose animale avant le traitement (identique à 3,6); 6,3 Cellulose bactérienne après le traitement; 6,4 Cellulose animale après le traitement; 6,5 et 6,6 Ramie avant et après le traitement (identique). Toutes les courbes sont établies dans le cuprammonium.

¹⁾ K. H. Meyer & A. J. A. van der Wyk, Koll. Z. **76**, 278 (1936).

d) *Conclusions et discussion.*

Cellulose végétale-amyllose. Les deux produits donnent une courbe descendante, qui semble être typique des molécules caténiformes.

Cellulose bactérienne-amylpectine. Les deux produits donnent, si le traitement préliminaire a été suffisamment doux, une courbe ascendante, et la conclusion s'impose que la cellulose bactérienne a une structure ramifiée.

On pourrait objecter que les préparations de la cellulose bactérienne contiennent encore environ 0,15 % d'azote, c'est-à-dire environ 1 % de protéines, dont l'influence pourrait éventuellement modifier les courbes. Cette objection ne nous paraît pas justifiée, car une teneur en protéines de 1 % calculée sur la membrane sèche, correspond à 0,01 g/100 ml dans une solution du produit à 1 g/100 ml et à 0,001 g/100 ml dans une solution du produit à 0,1 g/100 ml. En outre, au moins une partie des protéines est insolubilisée par le réactif de *Schweitzer* et éliminée par la filtration avant la mesure viscométrique. Le changement de la viscosité dû à la présence éventuelle d'une si faible proportion de protéines est inappréciable.

Cellulose animale-glycogène. La courbe fortement ascendante que nous avons obtenue pour la cellulose animale parle en faveur d'une structure fortement ramifiée. Cependant, la possibilité d'une influence des protéines sur la courbe ne saurait être tout à fait écartée, le produit se laissant purifier moins complètement.

V. *Partie expérimentale.*

Coton: coton brut américain, nettoyé à la main, de la collection de feu Prof. *K. H. Meyer*.

Ramie: ramie blanchie, employée directement, de la collection de feu Prof. *K. H. Meyer*.

Cellulose bactérienne: préparée selon *Aschner*¹⁾. Les cultures étaient inoculées avec la souche NCIB 8246 du Chemical Research Laboratory, Teddington, Middlesex, Angleterre. Les membranes, purifiées à l'abri d'oxygène par traitements successifs avec 4 portions de NaOH 5% à froid, contenaient moins de 1% de protéines résiduelles (vérifié par dosage de l'azote selon *Kjeldahl*).

Cellulose animale: tuniques d'*Ascidia sanguinolenta*, de la collection de l'Institut de Zoologie de l'Université de Genève, gracieusement mis à notre disposition par Monsieur *E. Binder*, Dr. ès Sc., dudit Institut.

Triacétate de ramie: préparé selon *Studer*²⁾ après réprécipitation de la cellulose, préalablement dissoute dans le cuprammonium à l'abri d'oxygène.

Trinitrate de ramie: préparé selon ³⁾.

Amylose. Fraction A₂, de la collection des Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université de Genève, préparée d'après *Meyer & Rathgeb*⁴⁾, par Monsieur *J. C. Bochet*, Dr. ès Sc., dudit Laboratoire.

Amylopectine: de la collection des Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université de Genève, préparée d'après *Meyer & Gibbons*⁵⁾.

1) *M. Aschner*, *J. Bact.* **33**, 249 (1937).

2) *M. Studer*, Thèse Genève **1946**, 8.

3) *K. H. Meyer*, *Natural and Synth. High Polym.* **1950**, 296.

4) *K. H. Meyer & P. Rathgeb*, *Helv.* **31**, 1535 (1948).

5) *K. H. Meyer & G. C. Gibbons*, *Helv.* **33**, 212 (1950).

Triacétates d'amylose et d'amylopectine: préparés par la méthode employée par Zuppinger¹⁾ pour l'amylose.

Le réactif de Schweitzer (*cuprammonium*;) préparé selon Lottermooser & Wulsch²⁾ et conservé sous hydrogène, ce gaz étant renouvelé à plusieurs reprises. Le réactif a été préparé trois fois; les trois préparations avaient toutes la même viscosité.

Dissolution des produits: le rinçage à l'hydrogène et la dissolution ont été effectués selon ⁸⁾, la dissolution dans un fort courant d'hydrogène étant substituée au traitement à la secoueuse. Nous avons interposé deux flacons-laveurs contenant de l'ammoniaque à 25% entre le réservoir d'hydrogène et le flacon, pour saturer le courant d'hydrogène. Le flacon et le réservoir du réactif étaient protégés de la lumière.

Mesures de viscosité: le même viscosimètre d'Ostwald a été employé pour toutes les mesures. La température était maintenue à $20^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$. Les diverses concentrations pour chaque courbe ont été obtenues par dilutions successives d'une solution-mère, dont la concentration avait été déterminée sur une partie aliquote de la solution en la versant dans de l'acide acétique à 10%. Pour éviter l'agitation avec de l'air, toutes les solutions ont été homogénéisées par barbotage d'hydrogène à travers la solution.

Note ajoutée à la correction (20 II 53). Nous n'avançons aucune hypothèse quant à la nature des ramifications. Cependant le tableau suivant montre

Cellulose	coton	bactér.	ramie
$ \eta $	13	8	6
Indice d'iode	0,8	2,5	4,0

que les branches de la cellulose bactérienne n'ont pas d'extrémité aldéhydique et paraissent donc s'attacher par l'atome de carbone 1, comme dans les molécules de l'amylopectine et du glycogène.

RÉSUMÉ.

1) Les courbes viscométriques: $(\ln \eta_r)/c$ en fonction de c ont été établies pour les celluloses: végétale, bactérienne et animale, et comparées à celles de l'amylose, de l'amylopectine et du glycogène, ainsi qu'à celles de leurs esters.

2) L'allure des courbes des celluloses végétales est analogue à celle de l'amylose, et l'allure de la courbe de la cellulose bactérienne est analogue à celle de l'amylopectine, ce qui suggère une structure ramifiée pour la cellulose bactérienne.

3) Une structure hautement ramifiée, à longs embranchements, est attribuée à la cellulose animale, pour laquelle une certaine analogie avec le glycogène est mise en évidence.

4) L'allure des courbes obtenues pour la cellulose végétale et ses dérivés est caractéristique des hydrates de carbone caténiformes et de leurs esters.

5) Les liaisons formant les embranchements sont fragiles; un traitement très doux est nécessaire pour pouvoir mettre en évidence ces embranchements.

Laboratoire de chimie inorganique et organique
de l'Université de Genève.

¹⁾ P. Zuppinger, Thèse Genève 1946, 10.

²⁾ A. Lottermooser & F. Wulsch, Koll. Z. **83**, 180—196 (1938).