Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 12 (1930)

Artikel: Sur la détermination de la constitution des dissacharides par la méthode de la méthylation, et son application à l'isomaltose de Fischer

Autor: Georg, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741285

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

du biuret reparaît; cette nouvelle transposition s'accompagne d'une polymérisation, à en juger d'après l'augmentation très considérable du poids équivalent déterminé par titrage acidimétrique. Ce fait nous semble digne d'être remarqué; tandis que l'augmentation de la concentration des ions hydroxyle favorise d'une façon très générale les processus d'hydrolyse, nous constatons ici qu'une substance hydrolysable, parfaitement stable en solution neutre se polymérise en milieu alcalin. L'étude de la constitution des produits de désagrégation fournira probablement l'explication de ce phénomène tout à fait inattendu.

Nos observations nous semblent encore intéressantes à un autre point de vue. On discute souvent une hypothèse d'après laquelle de nombreux corps de poids moléculaire élevé (hydrates de carbone, caoutchouc, protides) seraient constitués par de petites molécules au sens de la chimie classique, associées par le jeu d'affinités résiduelles distinctes des valences ordinaires. Appliquant ces notions aux protides, on a essayé d'en réaliser la désagrégation, sans intervention d'agents chimiques, mais sans y être parvenu encore pour des corps tels que la caséine. Nous avons pu réaliser une désagrégation sans action d'un agent chimique externe, et nous constatons que les produits qui résultent de cette transformation n'ont guère de rapport avec le produit de départ dans leurs réactions chimiques; ils doivent donc résulter d'une modification profonde de la molécule primitive qui n'est pas compatible avec la notion d'une simple dissociation de valences résiduelles.

A. Georg. — *Sur la détermination de la constitution des disaccharides par la méthode de la méthylation, et son application à l'isomaltose de Fischer.*

Pour pouvoir établir entièrement la constitution d'un disaccharide, il est nécessaire de connaître:

1° La nature des deux molécules de monosaccharides qui en sont les constituants.

2° La position des deux hydroxyles entre lesquels, par élimination d'une molécule d'eau, la jonction entre ces deux constituants se fait.

3° L'envergure du cycle lactolique dans chacun des deux constituants.

4° La configuration α ou β des hydroxyles rattachés à l'atome de carbone porteur de la fonction pseudo-aldéhydique ou pseudo-cétonique dans chacun des constituants.

Le premier de ces points est élucidé depuis longtemps: l'hydrolyse acide d'un disaccharide fournit soit deux molécules d'un seul monosaccharide, soit deux molécules de monosaccharides différents, identifiables par des dérivés caractéristiques. Sur le quatrième point, des renseignements sont fournis tant par le pouvoir rotatoire du disaccharide que par son comportement vis-à-vis de certaines enzymes, en comparant ces propriétés à celles des glucosides simples, α ou β, correspondants.

Par contre jusque vers 1915 on n'avait que fort peu de renseignements sur les points 3 et 4. Dans le cas des sucres non réducteurs (ex.: tréhalose, saccharose), les hydroxyles engagés dans la liaison réciproque étaient connus (ceux rattachés aux carbones autrement porteurs des propriétés réductrices); quant aux sucres réducteurs à constituants différents (ex.: lactose), on pouvait déterminer, en hydrolysant leurs produits de réduction (alcools) ou d'oxydation (acides aldoniques), lequel des constituants était porteur du groupe réducteur libre; si le sucre formait une osazone, on pouvait ajouter qu'un hydroxyle non substitué devait voisiner immédiatement le groupe réducteur; et c'était tout.

Pour pouvoir aller plus loin, il était nécessaire de trouver un moyen permettant de mettre en évidence, en les distinguant des autres, les hydroxyles participant à la liaison des deux moitiés de la molécule ou à la formation des cycles lactoliques. Ce moyen, c'est la méthode de la méthylation qui l'a fourni. Introduite dans la chimie des sucres dès 1903 par Purdie et Irvine, elle n'est devenue aisément applicable aux polysaccharides que par le procédé de Haworth (1915), consistant à méthyler, en solution aqueuse, au moyen du

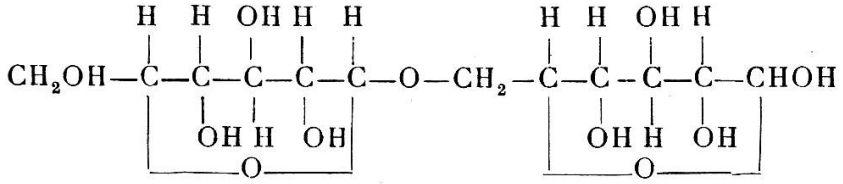
sulfate de méthyle et de la soude caustique. Les groupes méthyle ainsi introduits et bloquant tous les hydroxyles libres du disaccharide, étant très stables vis-à-vis des acides et des alcalis, résisteront à l'hydrolyse et se retrouveront dans ses produits de scission. Dans ceux-ci seuls les hydroxyles qui, dans le disaccharide, se trouvaient engagés dans la liaison des constituants ou dans la formation des cycles lactoliques, se trouveront non substitués. Il suffira, pour les connaître, de déterminer la constitution de ces produits d'hydrolyse partiellement méthylés, ce qui s'est fait principalement par l'étude de leurs produits d'oxydation.

L'application de cette méthode a eu pour résultat de faire connaître la constitution exacte des principaux disaccharides naturels, tels que le maltose (4-α glucosido ⟨1,5⟩-glucose ⟨1,5⟩), le cellobiose (4-β glucosido ⟨1,5⟩-glucose-⟨1,5⟩), le gentiobiose (6-β glucosido ⟨1,5⟩-glucose ⟨1,5⟩), le lactose (4-β galactosido ⟨1,5⟩-glucose-⟨1,5⟩), le saccharose (α glucosido ⟨1,5⟩-β fructoside ⟨2,5⟩), etc. Dans le cas du saccharose, elle a permis de montrer que le cycle lactolique de la partie fructosique y était différent de celui qui existe dans le fructose libre.

C'est l'application toute récente de cette méthode au cas de l'isomaltose de Fischer qui constitue le but de la présente communication. Il y a quatre ans et demi (séance du 19 novembre 1925), j'avais eu le plaisir de présenter ici-même une communication concernant l'obtention de l'isomaltose de Fischer à partir de la dilévoglucosane et sa préparation sous une forme plus pure que précédemment par la méthode de Fischer (condensation du glucose par HCl concentré). Un séjour en Angleterre m'a permis de reprendre, dans les laboratoires du Professeur Haworth, à Birmingham, l'étude de la constitution de ce corps, auquel nous avons appliqué la méthode de la méthylation. Les résultats complets de ces recherches seront publiés sous peu par M. Haworth et moi-même dans le Journal of the chemical Society of London, ainsi que dans les Helvetica chimica acta; je me bornerai à en donner ici les conclusions.

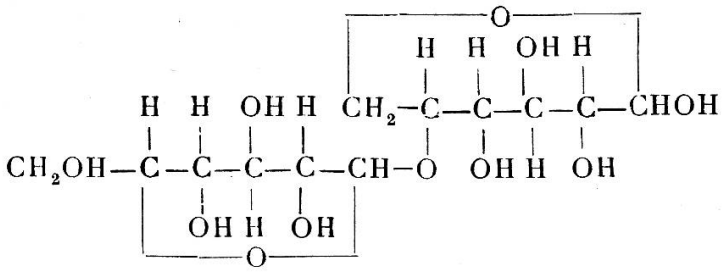
L'isomaltose, préparé selon la méthode de Fischer et débar-

rassé dans la mesure du possible des produits accessoires par fractionnement du dérivé acétylé, a été soumis à la méthylation. L'octométhylisomaltose ainsi obtenu ($[\alpha]_D = +107°$ en solution aqueuse) a ensuite été hydrolysé par HCl dilué et ses produits d'hydrolyse identifiés, l'un comme 2, 3, 4, 6-tétraméthylglucose ⟨1.5⟩, l'autre comme 2, 3, 4-triméthylglucose ⟨1,5⟩. Ces produits d'hydrolyse sont exactement les mêmes que ceux que l'on obtient à partir du gentiobiose méthylé. Ce dernier, étant lévogyre, est cependant certainement différent de l'octométhylisomaltose, et cette différence se retrouve, très marquée, chez les acétates et chez les sucres eux-mêmes. La différence, étant donnés les résultats susmentionnés, doit être attribuée à une configuration différente de l'un des groupes pseudo-aldéhydiques, et l'isolmaltose formulé comme 6-α glucosido ⟨1,5⟩-glucose ⟨1,5⟩ (formule I)



I

La seule autre formule possible serait celle d'un 5-glucosido ⟨1,5⟩ glucose–⟨1,6⟩ (formule II), en supposant qu'un cycle lactolique ⟨1,6⟩, présent dans l'isomaltose, se soit transposé en cycle stable ⟨1,5⟩ pendant l'hydrolyse.



II

Ces deux formules sont expérimentalement mieux fondées que celle que j'avais proposée dans ma première communication (loc. cit.) en me basant sur une formule hypothétique de la dilévoglucosane. Il sortirait du cadre de cette communication d'exposer en détail les raisons militant en faveur de

l'une ou de l'autre; sans nous prononcer définitivement, nous donnons cependant notre préférence à la première, qui a le double avantage de faire de l'isomaltose un disaccharide dérivant uniquement du glucose normal et d'en faire l'analogue du gentiobiose, qui se produit comme lui, bien qu'en petite quantité seulement, pendant la condensation du glucose par HCl concentré; le mécanisme de la formation de ces deux disaccharides sous l'influence de l'acide deviendrait alors, en principe, le même.

De nouvelles recherches, basées sur une modification de la méthode de la méthylation déjà expérimentée dans d'autres cas, nous permettront, j'espère, de décider définitivement entre ces deux formules.

Eugène Pittard et Juan Comas. — *L'angle condylo-diaphysaire (angle de divergence) des fémurs des Boschimans, Hottentots et Griquas.*

Nous ne connaissons pas la valeur de cet angle chez les Jaunes d'Afrique. Nous ne connaissons que très imparfaitement sa valeur comparée dans les deux sexes et selon les âges — dans n'importe quels groupes ethniques.

La série — unique — de squelettes de Boschimans, Hottentots, Griquas, confiée au Laboratoire d'Anthropologie de l'Université de Genève, par le Musée de Capetown, nous a permis un examen détaillé des fémurs de ces groupes africains dont l'origine est encore énigmatique.

Nous avons eu à notre disposition, pour cette étude de l'angle condylo-diaphysaire, 168 fémurs (108 masculins et 60 féminins). Le tableau suivant donne le résumé de nos recherches.