

**Zeitschrift:** Archives des sciences physiques et naturelles  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 46 (1918)

**Artikel:** Recherches sur la cellulose et l'amidon  
**Autor:** Sarasin, Jean  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-743132>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 25.12.2024

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

RECHERCHES  
SUR LA  
CELLULOSE ET L'AMIDON

PAR  
**Jean SARASIN**

---

INTRODUCTION.

Comme on le sait, la cellulose et l'amidon ont tous deux la formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_x$ , où le nombre  $x$  est inconnu. Dans le but de préciser la constitution de ces deux corps et les différences qui les distinguent, j'ai entrepris sous la direction de M. le professeur Amé Pictet, au laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève, une série de recherches.

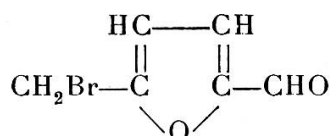
Les agents chimiques faibles n'agissant sur la cellulose et l'amidon que pour donner naissance à des composés mal définis, encore très voisins des corps dont ils proviennent, je n'ai fait appel dans ce travail qu'à des réactions chimiques énergiques, telles que la dissociation par la chaleur.

Des méthodes analogues ont du reste déjà été employées par de nombreux chimistes et ont donné quelques résultats parmi lesquels je rappelle ici les plus importants :

1. *L'hydrolyse par les acides minéraux dilués*, soit de la cellulose, soit de l'amidon, aboutit à la formation de *d*-glucose. L'hydrolyse est relativement facile pour l'amidon, pour la cellulose elle est difficile et toujours incomplète.

En outre, par distillation avec des acides minéraux dilués, la cellulose et l'amidon donnent tous deux naissance à de faibles quantités de furfurol  $C_5H_4O_2$ .

2. *En chauffant la cellulose avec le gaz chlorhydrique ou bromhydrique en solution étherée ou chloroformique, on obtient 33 % de son poids d' $\omega$ -bromométhylfurfurol ou du dérivé chloré correspondant :*



L'amidon, soumis au même traitement, ne donne naissance qu'à 4,5 % de ce dérivé du furfurol.

3. *L'oxydation par l'acide nitrique concentré, soit de la cellulose, soit de l'amidon, aboutit dans les deux cas à la formation d'acide oxalique, à côté de quelques produits accessoires.*

4. La cellulose et l'amidon, soumis à l'action de l'eau chauffée sous pression, sont totalement décomposés et donnent naissance à des corps tels que l'acide acétique, l'acide formique, l'acide carbonique, à des traces de pyrocatéchine et d'acide protocatéchique. Les alcalis ont la même action.

5. *La distillation destructrice est identique pour la cellulose et pour l'amidon ; elle donne naissance aux mêmes produits de décomposition. Ce sont :*

a) *une solution aqueuse* renfermant des acides gras, tels que l'acide acétique, et des cétones, telles que l'acétone et ses homologues.

b) *un goudron insoluble* renfermant des dérivés du furfurane, des aldéhydes et cétones, des hydrocarbures liquides et des traces de phénols.

c) *des gaz*, composés d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone, de méthane et d'éthylène.

Il reste environ 40 % du produit primitif à l'état de charbon. Je donnerai plus loin des détails sur la décomposition par la chaleur de la cellulose et de l'amidon, à propos de leur distillation avec la poudre de zinc.

Les faits précités prouvent que la cellulose et l'amidon, sous l'action d'agents chimiques énergiques, se décomposent en donnant naissance aux mêmes produits ; l'on pourrait citer encore d'autres cas où ces deux corps subissent, sous des actions identiques, la même décomposition. Les recherches que j'ai entreprises moi-même ont confirmé ce fait.

## DISTILLATION DE LA CELLULOSE AVEC LA POUDRE DE ZINC.

J'ai soumis à la distillation de la ouate hydrophile du commerce, mélangée intimement à deux fois son poids de poudre de zinc impalpable, dans un appareil distillatoire ordinaire, formé d'une cornue de cuivre, suivie d'un réfrigérant, d'un ballon récepteur et de flacons laveurs destinés à absorber les gaz. J'ai fait ainsi 20 distillations identiques par portions de 150 grammes de cellulose et j'ai obtenu les rendements en distillat suivants :

Résidu de charbon :	41 %
Solution aqueuse jaune :	23 %
Goudron insoluble brun-foncé :	4,2 %
Autres substances, gaz et pertes :	31,8 %

*Produits gazeux.*

J'ai fait passer les gaz, qui se dégagent en grande abondance durant toute la distillation, successivement par deux laveurs à soude caustique, un laveur rempli de brome et d'eau, et de nouveau un laveur à soude. Je les ai en outre conduits à travers des tubes en U refroidis, soit par de la neige carbonique en solution étherée, soit par de l'air liquide. Ces diverses séparations m'ont permis d'identifier parmi les gaz qui se dégagent durant la distillation, les corps suivants :

*L'hydrogène* (en très grande abondance).

*L'anhydride carbonique* (en grande quantité).

*L'oxyde de carbone.*

*L'éthylène* (en faible quantité).

*Le méthane* (seulement des traces).

L'hydrogène provient de la réduction de l'eau par la poudre de zinc.

Il se forme en outre dans la distillation des gaz condensables dans l'air liquide, en faible quantité, que je n'ai pas pu identifier et qui doivent être, selon toute probabilité, des hydrocarbures ou des composés oxygénés volatils.

*Solution aqueuse.*

La solution aqueuse qui a distillé représente les 23 % du poids de la cellulose primitive ; elle renferme des acides gras

volatils, un peu d'aldéhydes et de cétones et des phénols. Je ne l'ai du reste pas étudiée en détail.

### Goudron.

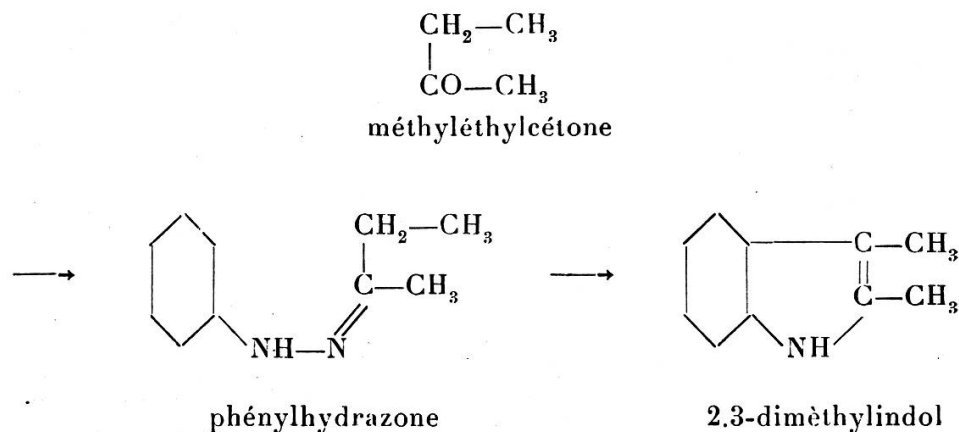
Mon étude a porté principalement sur le goudron insoluble formé dans la distillation de la cellulose ; je ne mentionnerai ici que les résultats principaux que j'ai obtenus, en omettant le détail des manipulations.

Le goudron, séparé de la solution aqueuse dans laquelle il était en suspension, puis soumis à la distillation, a été divisé en deux portions : l'une passant au-dessous, l'autre au-dessus de 150°.

Huile passant au-dessous de 150° .

Cette fraction, après lavage à la soude caustique diluée, a été soumise à la distillation fractionnée ; elle a formé ainsi 11 fractions différentes : la première passant de 35° à 50°, la seconde de 50° à 60° et ainsi de suite de 10° en 10° jusqu'à 150°. Toutes ces fractions, sensiblement égales en volume, presque incolores, possédant une odeur agréable et très volatiles, sont formées d'un mélange de plusieurs corps.

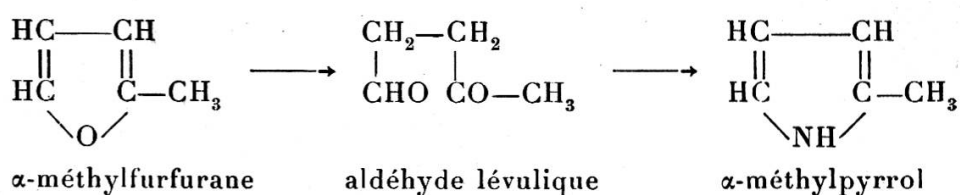
Elles renferment toutes des aldéhydes ou des cétones que j'ai séparées en les traitant par la phénylhydrazine. Les phénylhydrazones ainsi obtenues ont été transformées en dérivés de l'indol par fusion avec du chlorure de zinc à 180°. J'ai pu de la sorte identifier quelques cétones, telles que l'*acétone*, la *méthyléthylcétone*. Voici par exemple comment a lieu la transformation de ce dernier corps en 2,3-diméthylindol :



L'acétone se transforme en  $\alpha$ -méthylindol.

J'ai étudié successivement dans toutes les fractions l'huile ne se combinant pas avec la phénylhydrazine, dont on peut la séparer par simple distillation, et j'ai obtenu les résultats suivants:

Les 11 fractions de cette huile passant entre  $35^\circ$  et  $150^\circ$  renferment des dérivés du furfurane ( $C_4H_4O$ ); je m'en suis assuré en les transformant en dérivés du pyrrol, d'abord par hydrolyse avec l'acide chlorhydrique dilué, puis par ébullition de la solution avec de l'acétate d'ammoniaque. L' $\alpha$ -méthylfurfurane, ainsi traité, se transforme dans les corps suivants :



Les dérivés du pyrrol formés sont décelés par la réaction du bois de sapin.

Le point d'ébullition des différentes fractions et leur analyse par combustion m'ont permis d'y déterminer quelques dérivés du furfurane.

La fraction  $35^\circ$  à  $50^\circ$  renferme du *furfurane* ( $C_4H_4O$ ) et de l' $\alpha$ -méthylfurfurane ( $C_5H_6O$ ). Ce dernier corps se retrouve encore dans les 4 fractions passant de  $50^\circ$  à  $90^\circ$ . Il bout à  $63^\circ$ ; l'analyse ne m'a donné que des résultats peu exacts :

$$\text{Trouvé : } \left\{ \begin{array}{l} \text{C : } 72,77 \% \\ \text{H : } 7,93 \% \end{array} \right. \quad \text{Calculé pour } \left\{ \begin{array}{l} \text{C : } 73,13 \% \\ \text{C}_5\text{H}_6\text{O : } \left\{ \begin{array}{l} \text{H : } 7,37 \% \end{array} \right. \end{array} \right.$$

La densité que j'ai déterminée est par contre exactement celle de l' $\alpha$ -méthylfurfurane : 0,864.

Dans la fraction  $70^\circ$  à  $80^\circ$ , je n'ai pas trouvé *trace de benzène*.

Le 2.5-diméthylfurfurane a été identifié dans la fraction  $90^\circ$  à  $100^\circ$ ; les résultats de l'analyse sont exacts :

$$\text{Trouvé : } \left\{ \begin{array}{l} \text{C : } 74,85 \% \\ \text{H : } 8,49 \% \end{array} \right. \quad \text{Calculé pour } \left\{ \begin{array}{l} \text{C : } 74,95 \% \\ \text{diméthylfurfurane : } \left\{ \begin{array}{l} \text{H : } 8,39 \% \end{array} \right. \end{array} \right.$$

En outre, je suis arrivé à caractériser la cétone qui se forme par hydrolyse du 2.5-diméthylfurfurane, c'est-à-dire l'*acéto-nylacétone*; j'ai pu déterminer le point de fusion de sa diphényl-

hydrazone, situé à 120°. L'hydrolyse a lieu de la façon suivante :



La fraction 100° à 110° renferme aussi du 2.5-diméthylfurfurane et *des traces de toluène*.

Les fractions 120-130°, 130°-140°, d'après les analyses que j'en ai faites renferment du *triméthylfurfurane*, tandis que la fraction 140°-150° renferme du *tétraméthylfurfurane* ou un dérivé du furfurane de même formule.

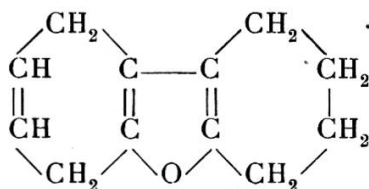
Huile passant au-dessus de 150°.

Cette huile renferme, comme la précédente, des aldéhydes et cétones que je n'ai malheureusement pas pu identifier.

Elle est formée aussi de phénols, que j'ai séparés en les traitant par la soude caustique diluée et en les précipitant par l'anhydride carbonique; parmi eux se trouvent le *phénol* ordinaire et un ou plusieurs *crésols*; les autres phénols bouillant à plus haute température n'ont pas pu être identifiés. Le poids total des phénols ne représente que le 1,3 ‰ du poids de la cellulose primitive.

Il reste en outre dans l'huile passant au-dessus de 150° une partie ne se combinant ni à la phénylhydrazine, ni à la soude; elle a été soumise à la distillation fractionnée et chacune des portions a été analysée séparément. Je n'ai pu ainsi que constater la présence dans les fractions 205°-215°, 215°-225°, 225-235°, d'un corps correspondant à la formule  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ .

Il eût été intéressant de prouver la présence d'un *hydrodi-phénylèneoxyde*  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ , ayant par exemple la formule suivante :



formé par conséquent de noyaux associés d'hydrobenzène et de furfurane; mais je n'ai pu arriver à ce résultat.

Enfin l'huile passant au-dessus de 150° contient encore de faibles proportions d'*acides*.

LISTE DES CORPS DÉCELÉS DANS LES PRODUITS DE LA DISTILLATION  
DE LA CELLULOSE AVEC LA POUDRE DE ZINC.

1. — *Gaz*.

Hydrogène. — Anhydride carbonique. — Oxyde de carbone.  
— Ethylène. — Méthane.

2. — *Aldéhydes et cétones*.

Acétone. — Méthyléthylcétone. — Homologues supérieurs.

3. — *Dérivés du furfurane*.

Furfurane. —  $\alpha$ -méthylfurfurane. — 2.5-diméthylfurfurane.  
— Triméthylfurfurane. — Tétraméthylfurfurane.

4. — *Phénols*.

Phénol. — Crésol.

5. — *Autres substances*.

Acides gras (acide acétique). — Corps  $C_{12}H_{14}O$ . — Traces de toluène.

DISTILLATION DE L'AMIDON AVEC LA POUDRE DE ZINC.

J'ai effectué quelques distillations de l'amidon avec la poudre de zinc et j'ai constaté que ce corps se comportait identiquement comme la cellulose.

Les rendements en distillat sont les mêmes. L'analyse des produits de distillation, opérée comme pour la cellulose, a donné des résultats identiques.

En résumé, les gaz avaient la même composition, le goudron renfermait des aldéhydes et cétones, des dérivés du furfurane, des phénols et des acides.



## DISTILLATION SÈCHE DE LA CELLULOSE.

A titre de comparaison, j'ai effectué quelques distillations sèches de la cellulose, sans y ajouter de zinc, en me servant du même appareil que pour les opérations précédentes. Ces distillations ont présenté avec celles faites en présence de zinc les différences suivantes :

1. Les gaz se dégagent continuellement, mais sont beaucoup moins abondants ; ils sont aussi inflammables.

2. Le distillat aqueux et le goudron ont une odeur beaucoup plus désagréable et piquante.

3. Les températures de décomposition sont les mêmes, mais la distillation peut marcher beaucoup plus rapidement.

Par contre, ici comme dans la distillation avec poudre de zinc, il se forme un distillat aqueux et un goudron brun insoluble.

Je n'ai pas analysé les produits de la distillation sèche de la cellulose, ce travail ayant déjà été fait par plusieurs auteurs. Je puis cependant constater qu'on obtient presque identiquement les mêmes produits, soit par distillation de la cellulose et de l'amidon avec la poudre de zinc, soit par distillation sèche de la cellulose.

La cellulose et l'amidon se comportent d'une manière identique dans la décomposition par la chaleur, en donnant, comme produits de distillation, des phénols, des dérivés du furfurane, une solution aqueuse acide et les mêmes gaz caractéristiques.

L'introduction du zinc ne modifie pas essentiellement l'opération, ni la composition du distillat.

## DISTILLATION DE LA CELLULOSE ET DE L'AMIDON DANS LE VIDE.

Les résultats obtenus par MM. Amé Pictet et Bouvier<sup>1</sup> par la distillation de la houille sous pression réduite ont montré qu'on obtient par ce procédé une série de composés nouveaux,

*Comptes rendus.* T. 157, p. 779 et 1436. T. 160, p. 629. T. 163, p. 358. T. 165, p. 113.



qui doivent être considérés comme autant de produits intermédiaires dans la formation du goudron de houille ordinaire. Il était donc intéressant de faire suivre mes distillations de la cellulose et de l'amidon à la pression ordinaire par d'autres, faites dans le vide, dans le but d'obtenir, si possible, une dislocation moins grande de leur molécule.

#### *Distillation de la cellulose.*

J'ai employé à cet effet un appareil distillatoire ordinaire, composé d'une cornue de 50 cm<sup>3</sup> en verre d'Iéna peu fusible, à laquelle était fixé un petit ballon récepteur; deux tubes en U, plongés dans un mélange de glace et de sel, ont été placés à la suite, pour retenir les substances volatiles. La cornue était entourée d'un bain de sable, chauffé par un bec Bunsen ordinaire. Les distillations ont été effectuées sur 5 gr de ouate.

Peu au-dessus de 200°, la cellulose commence à jaunir et à se décomposer, en donnant naissance à un distillat aqueux jaunâtre, puis à mesure que la température monte, le distillat devient plus abondant et plus pâteux; les dernières fractions qui distillent sont tout à fait visqueuses. La distillation s'effectue presque entièrement entre 250° et 350°; au-dessus de cette dernière température, la cellulose ne se décompose presque plus.

Durant toute la distillation, il se dégage des vapeurs blanches, qui ne se condensent pas; elles sont l'indice d'une décomposition de la cellulose. D'autre part, l'expérience m'a appris que, pour obtenir le meilleur rendement en distillat, il fallait chauffer le plus rapidement possible. Les rendements moyens en distillat sont les suivants :

Distillat jaune pâteux recueilli dans le ballon récepteur	: 44 %
Distillat aqueux dans les tubes en U	: 32 %
Résidu de charbon dans la cornue	: 10 %
Gaz et pertes	: 14 %

Durant la distillation le vide variait entre des pressions de 12 à 15 mm de mercure.

*Analyse des produits de distillation.*

1. Dans les tubes en U refroidis par le mélange de glace et de sel, se condense une *solution aqueuse*, jaunâtre, que j'ai soumise à la distillation ; il passe successivement :

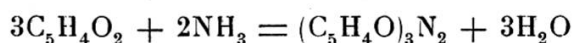
a) De l'eau tenant en solution quelques gouttes jaunes d'une huile insoluble.

b) De l'eau parfaitement claire, renfermant des acides volatils à odeur désagréable, dont je ne me suis pas occupé.

Il reste dans le ballon à distiller une petite quantité d'un produit brun pâteux, qui ne distille pas sans décomposition et qui rappelle le distillat condensé dans le ballon récepteur.

La solution aqueuse tenant l'huile insoluble en suspension a été neutralisée par le carbonate de soude et extraite par l'éther. Après avoir séché et distillé ce dernier, j'ai obtenu une petite quantité d'huile brune, que j'ai soumise à la distillation ; la majeure partie a passé entre 160° et 167°, température correspondant au point d'ébullition du *furfurol* (P.E. = 161°, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). C'est en effet ce corps qui compose presque entièrement l'huile en question, comme je m'en suis assuré par les réactions suivantes :

a) La fraction de 160°-167°, agitée avec une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, se transforme peu à peu en une masse solide et cristalline, qui, recristallisée dans l'alcool, présente un point de fusion de 117°, correspondant à celui de la *furfuramide*<sup>1</sup>, qui s'obtient à partir du furfurol par la réaction suivante :



b) Avec la p-nitrophénylhydrazine en solution acétique, la fraction étudiée a donné une combinaison solide d'un beau rouge, qui, recristallisée dans le benzène, a présenté un point de fusion de 137°, correspondant à la p-nitrophénylhydrazone du furfurol.

c) J'ai répété avec succès sur cette fraction toutes les réactions colorées du furfurol, dont il est inutile de donner ici le détail.

<sup>1</sup> FOWNES. A. 54, 55. SCHIFF. B. 10, 1188.

2. Le *distillat pâteux*, qui représente le 44 % de la cellulose employée, est certainement le produit le plus intéressant obtenu par la distillation de la cellulose dans le vide. Cette masse, maintenue un certain temps dans un exsiccateur, ne tarde pas à prendre une structure cristalline. Dissoute ensuite dans l'acétone chaude, elle donne naissance, après refroidissement, à un produit nettement cristallin, qui représente la presque totalité du distillat pâteux. Ces cristaux sont imprégnés d'une substance jaune, visqueuse, dont on peut les débarrasser, soit par dessiccation sur de la porcelaine poreuse, soit par lavage à l'acétone froide.

Ce produit cristallin, ainsi purifié, a été dissous dans l'eau, puis complètement décoloré par ébullition avec du charbon animal; la solution a été alors filtrée et évaporée jusqu'à la formation d'une légère pellicule solide à sa surface. Par refroidissement, se déposent de superbes cristaux tabulaires, tout à fait blancs, qui, après dessiccation, présentent le point de fusion : 179°,5-180°.

Ce produit, étant très soluble dans l'eau, ne peut pas être avantageusement cristallisé dans ce dissolvant; il est préférable de se servir pour cela de l'alcool amylique, dans lequel il est très peu soluble à froid.

#### *Distillation de l'amidon.*

Avant d'étudier à fond le produit cristallin obtenu à partir de la cellulose, je veux parler de la distillation de l'amidon sous pression réduite, que j'ai effectuée avec le même appareil et dans les mêmes conditions que celle de la cellulose.

Je n'ai constaté aucune différence entre la décomposition de l'amidon et celle de la cellulose; les produits de distillation, les rendements, les températures sont les mêmes. Voici, par exemple, les rendements obtenus dans la distillation de l'amidon :

Distillat pâteux dans le ballon récepteur	: 45 %
Distillat aqueux dans les tubes en U	: 39 %
Résidu de charbon dans la cornue	: 10 %
Gaz et pertes	: 6 %

Il n'y a de différence avec la cellulose que dans la proportion plus forte d'eau.

Le distillat pâteux, traité de la même manière que celui de la cellulose, fournit, avec le même rendement, un corps blanc, cristallin, identique à celui de la cellulose, avec le même point de fusion ; le mélange des deux fond à la même température ( $180^{\circ}$ ). Nous examinerons plus loin si l'on peut considérer ce corps cristallisé comme un composé intermédiaire dans la décomposition pyrogénée de la cellulose et de l'amidon.

*Analyse du produit cristallisé.*

J'ai purifié le corps en question par de nombreuses recristallisations dans l'eau ; je l'ai ensuite séché dans un exsiccateur à chlorure de calcium et j'en ait fait deux analyses élémentaires :

1. Corps retiré de la cellulose :

Substance :	0,2355 grammes	
CO <sub>2</sub> :	0,3800 »	H <sub>2</sub> O : 0,1307 grammes
C :	44,01 %	H : 6,21 %

2. Corps retiré de l'amidon :

Substance :	0,2595 grammes	
CO <sub>2</sub> :	0,4204 »	H <sub>2</sub> O : 0,1450 grammes
C :	44,18 %	H : 6,25 %

Les deux analyses sont concordantes et correspondent à la formule  $C_6H_{10}O_5$  ; le calcul donne en effet pour cette formule :

C :	44,42 %	H :	6,22 %
-----	---------	-----	--------

Le corps étudié étant très soluble dans l'eau, j'en ai profité pour déterminer son poids moléculaire par cryoscopie et ébullioscopie dans ce dissolvant ; j'ai obtenu par *cryoscopie dans l'eau* du corps retiré de la cellulose :

Substance :	0,4792 grammes
Abaissement du point de fusion :	$0,38^{\circ}$
Dissolvant :	15,26 grammes
Poids moléculaire trouvé :	153

Par *ébullioscopie dans l'eau* du corps retiré de l'amidon j'ai obtenu :

Substance :	1,0834 grammes
Élévation du point d'ébullition :	$0,38^{\circ}$
Dissolvant :	8,79 grammes
Poids moléculaire trouvé :	169

Le calcul pour  $C_6H_{10}O_5$  donne : 162.

*Propriétés du corps C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>.*

Ce corps est extrêmement soluble dans l'eau et l'alcool, un peu moins dans l'acide acétique; il se dissout seulement à chaud dans l'acétone et l'alcool amylique et il est presque insoluble dans les autres dissolvants organiques, tels que l'éther, le chloroforme, le benzène, l'éther de pétrole, la ligroïne, etc.

Sa solution aqueuse est neutre au tournesol. Il a une saveur amère et sucrée à la fois. Il n'est pas coloré par l'iode, ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais réduit par contre à chaud le nitrate d'argent ammoniacal avec dépôt d'un miroir d'argent. Il ne fermente pas avec la levure de bière ordinaire.

Le corps C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> est optiquement actif, fortement *lévogyre*. J'ai fait la mesure de cette activité optique sur trois solutions aqueuses différentes :

1. Corps C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> retiré de la cellulose :

a) Substance : 0,2877 gr	Solution : 10 cm <sup>3</sup> d'eau
Tube de 1 décimètre	C = 2,826 ‰      t = 20°
$\alpha = -1,87^\circ$	$(\alpha)_D^{20} = -66,17^\circ$

d'après la formule :  $(\alpha)_D = \frac{100 \alpha}{lc}$

b) Substance : 0,4103 gr	Solution : 10 cm <sup>3</sup> d'eau
Tube de 1 décimètre	C = 4,000 ‰      t = 20°
$\alpha = -2,65^\circ$	$(\alpha)_D^{20} = -66,25^\circ$

2. Corps C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> retiré de l'amidon :

Substance : 0,4247 gr	Solution : 10 cm <sup>3</sup> d'eau
Tube de 1 décimètre	C = 4,136 ‰      t = 20°
$\alpha = -2,74^\circ$	$(\alpha)_D^{20} = -66,24^\circ$

Les trois résultats obtenus concordent.

Le corps C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, par ébullition avec l'acide sulfurique dilué, se transforme lentement en *d-glucose*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Après 4 heures d'ébullition, j'ai éliminé l'acide sulfurique sous forme de BaSO<sub>4</sub>, par addition de BaCO<sub>3</sub> en excès. La solution obtenue ensuite par filtration réduit la liqueur de Fehling; portée pendant

quelques minutes à l'ébullition avec une solution acétique de phénylhydrazine, elle laisse reposer par refroidissement un précipité cristallin, jaune, qui, après recristallisation dans la pyridine étendue d'eau, fond à  $204^{\circ}$ - $204,5^{\circ}$ , c'est-à-dire à la même température que la *glucosazone*; le mélange de ce corps avec la *glucosazone* fond à la même température.

L'hydrolyse du corps  $C_6H_{10}O_5$  en *d*-glucose doit nécessairement amener une interversion du pouvoir rotatoire; je m'en suis assuré, en dissolvant le corps  $C_6H_{10}O_5$  dans une solution très diluée d'acide sulfurique et en mesurant le pouvoir rotatoire de cette dernière après quelques heures d'ébullition, jusqu'à interversion complète; j'ai obtenu les résultats suivants:

$(\alpha)_D^{20^{\circ}}$ initial	:	$- 66,24^{\circ}$
$(\alpha)_D$ après 2 heures d'ébullition	:	$+ 28,5^{\circ}$
$(\alpha)_D$ » 3 » »	:	$+ 48,2^{\circ}$
$(\alpha)_D$ » 5 » »	:	$+ 51,3^{\circ}$
$(\alpha)_D$ » 7 » »	:	$+ 52,4^{\circ}$
$(\alpha)_D$ du <i>d</i> -glucose	:	$+ 52,5^{\circ}$

L'hydrolyse, rapide au début, se ralentit progressivement et n'est complète qu'au bout de 6 heures; le dernier chiffre obtenu correspond au pouvoir rotatoire spécifique du glucose. Le corps  $C_6H_{10}O_5$  se transforme donc intégralement par hydrolyse en *d*-glucose.

Le corps  $C_6H_{10}O_5$ , dissous dans la soude étendue et agité avec du chlorure de benzoyle, se transforme en un produit solide, insoluble dans l'eau. Ce dernier, dissous à chaud dans l'acide acétique, se dépose par refroidissement en cristaux brillants, d'apparence cubique, qui, après quelques recristallisations dans l'acide acétique, fondent à  $199,5^{\circ}$ - $200^{\circ}$ . Ces cristaux correspondent à un *dérivé tribenzoylé*, comme le prouvent les analyses:

1. Substance obtenue à partir de la cellulose: 0,1875 grammes.

$CO_2$ :	0,4682 grammes	$H_2O$ :	0,0786 grammes
C :	68,10 %	H :	4,69 %

2. Substance obtenue à partir de l'amidon : 0,2026 grammes.

CO <sub>2</sub> : 0,5071 grammes	H <sub>2</sub> O : 0,0856 grammes
C : 68,26 %	H : 4,73 %

Ces deux analyses sont concordantes et correspondent à la formule : C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>, c'est-à-dire à un dérivé du corps C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, dans lequel 3 hydrogènes sont remplacés par le radical benzoyle. Le calcul donne pour C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> :

C : 68,33 % et H : 4,67 % .

Le corps C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> possède donc 3 groupes hydroxyles. Il réagit en outre avec le chlorure d'acétyle, en dégageant de l'acide chlorhydrique, et fournit, par évaporation à sec, une masse pâteuse, qui se dépose sous forme de superbes cristaux par cristallisation dans une petite quantité d'alcool chaud. Ce produit est le *dérivé triacétylé* du corps C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, qui fond à 110° ; il peut être obtenu aussi par ébullition avec l'anhydride acétique.

Tandis que le dérivé acétylé se laisse facilement hydrolyser par ébullition avec les acides minéraux dilués, en donnant du glucose, le dérivé benzoylé est très stable ; il n'est attaqué que vers 150° par l'acide chlorhydrique concentré, en donnant d'une part de l'acide benzoïque, de l'autre un produit noir, charbonneux, résultant de la décomposition du glucose.

Toutes les propriétés physiques et chimiques du corps C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> correspondent exactement à celles d'un corps de même formule, mentionné deux ou trois fois seulement dans la littérature et nommé *lévoglucothane*.

C'est Tanret<sup>1</sup> qui découvrit, en 1894, qu'un glucoside, du nom de picéine, hydrolysé par l'eau de baryte à 100°, se transformait en picéol et en un corps C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, qu'il dénomma lévoglucosane, par opposition à la glucosane, que Gélis<sup>2</sup> avait obtenue en 1860, en chauffant le glucose à 170°. Cette glucosane est un anhydride de glucose, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, qui n'a jamais pu être obtenu à l'état cristallisé et ne possède qu'un pouvoir rotatoire droit, faible. La lévoglucosane ne peut pas être considérée comme un stéréo-isomère de la glucosane.

<sup>1</sup> TANRET. B. (3). 11, 949 (1894).

<sup>2</sup> GÉLIS. C. R. 48, 1062 et C. R. 51, 331.



Tanret retira aussi la lévoglucosane de la coniférine et de la salicine; il en fit une étude aussi approfondie que possible avec le peu de substance dont il disposait. Il détermina en particulier le pouvoir rotatoire de la lévoglucosane en solution dans l'eau, l'alcool et l'éther acétique; il lui reconnut aussi la densité de 1,59.

En 1901, E. Vongerichten et Fr. Müller<sup>1</sup> retirèrent la lévoglucosane d'une autre glucoside, l'apiine, et en firent une nouvelle étude; ils réussirent ensuite à préparer ce même corps, en hydrolysant la d-glucosapigénine par la soude diluée<sup>2</sup>.

Enfin Will et Lenze<sup>3</sup> préparèrent le *trinitrate de la lévoglucosane*,  $C_6H_7O_2(ONO_2)_3$ , qui fond à 101°.

Le tableau suivant permet de comparer quelques chiffres se rapportant à la lévoglucosane :

Lévoglucosane obtenue par	Tanret	Vongerichten	à partir de la cellulose ou l'amidon
Point de fusion	178°	177-178°	179,5-180°
Pouvoir rotatoire sp. $(\alpha)_D^{20}$ en solution aqueuse	-66° $C=2,3\%$ -71°,5 $C=50\%$	67,13° $C=10\%$	66.25° $C=4\%$
P. F. Dérivé acétylé	107-108°	110°	110°
P. F. Dérivé benzoylé	194°	199-200°	199,5-200°

Le pouvoir rotatoire en solution aqueuse varie suivant la concentration; il s'élève, à mesure que cette dernière augmente, comme le montre le tableau ci-dessus.

Tandis que l'hydrolyse des glucosides ne fournit que des quantités minimales de lévoglucosane, il est possible de préparer ce corps en grand en partant de la cellulose ou de l'amidon.

<sup>1</sup> B. 39, 244.

<sup>2</sup> C. 1906 (1) 749.

<sup>3</sup> B. 31, 86.

RAPPORTS ENTRE LA LÉVOGLUCOSANE,  
LA CELLULOSE ET L'AMIDON.

*Distillation dans le vide d'autres hydrates de carbone.*

L'obtention en si grande quantité de lévoglucosane à partir de la cellulose et de l'amidon est certainement d'un grand intérêt au point de vue de la constitution de ces deux polysaccharides ; je me suis demandé si le groupement d'atomes qui caractérise la lévoglucosane préexiste dans la molécule de la cellulose et de l'amidon, ou s'il se forme seulement lors de la distillation, et pour résoudre cette question, j'ai distillé dans le vide les produits successifs de l'hydrolyse de l'amidon, soit la dextrine, le maltose et le glucose.

1. *Distillation de la dextrine.*

J'ai employé pour cette distillation la dextrine du commerce, poudre jaune clair, formant avec l'eau une fausse solution. Cette substance se comporte tout différemment de la cellulose et l'amidon ; elle fond, puis se décompose, en se boursoufflant très vivement. Le distillat est composé d'un peu d'eau et d'une masse pâteuse, foncée, qui ne représente qu'une très petite partie de la dextrine primitive. Cette substance ne m'a pas donné de lévoglucosane cristallisée, ni après traitement par l'acétone, ni après purification par le noir animal. Par contre j'ai pu en préparer un dérivé benzoylé pâteux qui, après cristallisation dans l'acide acétique, a fondu à  $199,5-200^{\circ}$  et dont le mélange avec le dérivé benzoylé de la lévoglucosane a fondu à la même température. La dextrine fournit donc des traces de lévoglucosane.

2. *Distillation du maltose.*

Le maltose, distillé dans le vide, se boursoufle comme la dextrine ; mais le distillat pâteux qui se forme est beaucoup plus clair et il ne tarde pas à cristalliser, lorsqu'il est maintenu dans un exsiccateur. Les cristaux ainsi formés sont de la lévoglucosane, comme j'ai pu m'en assurer en déterminant leur point de fusion.

Le maltose donne donc de la lévoglucosane par distillation dans le vide, mais environ 30 fois moins que la cellulose ou l'amidon.

### 3. *Distillation du glucose.*

Le glucose, distillé dans le vide, se boursoufle, comme la dextrine, en donnant, en très petite quantité, un distillat pâteux, brunâtre. J'ai cherché, sans succès, à obtenir la lévoglucosane cristallisée, soit en traitant ce produit par l'acétone, soit en extrayant les impuretés par l'éther et en faisant bouillir avec du noir animal. J'ai pu, par contre, obtenir quelques cristaux du dérivé benzoylé de la lévoglucosane, fondant à 200°.

La lévoglucosane ne se forme donc qu'en très faibles quantités à partir de la dextrine, du maltose et du glucose; le distillat pâteux, que donnent ces trois substances, doit être formé en grande partie du corps nommé glucosane par Gélis. La cellulose et l'amidon se décomposent dans le vide d'une manière qui leur est toute spéciale; aussi peut-on admettre que le groupement d'atomes de la lévoglucosane, ou un groupement de structure très voisine, doit préexister dans la molécule de l'amidon et de la cellulose, tandis qu'il fait défaut à celles de la dextrine, du maltose et du glucose. La lévoglucosane peut prendre naissance à partir de ces trois derniers corps sous l'action de la chaleur, par déshydratation ou isomérisation.

On peut même se demander si la cellulose et l'amidon, par distillation dans le vide, ne se décomposent pas intégralement en lévoglucosane; une partie de ce corps distillerait, l'autre, n'échappant pas à l'action de la chaleur, se décomposerait en charbon et en eau.

Pour résoudre cette question, j'ai distillé la lévoglucosane dans le vide dans les mêmes conditions que la cellulose et l'amidon et j'ai constaté qu'elle se comportait exactement comme ces deux corps. Peu au-dessus de son point de fusion, elle se met à bouillir énergiquement et se décompose peu à peu, en donnant naissance à des vapeurs blanches, un distillat aqueux acide et une masse pâteuse jaunâtre; en se décomposant, elle se boursoufle et laisse dans la cornue un résidu de charbon.

Il resterait à résoudre la question de savoir si les molécules

de cellulose et d'amidon sont constituées exclusivement de groupements d'atomes ayant la structure de la lévoglucosane, ou si elles en contiennent encore d'autres, mais la première hypothèse paraît la plus probable. Cette manière de voir est, du reste, encore confirmée par le fait que la lévoglucosane, sous l'action d'agents chimiques énergiques, donne naissance aux mêmes produits que la cellulose et l'amidon, comme le montrent les exemples suivants :

### 1. *Oxydation de la lévoglucosane par l'acide nitrique.*

A chaud, la lévoglucosane est violemment attaquée par l'acide nitrique, avec dégagement de vapeurs nitreuses. En évaporant la solution à sec, on obtient une masse jaunâtre, constituée par un mélange d'acides. Ces derniers sont transformés en anilides par combinaison avec l'aniline. Si l'on cristallise ces anilides, le premier produit qu'on obtient et le plus abondant est l'*oxanilide* (point de fusion : 245°).

Comme la cellulose et l'amidon, la lévoglucosane, oxydée par l'acide nitrique, donne de l'*acide oxalique*.

### 2. *Distillation sèche de la levoglucosane.*

Distillée à la pression ordinaire, la lévoglucosane se décompose, en donnant naissance à des gaz, à de l'eau, tenant en suspension un goudron insoluble. Le distillat aqueux renferme de l'*acide formique*, de l'*acide acétique* et des traces d'*acétone*; le goudron est formé de substances volatiles, telles que des *dérivés du furfurane*, et d'une huile plus lourde, contenant des *phénols*. Or, ce sont exactement les mêmes produits que l'on obtient par la distillation sèche de la cellulose et de l'amidon, comme je l'ai dit au début de cet exposé.

### 3. *Distillation de la lévoglucosane avec la poudre de zinc.*

J'ai voulu aussi rechercher si la lévoglucosane, distillée avec la poudre de zinc, se comporterait comme la cellulose et l'amidon.

Mélangée à deux fois son poids de poudre de zinc, la lévoglucosane, sous l'action de la chaleur, commence par fondre, puis, vers 200°, elle se décompose et la température monte

d'elle-même rapidement jusque vers  $350^{\circ}$  ; il y a dégagement abondant de gaz combustibles ( $H_2$ ), et il distille une notable quantité d'eau, tenant de l'huile en suspension. La température a été élevée jusqu'à  $400^{\circ}$ .

260 grammes de lévoglucosane, distillés par fractions de 30 gr, m'ont donné 112 gr de distillat, soit :

38,3 % de solution aqueuse et  
5,0 % de goudron.

Les gaz dégagés dans la distillation de la lévoglucosane sont les mêmes que ceux qui proviennent de la cellulose ou de l'amidon. Le distillat aqueux est jaune, acide et identique aussi à celui des deux polysaccharides.

Le goudron a été distillé à la pression ordinaire ; toute l'huile passant au-dessous de  $150^{\circ}$  a été débarrassée des aldéhydes et cétones par traitement au bisulfite de soude et la fraction de  $80^{\circ}$ - $95^{\circ}$  de la partie non combinée a été traitée par l'acide chlorhydrique à  $170^{\circ}$ , comme l'avait été la fraction  $90^{\circ}$ - $100^{\circ}$  de l'huile obtenue par distillation de la cellulose sur la poudre de zinc, dans le but de déceler le 2.5. *diméthylfurfurane*. Je n'ai pas pu, malheureusement, obtenir la cristallisation de l'hydrazone ainsi préparée, mais il me semble fort probable que, si je n'ai pas pu isoler le diméthylfurfurane à cause du peu de substance dont je disposais, la distillation de la lévoglucosane a dû pourtant donner naissance à ce corps.

L'autre partie du goudron, passant au-dessus de  $150^{\circ}$ , a été extraite par la soude diluée, et la solution sodique a été soumise à un courant d'acide carbonique ; elle s'est alors rapidement troublée par la précipitation de *phénols*.

Distillée sur la poudre de zinc, la lévoglucosane, comme la cellulose et l'amidon, donne naissance à des gaz, à un distillat aqueux acide et à un goudron, renfermant des aldéhydes ou cétones, des dérivés du furfurane et des phénols.

La lévoglucosane peut être envisagée comme le produit intermédiaire de la décomposition pyrogénée, soit de la cellulose, soit de l'amidon ; ces deux corps se transforment sous l'action de la chaleur en lévoglucosane, qui est décomposée tout de suite et donne naissance aux produits de la distillation.

J'ai fait plusieurs essais pour obtenir la lévoglucosane, en chauffant l'amidon à la pression ordinaire et en arrêtant le chauffage, lorsque la masse commence à brunir et à se décomposer, mais je n'ai pu obtenir par ce moyen aucune trace de la substance cherchée.

#### CONSTITUTION DE LA LÉVOGLUCOSANE.

Puisque le groupement d'atomes de la lévoglucosane, ou un groupement très voisin, préexiste dans les molécules de cellulose et d'amidon, il devient très important de préciser la constitution de ce corps. Voici les quelques résultats que j'ai obtenus à ce sujet :

1. La lévoglucosane renferme *3 groupements hydroxyles*; elle représente donc un alcool triatomique formant, comme je l'ai dit plus haut, des éthers triacétylés et tribenzoylés.

2. La molécule de lévoglucosane ne renferme *pas de groupement aldéhydrique ou cétonique*; elle ne réduit pas, en effet, la liqueur de Fehling; elle ne forme aucune combinaison, soit avec la phénylhydrazine, soit avec la *p*-nitrophénylhydrazine.

3. La molécule de lévoglucosane a les caractères de celle d'un *corps stable et saturé*. J'ai montré plus haut que l'hydrolyse par les acides minéraux dilués était très lente, durant 6 heures pour être complète. Les ferments solubles, tels que l'émulsine, la maltase, n'ont aucune action sur la lévoglucosane. Celle-ci n'est pas attaquée non plus, ni par le permanganate, ni par le brome en solution aqueuse.

4. La lévoglucosane est un *anhydride interne de glucose*; sa formule développée doit être celle de ce dernier corps, où 2 groupes hydroxyles et le groupement aldéhydrique sont supprimés par soustraction d'une molécule d'eau.

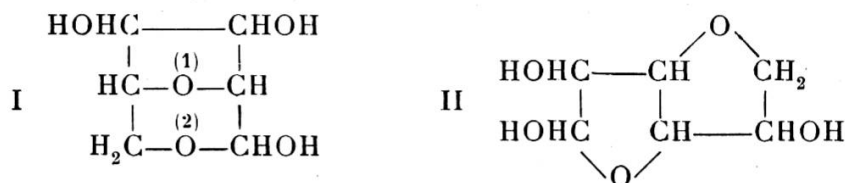
5. Ainsi la lévoglucosane doit renfermer dans sa molécule *2 chaînes fermées*, 2 noyaux cycliques.

La preuve de cette cyclisation me paraît être fournie par le pouvoir rotatoire de la lévoglucosane ( $\alpha_D = -66.25^\circ$ ), de sens contraire à celui du glucose ( $\alpha_D = +52.5^\circ$ ). Il est facile, en effet, de trouver dans la littérature chimique de nombreux



exemples, dans lesquels la déshydratation avec cyclisation entraîne un changement de signe du pouvoir rotatoire, en particulier dans la formation de lactones ou d'anhydrides.

Il est possible de construire un très grand nombre de formules développées, correspondant à un anhydride de glucose, qui rempliraient toutes les conditions nécessaires pour la lévoglucosane; je n'en proposerai pourtant que deux, qui paraissent plausibles :



Ces deux formules sont les seules qu'il soit possible de construire en y introduisant un noyau de furfurane; il me semble que c'est la liaison entre 4 atomes de carbone par un atome d'oxygène qui a le plus de chance d'exister, soit dans la molécule de lévoglucosane, soit dans celle de cellulose et d'amidon. Les dérivés du furfurane sont en effet les seuls composés cycliques, à part les corps carbocycliques, qui se forment par décomposition de ces trois hydrates de carbone.

La formule II a été proposée pour la lévoglucosane par Vongerichten et Müller; je donne, pour ma part, la préférence à la formule I, sans du reste considérer cette manière de voir comme certaine, en me basant sur les faits suivants, qui se rapportent soit à la lévoglucosane, soit à la cellulose et à l'amidon :

1. J'ai déjà parlé, dans l'introduction à ce travail, de l'action de l'acide bromhydrique en solution étherée ou chloroformique sur la cellulose et l'amidon, montrant qu'il se forme ainsi du *bromométhylfurfurol* en quantité notable. J'ai répété sur la lévoglucosane les expériences de Fenton et Gostling sur la cellulose et j'ai constaté que, chauffée à 70° avec une solution chloroformique saturée à 0° d'acide bromhydrique, la lévoglucosane se transforme en un produit noir, charbonneux, tandis que la solution devient rouge foncé, décelant ainsi la présence du bromométhylfurfurol. Je n'ai, malheureusement, pas pu, en isolant ce corps, le purifier suffisamment pour déterminer son point de fusion. Il est pourtant certain que la lévoglucosane se comporte comme la cellulose et l'amidon en présence d'acide bromhy-

drique, en donnant du bromométhylfurfurol; le noyau (2) de la lévoglucosane doit s'ouvrir dans cette réaction.

2. Dans le chapitre consacré à la distillation de la cellulose avec la poudre de zinc, j'ai montré qu'il se formait dans cette opération du 2. 5. diméthylfurfurane. Il est très probable, quoique je n'aie pas pu le démontrer, que ce corps se forme aussi par distillation de la lévoglucosane sur la poudre de zinc.

Le bromométhylfurfurol et le 2. 5. diméthylfurfurane, dont les formules développées ont été données plus haut, sont tous deux des dérivés du furfurane 2. 5., comme le montre la figure I ci-dessous :

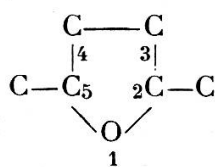


Fig. I.

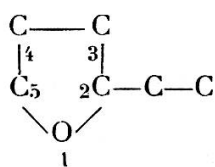


Fig. II.

Si la lévoglucosane possédait la formule II, proposée par Vongerichten, elle donnerait par décomposition des éthylfurfuranes 2, par ouverture d'un de ses noyaux, possédant la structure représentée par la fig. II. Or, il ne se forme aucun corps de ce genre par décomposition ni de la cellulose ou de l'amidon, ni de la lévoglucosane, ce qui justifie la préférence que je donne à la formule I.

#### *Essais en vue d'obtenir des dérivés de la lévoglucosane.*

1. Dans le travail cité plus haut, Vongerichten et Müller disent avoir obtenu, en chauffant la lévoglucosane avec l'eau de baryte, un hydrate fondant à 108° et régénérant la lévoglucosane dans le vide. J'ai fait maints essais infructueux, en vue d'obtenir cet hydrate, en chauffant la lévoglucosane avec l'eau de baryte, soit pendant plusieurs heures à l'ébullition, soit en tube scellé à 150°; après élimination de la baryte par les acides carbonique ou sulfurique et évaporation de la solution à sec, il m'est toujours resté de la lévoglucosane absolument pure. Il eût été d'autant plus intéressant d'obtenir l'hydrate mentionné par Vongerichten et Müller, qu'on aurait pu acquérir par là des notions nouvelles sur la constitution de la lévoglucosane, si l'hydrolyse ne s'était attaquée qu'à un seul de ses noyaux.



2. *Action du pentachlorure de phosphore.* — Il m'a été malheureusement impossible de substituer dans la molécule de lévoglucosane du chlore à des groupements hydroxyles; le chauffage au bain-marie de la lévoglucosane en présence de pentachlorure de phosphore et de trichlorure ajouté comme dissolvant m'a donné, à côté de lévoglucosane non transformée et d'un peu de charbon, un produit blanc, amorphe, soluble dans le chloroforme et le benzène, mais impossible à cristalliser et trop instable pour pouvoir être étudié. L'action du pentachlorure de phosphore doit être complexe et ne pas donner naissance au corps trichloré que je cherchais à obtenir.

3. *Réduction par l'acide iodhydrique et le phosphore.* — Il eût été fort intéressant de réduire les trois groupes hydroxyles de la lévoglucosane, sans altérer les noyaux cycliques, ou en n'en ouvrant qu'un seul, pour obtenir un dérivé du furfure. Je l'ai essayé à plusieurs reprises, en chauffant la lévoglucosane en tube scellé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. A  $100^{\circ}$  la lévoglucosane est à peine attaquée; à  $140^{\circ}$  elle se transforme en une huile brune, insoluble; celle-ci a été extraite par l'éther après décoloration de la solution par un courant d'anhydride sulfureux, puis a été distillée. Elle a passé à une température beaucoup trop élevée pour être un dérivé du furfure; elle renferme de l'iode. La lévoglucosane a donc été entièrement réduite, de façon à donner un mélange de dérivés iodés.

4. *Dissolution dans l'acide sulfurique concentré.* — La lévoglucosane, additionnée d'acide sulfurique concentré, s'y dissout lentement, en formant une solution rougeâtre. Après dissolution complète, j'ai versé la substance dans un excès d'eau et éliminé l'acide par la baryte sous forme de sulfate de baryte. La solution aqueuse, une fois concentrée et additionnée d'alcool, a laissé déposer un corps blanc, amorphe, que je n'ai, malheureusement, pu faire cristalliser dans aucun dissolvant et que je n'ai, par suite, pas étudié plus à fond. Ce produit n'est soluble que dans l'eau.

5. *Action des ferments solubles.* — Comme on le sait, les  $\alpha$ - et  $\beta$ -glucosides synthétiques et naturels sont hydrolysés, les premiers par la maltase, les seconds par l'émulsine; ces mêmes ferments

agissent, d'autre part, sur les produits d'hydrolyse des glucosides en solution très concentrée, en synthétisant lentement ces corps.

J'ai fait de nombreux essais, pour étudier l'action hydrolysante et synthétisante des ferments sur la lévoglucosane. Je me suis servi, pour déceler les réactions, du pouvoir rotatoire des solutions, que je mesurais au moment de l'addition du ferment, puis, un mois plus tard, après exposition à une température de 25° à 40°.

Ni la maltase, ni l'émulsine, mêlées à une solution diluée de lévoglucosane, n'ont eu sur celle-ci d'action hydrolysante.

J'ai préparé en outre des solutions concentrées (40 %) de lévoglucosane additionnées, les unes de maltase et d'amylase, les autres d'émulsine et d'amylase, dans le but d'obtenir, si possible, une polymérisation de la lévoglucosane, mais ces essais sont restés sans résultat ; le pouvoir rotatoire des solutions n'a pas varié, même après un mois d'attente.

Le ferment de la levure de bière est aussi sans action sur la lévoglucosane. Cette inactivité des ferments est une preuve de plus de la stabilité de la molécule de lévoglucosane et des noyaux cycliques qu'elle contient.

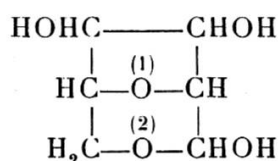
#### CONSTITUTION DE LA CELLULOSE ET DE L'AMIDON.

1. Mes expériences ont prouvé que la cellulose et l'amidon sont des *polymères de la lévoglucosane*, formés par la soudure d'un certain nombre de molécules de ce corps. J'ai montré en effet que la formation de la lévoglucosane à partir de la cellulose ou de l'amidon n'était pas due à l'action de la chaleur et que la structure moléculaire de ce sucre devait préexister dans ces deux corps. D'autres hydrates de carbone, tels que la dextrine, le maltose, le glucose, ne fournissent par distillation dans le vide que des quantités infiniment moindres de lévoglucosane.

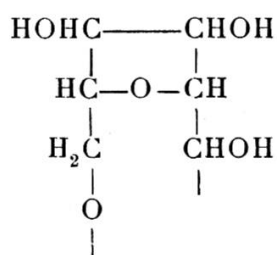
La cellulose et l'amidon semblent se décomposer intégralement en lévoglucosane. En outre, la molécule de ce dernier corps fournit, sous l'influence d'agents chimiques énergiques, les mêmes produits de décomposition que la cellulose et l'amidon ; comme eux elle se transforme par hydrolyse en d-glucose.

2. Les *liaisons entre les molécules de lévoglucosane* ne se font pas par les atomes de carbone, ni par les atomes d'oxygène des groupes hydroxyles ; comme la cellulose et l'amidon, la lévoglucosane est un corps saturé ; comme eux, elle renferme trois groupements hydroxyles. L'action de la chaleur ne romprait pas si facilement des liaisons entre atomes de carbone, si elles existaient, et il paraît nécessaire d'admettre que la réunion des molécules de lévoglucosane a lieu grâce aux atomes d'oxygène oxydiques.

3. Mes essais m'ont amené à adopter pour la lévoglucosane la formule :



qui sans être absolument démontrée, répond à toutes les propriétés de ce corps. Si, comme je l'ai admis, la cellulose et l'amidon résultent de la soudure d'un certain nombre de molécules de lévoglucosane grâce aux atomes d'oxygène oxydiques, un des noyaux doit nécessairement s'ouvrir. Or le noyau (1) se retrouve intact dans les produits de décomposition de la cellulose ou de l'amidon, tels que le bromométhylfurfurol ou le 2.5. diméthylfurfurane ; c'est donc le noyau (2) qui doit s'ouvrir, en créant deux valences libres. Nous arrivons ainsi à la formule :

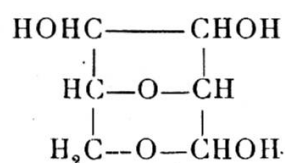


Il est permis de supposer que les molécules de la cellulose et de l'amidon sont constituées par la réunion de semblables éléments. Ceux-ci ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) peuvent se réunir de façon très diverse, pour donner naissance à des corps  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  et s'associer en nombre quelconque. Le nombre des combinaisons serait encore augmenté, si l'on admettait la rupture du noyau (1) qui créerait deux nouvelles valences libres.

On peut construire de la sorte suffisamment de formules, pour représenter, soit les diverses formes de cellulose qui se rencontrent dans la nature, soit les divers amidons. Tous ces corps, encore si imparfaitement connus au point de vue chimique, seraient ainsi des polymères de la lévoglucosane et leurs différences proviendraient de diversités dans la réunion des molécules de ce corps.

Qu'il me soit permis de dire en passant que la formule carbocyclique avec un noyau de 6 atomes de carbone, proposée pour la cellulose par Cross et Bewan<sup>1</sup>, devient de moins en moins probable et est nettement infirmée par la formation de la lévoglucosane. Le peu de corps carbocycliques (phénols) qui se forment dans la décomposition de la cellulose, apparaissent également dans celle de l'amidon, du glucose, de la lévoglucosane, comme je l'ai montré à plusieurs reprises.

Parmi les nombreuses formules qui ont été proposées pour la cellulose, seule celle de Green<sup>2</sup>, identique à celle que j'ai adoptée pour la lévoglucosane, se rapproche de la solution que j'ai admise,



4. Il ressort de toutes mes expériences, comme de toutes les études antérieures, que la cellulose et l'amidon se décomposent d'une manière identique et que leurs constitutions chimiques doivent être très voisines. Ils ont la même formule brute ; leur poids atomique, inconnu pour l'un et l'autre, doit être élevé. La principale différence qui les sépare réside dans le fait que la cellulose oppose à l'hydrolyse une résistance beaucoup plus forte que l'amidon ; mais surtout leur rôle dans le règne végétal est tout différent.

5. La cellulose et l'amidon se transforment tous deux par hydrolyse, avant de donner naissance à des corps cristallisés, tels que le glucose, en des produits intermédiaires mal définis,

<sup>1</sup> *Journal Chem. Soc.* 79, 366 (1901).

<sup>2</sup> *Journal Chem. Soc.* 81, 811 (1906).

comme l'hydrocellulose, la dextrine, etc. On pourrait admettre que ces dernières substances se forment par suite de quelques ruptures de liaisons entre les molécules de lévoglucosane, ou par suite de l'ouverture d'une partie des noyaux (1) restés intacts jusque-là ; l'hydrolyse serait ainsi très progressive, jusqu'au moment où toutes les liaisons oxygénées seraient rompues.

#### REMARQUES.

1. J'ai dit plus haut que la lévoglucosane avait été retirée de plusieurs glucosides ; on peut se demander si les glucosides ne renferment pas, comme la cellulose et l'amidon, dans leur molécule l'élément de la lévoglucosane. Le fait que la plupart des glucosides sont lévogyres viendrait à l'appui de cette idée et, par extension, on pourrait admettre que la cellulose et l'amidon sont des glucosides du glucose.

2. La facilité avec laquelle on obtient la lévoglucosane à partir des corps cellulosiques pourrait devenir utile dans l'industrie pour la préparation du glucose et de l'alcool, par conséquent. Le bois ne semble pas, malheureusement, donner par distillation de la lévoglucosane, mais, en poussant plus loin l'étude du sujet que je n'ai fait qu'effleurer, on arrivera certainement encore à des résultats remarquables, aussi bien au point de vue scientifique qu'industriel.

---