

Le nouveau disaccharide est donc le α -1-*glucosyl-2-glucose* (formule V) et son anhydride, la diglucosane, possède la formule II.

L'hydrolyse partielle des dihexosanes semble devoir constituer un procédé très simple d'obtention synthétique de disaccharides. Nous nous réservons de l'appliquer à d'autres représentants du même groupe, et en premier lieu à la dilévoglucosane et au dimère mixte glucosane-lévoglucosane.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

De l'action du chloral sur les glucosanes

par

Amé Pletet et Frank H. Reichel.

(12. V. 23.)

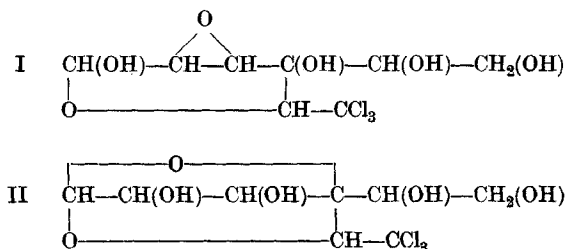
La faculté que possède le glucose de se combiner au chloral a été constatée en 1889 par *Hefter*¹⁾ qui, ayant chauffé un mélange de ces deux corps, obtint deux produits qu'il sépara grâce à leur différence de solubilité dans l'eau froide. Le premier, presque insoluble, formait des aiguilles ou des paillettes fusibles à 230°, le second était en aiguilles et entrainé en fusion à 186°. Tous deux possédaient la même composition, exprimée par la formule $C_8H_{11}O_6Cl_3$; ils avaient donc pris naissance par union d'une molécule de chloral à une de glucose, avec départ d'une molécule d'eau.

L'étude de cette réaction fut reprise en 1892 par *Hanriot* et *Richet*²⁾. Ils trouvèrent que la condensation est beaucoup facilitée par l'adjonction d'acide chlorhydrique fumant; mais le résultat reste le même: formation de deux isomères, fondant l'un à 187°, l'autre à 227°. Ils nommèrent le premier *chloralose* et le second *parachloralose*. Ils en fixèrent les principales propriétés, les regardèrent comme des stéréoisomères, et leur attribuèrent la formule de constitution I.

¹⁾ B. **22**, 1050 (1889).

²⁾ C. R. **116**, 63; **117**, 734 (1893); **120**, 153 (1895); **122**, 1127 (1896); **148**, 487 (1909); Bl. [3] **11**, 37, 258, 303 (1894); **13**, 227 (1894); **15**, 626 (1895).

Les propriétés des deux chloraloses furent confirmées peu après par *Petit et Polonowski*¹⁾, mais ces auteurs en déduisirent une constitution un peu différente (II):



Enfin *Meunier*²⁾, s'occupant à son tour des produits de condensation du chloral avec le glucose, remplaça dans leur préparation l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique concentré. Il obtint de cette manière trois corps au lieu de deux, soit:

- le *chloralose* (point de fusion 185—187°),
- un *dichloralglucose*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{OC}_2\text{Cl}_3)_2$, fusible à 225°,
- une *chloralglucosane*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 \cdot \text{OC}_2\text{Cl}_3$, fusible aussi à 225°.

L'existence de ce dernier composé nous a engagés à étudier l'action du chloral sur la glucosane et sur la lévoglucosane. En opérant la condensation à froid en présence d'acide sulfurique, nous avons obtenu les deux mêmes chloraloses que nos prédécesseurs, mais, chose curieuse, la glucosane ne nous a fourni que du parachloralose, et la lévoglucosane que du chloralose. De plus, au lieu de la chloralglucosane et du dichloralglucose, nous avons vu se former deux autres composés, que nous avons appelés *iso-dichloralglucoses*.

Ce nouveau mode de formation des chloraloses rend extrêmement improbables l'une et l'autre des deux formules de constitution qui leur ont été attribuées. On trouvera plus loin celles que nous proposons à leur place.

Action du chloral sur la glucosane.

On broie dans un mortier 5 gr. de glucosane et 9 gr. de chloral (anhydre), puis on ajoute 15 gr. d'acide sulfurique concentré et on continue à triturer jusqu'à ce que l'on obtienne une masse bien homogène et que l'odeur du chloral ait disparu. On coule alors dans 150 cm³

¹⁾ Bl. [3] 11, 125 (1894).

²⁾ Bl. [3] 15, 631 (1896).

d'eau froide. Il se précipite une petite quantité d'une substance résineuse, qui se transforme lentement en une poudre grisâtre; c'est un mélange des deux iso-dichloralglucoses dont il sera question plus loin. On filtre, on neutralise la solution acide par addition de carbonate de chaux, puis on la concentre, soit au bain-marie, soit à froid dans le vide. Dans les deux cas il se dépose lentement des cristaux peu solubles, dont le point de fusion est situé à 227°. Ce corps est identique en tous points au *parachloralose*, ainsi qu'il résulte de la comparaison que nous en avons faite avec un produit préparé à l'aide du glucose selon les indications de *Hanriot et Richet*.

0,1608 gr. subst. ont donné 0,1830 gr. CO ₂ et 0,0535 gr. H ₂ O		
Calculé pour C ₈ H ₁₁ O ₆ Cl ₃	C 31,02	H 3,58%
Trouvé	„ 31,04	„ 3,69%

A côté du *parachloralose* nous n'avons trouvé aucune trace de *chloralose*.

Action du chloral sur la lévoglucosane.

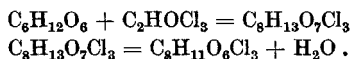
La lévoglucosane se comporte vis-à-vis du chloral comme la glucosane. Nous avons procédé exactement de la même manière. Ici aussi, il se forme des produits insolubles dans l'eau (iso-dichloralglucoses) que l'on éloigne par filtration; la solution, neutralisée par le carbonate de chaux, abandonne par concentration des aiguilles qui possèdent toutes les propriétés du *chloralose*: point de fusion 187°, solubilité dans l'eau beaucoup plus grande que celle du *parachloralose*, stabilité plus faible vis-à-vis des alcalis, etc.

0,0799 gr. subst. ont donné 0,0899 gr. CO ₂ et 0,0262 gr. H ₂ O		
Calculé pour C ₈ H ₁₁ O ₆ Cl ₃	C 31,02	H 3,58%
Trouvé	„ 30,66	„ 3,64%

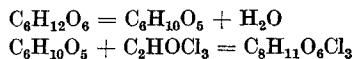
Nous avons constaté l'absence complète du *parachloralose* dans le produit de la réaction.

Constitution des chloraloses.

Tous les auteurs qui se sont occupés avant nous des chloraloses les ont préparés en faisant agir le chloral sur le glucose et ont admis que ces deux corps forment d'abord un produit d'addition, qui perd ensuite une molécule d'eau:



Cette interprétation ne peut plus se soutenir du moment qu'il est constaté que les deux mêmes chloraloses prennent naissance directement par addition du chloral aux deux anhydrides du glucose, la glucosane et la lévoglucosane. Il faut donc intervertir les deux équations ci-dessus et représenter comme suit la formation des chloraloses à partir du glucose:



Lorsqu'on mélange le glucose avec de l'hydrate de chloral et de l'acide chlorhydrique ou sulfurique concentré, l'action déshydratante de l'acide intervient en premier lieu, selon nous, pour enlever une molécule d'eau, non seulement à l'hydrate de chloral, mais aussi au glucose. On doit admettre qu'il se forme en même temps les deux glucosanes, ce qui laisse supposer qu'en solution sulfurique ou chlorhydrique, comme en solution aqueuse, un état d'équilibre s'établit rapidement entre les deux formes stéréochimiques α et β du glucose. L' α -glucosane s'unit alors au chloral pour former le parachloralose, et la lévoglucosane pour donner le chloralose.

Cette action déshydratante que les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés exercent, même à froid, sur le glucose, ne repose du reste pas sur une simple hypothèse. *Musculus et Meyer*¹⁾, ainsi que *Grimaux et Lefèvre*²⁾ ont trouvé, il y a bien des années déjà, que lorsqu'on dissout le glucose dans l'un de ces deux acides et que l'on ajoute immédiatement de l'alcool, il se précipite un corps amorphe; celui-ci n'est point, il est vrai, une hexosane $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, mais son polymère $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3$. Il y a donc, sous l'influence de l'acide, d'abord déshydratation du glucose, puis polymérisation du produit. Lorsque la même opération se fait en présence de chloral, il est légitime d'admettre que l'action de celui-ci s'exerce dès la première phase du phénomène, c'est-à-dire avant que la polymérisation ait eu le temps de s'effectuer.

Nous considérons donc les deux chloraloses comme de simples produits d'addition du chloral aux deux glucosanes. Les formules indiquées plus haut n'étant pas conciliables avec cette manière de voir, il s'agit d'en trouver d'autres qui satisfassent mieux à toutes les conditions requises. Dans l'établissement de ces nouvelles formules, il faudra prendre en considération les quatre points suivants, dont les trois premiers ont du reste été déjà mis en lumière par *Hanriot*:

¹⁾ Bl. [2] 35, 368 (1881).

²⁾ C. R. 103, 146 (1886).

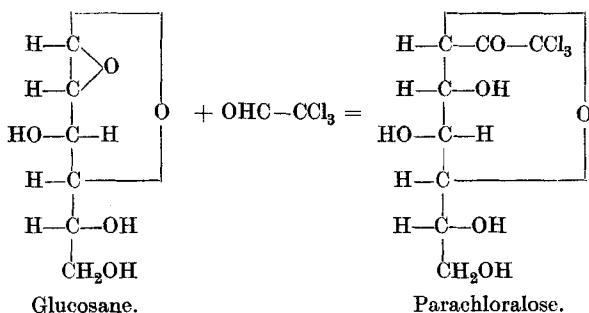
1° La grande stabilité des chloraloses vis-à-vis des acides montre que les restes des deux constituants, glucose et chloral, sont liés par l'intermédiaire d'atomes de carbone et non d'oxygène. Cela est du reste corroboré par le fait que les chloraloses possèdent encore quatre hydroxyles alcooliques (tétrabenzoyates de *Hanriot*).

2° Les deux chloraloses, soumis à l'oxydation, laissent dégager de l'anhydride carbonique et fournissent deux acides en C₇, monobasiques et contenant encore le groupement du chloral. Or ce ne peut être que le carbone 6 de la chaîne glucosique qui soit éliminé à l'état de CO₂, et l'atome 5 qui soit transformé en un carboxyle. La réaction avec le chloral n'intéresse donc que la partie de la molécule du glucose où se trouvent les atomes de carbone 1 à 4.

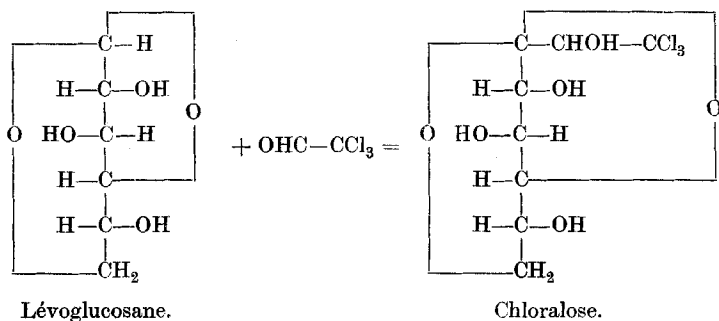
3° Les chloraloses ne réduisent pas la liqueur de *Fehling*; le carbone 1 du glucose participe donc à la condensation.

4° Le chloralose s'obtient à partir de la lévoglucosane et constitue donc un dérivé β du glucose; le parachloralose provient de la glucosane et représente de ce fait un dérivé α. Il ne s'ensuit cependant pas que les deux corps soient des stéréo-isomères; leurs propriétés chimiques semblent trop différentes pour cela et on n'a jamais observé leur transformation l'un dans l'autre. Il paraît plus logique d'admettre qu'ils diffèrent, non seulement par leur configuration, mais aussi par leur constitution, ainsi que c'est le cas pour les deux anhydroglucoses dont ils dérivent.

On sait que la glucosane donne très aisément des produits d'addition, et cela par suite de la facile rupture du noyau d'oxyde d'éthylène qu'elle contient. Il nous semble infiniment probable que c'est une réaction de ce genre qui a lieu en présence du chloral, et que le parachloralose prend naissance selon l'équation suivante:



La lévoglucosane possède en revanche un noyau d'oxyde d'hexaméthylène qui est beaucoup plus stable. Il est difficile d'admettre qu'il soit rompu sous l'influence du chloral. Celui-ci doit donc, dans ce cas, se fixer à la molécule glucosique comme l'avaient supposé les premiers observateurs, c'est-à-dire par aldolisation. Il nous paraît vraisemblable qu'il se fixe, ici aussi, au carbone 1.



Ces formules des deux chloraloses nous semblent être les seules qui satisfassent à toutes les conditions énumérées plus haut.

Iso-dichloralglucoses.

La substance insoluble que l'on obtient lorsqu'on verse dans l'eau le produit brut de la réaction du chloral sur la glucosane ou la lévoglucosane, est formée d'un mélange de deux dichloralglucoses, dont aucun n'est identique à celui de *Meunier*. Nous les désignons provisoirement sous les noms de *iso-dichloralglucoses A et B*. On peut les séparer en dissolvant leur mélange dans l'alcool bouillant et en laissant la solution se refroidir. L'isomère A se dépose sous la forme de belles lamelles de forme hexagonale; les eaux-mères, évaporées à siccité, laissent un résidu amorphe qui constitue l'isomère B.

L'iso-dichloralglucose A fond à 268°. Il est très peu soluble dans l'alcool froid (0,041 gr. dans 100 gr. d'alcool absolu à la température de 25°) et dans l'acide acétique glacial (0,053 gr. dans 100 gr.), un peu plus soluble dans l'éther (0,120 gr. dans 100 gr.), et insoluble dans l'eau.

0,1853 gr. subst. ont donné 0,1854 gr. CO₂ et 0,0396 gr. H₂O

0,1166 gr. subst. ont donné 0,2268 gr. AgCl

Calculé pour C ₁₀ H ₁₀ O ₆ Cl ₂	C 27,35	H 2,30	Cl 48,48%
Trouvé	„ 27,29	„ 2,37	„ 48,12%

Chauffé pendant quatre heures avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude, l'iso-dichloralglucose A fournit un *dérivé mono-acétylé*. Cristallisé dans l'alcool, celui-ci fond à 198°.

0,0980 gr. subst. ont donné 0,1083 gr. CO₂ et 0,0222 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₂ H ₁₂ O ₇ Cl ₆	C 29,95	H 2,52%
Trouvé	„ 30,12	„ 2,53%

L'iso-dichloralglucose B forme, après lavage à l'eau chaude et dessiccation dans le vide, une poudre amorphe, fusible à 85°. Il est très soluble dans tous les dissolvants organiques usuels, mais se dépose toujours, lorsque l'on concentre les solutions, à l'état d'une huile qui se solidifie lentement, mais en conservant l'état amorphe.

0,1716 gr. subst. ont donné 0,1728 gr. CO₂ et 0,0370 gr. H₂O

0,1566 gr. subst. ont donné 0,3074 gr. AgCl

Calculé pour C ₁₀ H ₁₀ O ₆ Cl ₆	C 27,35	H 2,30	Cl 48,48%
Trouvé	„ 27,45	„ 2,38	„ 48,56%

Les deux iso-dichloralglucoses ne réduisent pas la liqueur de *Fehling*, même après une ébullition prolongée. Contrairement aux dérivés monochloralés ils ne sont oxydés ni par le permanganate de potasse, ni par l'acide nitrique bouillant.

Ces quelques données sont insuffisantes pour que l'on puisse dès maintenant se faire une idée de leur constitution.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur la lignine et ses relations avec la houille

par

Amé Pietet et Madeleine Gaulis.

(12. V. 23.)

Franz Fischer et Hans Schrader ont émis récemment¹⁾ une hypothèse fort intéressante sur l'origine de la houille; ils prétendent que, contrairement à ce que l'on croyait jusqu'ici, cette origine ne doit point être cherchée dans la cellulose des végétaux de l'époque carbonifère, mais

¹⁾ Brennstoff-Chemie 2, 37 (1921); 3, 65, 341 (1922).