Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

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

Band: 11 (1929)

Artikel: Sur un nouveau procédé de séparation des amino-acides sous forme de leurs éthers acétylés

Autor: Cherbuliez, E. / Plattner, P.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741000

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: 04.07.2025

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

hypothétique. Nous avons eu tardivement connaissance des travaux de Charles Henry et surtout de Vlès, qui prouva que chez l'oursin, la cellule ♂ est chargée (—) la cellule ♀, (+); de la fécondation résulte une neutralisation; il ne s'agit donc pas d'hypothèse mais de faits démontrés. Tout ce que l'on peut dire c'est que le rôle de la charge électrique dans la détermination du sexe n'est pas démontré.

Le premier auteur qui a parlé de cette question est Kuckuck (1905) et non Charles Henry comme l'indique Genevois (1926).

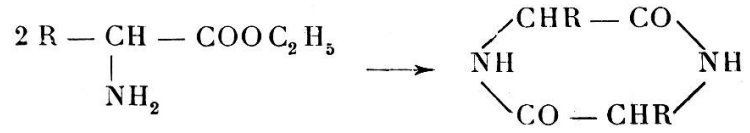
D'autre part, le travail initial de Russo, n'est pas celui de 1909, comme nous l'avions indiqué, mais de 1907. (Metodi adoperati per aumentare artificialamente la produzione dei sesso feminile dei Conigli. Rend. Cont. R. Acad. Linc., 1907, vol. 16).

Séance du 21 février 1929.

E. Cherbuliez et P. Plattner. — *Sur un nouveau procédé de séparation des amino-acides sous forme de leurs éthers acétylés.*

L'étude des produits d'hydrolyse des matières protéiques a montré que l'hydrolyse conduisait essentiellement à la formation d'acides α-aminés. Les méthodes générales de séparation de ces amino-acides les uns des autres, utilisés jusqu'à présent, ont l'inconvénient d'être très laborieuses et de ne permettre une séparation qu'avec de grandes pertes qui, très souvent, atteignent la moitié de la substance mise en œuvre. Ces difficultés sont dues au fait que les amino-acides, généralement très solubles dans l'eau, ne se laissent pas séparer par cristallisation de ce dissolvant. Ils sont, d'autre part, non volatiles et peu solubles dans les dissolvants organiques. On peut tourner cette difficulté, comme l'a fait E. Fischer dans sa méthode devenue classique, en transformant les amino-acides amphotériques en bases par éthérification de la fonction carboxyle. Ces bases sont solubles dans les dissolvants organiques et distillables, mais grâce à la présence d'une fonction amino libre, elles sont susceptibles de subir des réactions de condensation, surtout aux

températures auxquelles il est nécessaire de travailler pour leur fractionnement par distillation:



Pour se mettre à l'abri de cette possibilité de condensation, qui est en grande partie responsable des pertes élevées du procédé de Fischer, nous avons étudié le problème de la transformation des amino-acides en leurs éthers acétylés; ces derniers ne renferment plus de fonction amino libre et sont partant beaucoup plus stables. L'étude des principaux représentants des amino-acides a montré que cette réaction s'effectuait avec d'excellents rendements en deux opérations successives, effectuées assez aisément selon le schéma suivant:

$$R - CH\,NH_2 - COOH \xrightarrow{C_2H_5OH,\ HCl} R - CH(NH_3Cl) - COO\,C_2H_5$$

$$\xrightarrow{(CH_3CO)_2O,\ NaOCO\,CH_3} R - CH(NH\,CO\,CH_3) - COO\,C_2H_5\ .$$

On obtient par ce procédé des éthers acétylés dans lesquels toutes les fonctions carboxyle sont éthérifiées tandis que les fonctions amino primaires et secondaires, les fonctions hydroxyle et sulfhydryle sont acétylées.

Tous les représentants des amino-acides examinés, possédant une seule fonction basique, sont transformés ainsi en des dérivés qui, sans exception, se sont montrés assez stables pour pouvoir être distillés sans aucune décomposition dans le vide, comme le montre le tableau (p. 25) de leurs points d'ébullition.

Les acides diaminés (arginine, lysine, histidine) et la cystine, par contre, n'ont pas donné naissance à des produits distillables. Au point de vue de l'application de ce procédé à l'étude des produits d'hydrolyse des protides, ce n'est pas là un inconvénient considérable, puisqu'on possède déjà un excellent procédé permettant de séparer ce groupe de substances de tous les autres (par précipitation à l'acide phosphotungstique) et que l'on peut encore séparer ces corps les uns des autres par des méthodes appropriées.

Ethers acétylés de	Points d'ébullition
Glycocolle	106° (2mm)
Alanine	96° (1mm) 120° (3mm)
Leucine	100° (1mm) 114° (2mm)
Acide aspartique	124° (2mm)
Acide glutamique	142° (2mm)
Phényl-alanine	156° (2mm)
Tyrosine	184° (2mm)
Proline	110° (2mm)
Oxy-proline	142° (2mm)
Cystéine	150° (3mm)

En étudiant l'application de notre procédé aux produits d'hydrolyse de différentes matières protéiques, nous sommes arrivés à la marche générale suivante des opérations:

1. Hydrolyse par l'acide chlorhydrique ou sulfurique à l'ébullition comme d'habitude; élimination de l'ammoniaque, des bases hexoniques et de la cystine par des procédés connus; concentration de la solution aqueuse acide renfermant tous les autres produits.

2. Ethérification de cette solution par l'alcool chlorhydrique (opération répétée pour en augmenter le rendement).

3. Acétylation du sirop obtenu par concentration de la solution des chlorhydrates des éthers par traitement avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium en excès; élimination de l'excès d'anhydride acétique et de l'acide acétique formé dans le vide au bain-marie; reprise au chloroforme qui sépare tous les produits organiques du chlorure de sodium, formé au cours de l'acétylation, et de l'acétate de sodium en excès; concentration de la solution chloroformée; précipitation par l'éther qui maintient en solution les éthers acétylés et qui précipite les amino-acides qui n'ont pas subi intégralement le cycle des réactions et des résines.

On peut améliorer beaucoup le rendement des opérations en soumettant la partie insoluble dans l'éther à une nouvelle

éthérification par de l'alcool chlorhydrique et une nouvelle acétylation. On retrouve ainsi sous forme d'éthers acétylés la presque totalité de l'azote qui restait après l'élimination de l'ammoniaque, des bases hexoniques et de la cystine, comme l'ont montré des expériences faites avec la sérumalbumine et la fibroïne.

Les produits solubles dans l'éther sont de leur côté distillables sans décomposition; la stabilité des éthers acétylés permet de répéter le fractionnement un très grand nombre de fois, et on pourra ainsi réaliser, avec des pertes beaucoup plus faibles par une série d'opérations d'exécution facile, une séparation assez complète des amino-acides mono-aminés les uns des autres. Comme les points d'ébullition de quelques-uns de ces éthers sont presque identiques (le dérivé de l'oxy-proline, par exemple, présente à peu près le même point d'ébullition que celui de l'acide glutamique), il va de soi que la séparation ne saurait être intégrale. Pour achever la séparation des différentes fractions obtenues, on peut procéder, soit par une saponification partielle en milieu alcalin, qui conduit aux acides aminés acétylés, cristallisant généralement bien, soit par une saponification complète en milieu acide qui permet d'obtenir les aminoacides libres eux-mêmes.

On pourra séparer alors et caractériser ces derniers par des procédés de précipitations fractionnées auxquelles on a toujours été obligé d'avoir recours en dernier lieu jusqu'à présent. L'application de ces procédés sera d'autant plus aisée qu'il s'agira alors de mélanges ne renfermant qu'un très petit nombre de constituants.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université, Genève.

E. Cherbuliez et S. Ariel. — *Sur un nouveau procédé de désagrégation des protides et le problème de la grandeur des molécules des scléroprotéines.*

La constatation que les matières protéiques fournissent par hydrolyse pour ainsi dire uniquement des acides α-aminés pose immédiatement le problème de savoir comment les restes des amino-acides qui prennent naissance par hydrolyse peuvent