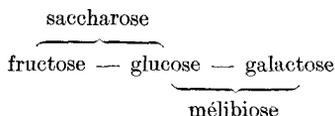


Synthèse du raffinose

par Hans Vogel et Amé Pictet.

(20. VIII. 28.)

Des cinq ou six trisaccharides dont on a reconnu l'existence dans le règne végétal, le raffinose est celui qui a été le mieux étudié. Sa constitution chimique est aujourd'hui connue dans ses grands traits; on sait que son hydrolyse complète fournit trois monoses différents: glucose, fructose et galactose, et qu'une hydrolyse ménagée (par l'émulsine) le dédouble en saccharose et en galactose, ou (par les acides faibles ou la levure haute) en mélibiose et en fructose. Sa structure peut donc être exprimée par le schéma suivant:



Le raffinose peut ainsi être considéré à la fois comme un galactosyl-saccharose et comme un fructosyl-méli biose. Sa synthèse pouvait dès lors être tentée par deux voies différentes, c'est-à-dire par condensation du galactose avec le saccharose, et par condensation du fructose (γ) avec le méli biose. Pour des raisons faciles à deviner, nous avons choisi tout d'abord le premier de ces procédés. Il nous a fourni, quoique avec un rendement très faible, un trisaccharide qui s'est montré identique en tout point au raffinose. Nous avons opéré comme suit:

Un mélange de 7 gr. de saccharose et de 3,5 gr. de galactose, tous deux soigneusement desséchés et finement pulvérisés, a été chauffé à 160—165° sous une pression de 13—15 mm. de mercure. La substance entre en fusion et il se dégage de la vapeur d'eau. Après avoir maintenu la même température pendant une heure et quart, nous avons laissé la masse se refroidir et se ressolidifier dans le vide, puis nous l'avons pulvérisée et dissoute dans l'eau. Comme la solution était légèrement jaune, nous l'avons décolorée par le charbon animal, puis concentrée à basse température dans le vide jusqu'à consistance d'un sirop épais.

Afin de retirer de ce sirop le raffinose qu'il pouvait éventuellement contenir, nous avons utilisé la propriété que possède ce trisaccharide d'être beaucoup plus soluble dans l'alcool méthylique que les autres sucres en général et que le saccharose en particulier. Nous avons soumis le sirop à des extractions répétées par le méthanol, en employant chaque fois une quantité moindre de dissolvant. Après plusieurs traitements de ce genre nous avons évaporé la dernière solution dans le vide. Elle a laissé un résidu solide que nous avons redissous dans peu d'eau.

Les solutions aqueuses obtenues ainsi dans toute une série d'opérations ont été conservées dans un dessiccateur à chlorure de calcium. Elles ont toutes déposé, au bout d'un temps variable (1 à 3 semaines) une petite quantité de très belles aiguilles, prismatiques et aciculaires. Nous avons lavé celles-ci à l'alcool absolu et les avons séchées dans le vide. 150 gr. du mélange de saccharose et de galactose nous ont donné, après bien des opérations, 1,8 gr. de ces aiguilles, ce qui représente un rendement un peu supérieur à 1%.

Ces aiguilles fondent à 80—81° (point de fusion du raffinose naturel à l'état d'hydrate 80°, du mélange des deux corps 81°); elles se décomposent dès 115° en perdant leur eau de cristallisation. Elles sont facilement solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool méthylique et insolubles dans l'alcool éthylique, l'éther, le chloroforme, le benzène et l'éther de pétrole. Leur solution aqueuse ne possède pas de saveur sucrée.

Analyse: 0,1913 gr. subst. ont donné 0,2539 gr. CO₂ et 0,1247 gr. H₂O

Calculé pour C₁₈H₃₂O₁₆, 5H₂O C 36,34 H 7,12%

Trouvé „ 36,20 „ 7,29%

Cryoscopie: 0,4333 gr. subst. — 21,382 gr. eau — abaissement 0,06°

Poids moléculaire calculé pour C₁₈H₄₂O₂₁ 594

trouvé 625

Pouvoir rotatoire dans l'eau:

$c = 0,9720$ $l = 2$ $t = 20^{\circ}$ $\alpha = + 2,04^{\circ}$ $[\alpha]_D = + 104,9^{\circ}$

Pas de mutarotation; après 5 heures „ = + 104,9°

(Le pouvoir rotatoire du raffinose dans l'eau est selon Tollens¹⁾ „ = + 104,9°

Notre sucre ne réduit ni le permanganate à froid, ni la liqueur de Fehling à l'ébullition; il ne donne pas d'osazone. Chauffé 3 heures au bain-marie avec de l'acide acétique à 10% il est hydrolysé; la solution fournit ensuite avec la phénylhydrazine deux osazones: la première insoluble dans l'eau chaude et fusible à 206° (glucosazone 206°, mélange 206°), la seconde soluble dans l'eau chaude et fusible à 176°. C'est là, selon Scheibler et Mittelmeier²⁾, le point de fusion de la mélibiosazone. L'hydrolyse de notre sucre donne donc naissance à un mélange de fructose et de mélibiose, c'est-à-dire à deux sucres différents de ceux dont nous sommes partis.

En chauffant notre sucre avec une partie d'acétate de sodium fondu et six parties d'anhydride acétique, nous avons obtenu, après addition d'eau glacée et cristallisation dans l'alcool, un *acétate* en paillettes fusibles à 98—100°, de saveur faiblement amère, facilement solubles dans tous les dissolvants sauf l'eau et l'éther, et ne réduisant pas la liqueur de Fehling.

¹⁾ A. 232, 176 (1886).

²⁾ B. 23, 1438 (1890).

Analyse: 0,1436 subst. ont donné 0,2602 gr. CO₂ et 0,0720 gr. H₂O

Calculé pour C₁₈H₂₁O₁₆(C₂H₃O)₁₁ C 49,67 H 5,63%

Trouvé „ 49,42 „ 5,61%

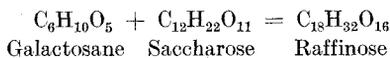
Pouvoir rotatoire dans l'alcool:

$c = 0,882$ $l = 2$ $t = 20^{\circ}$ $\alpha = + 1,62^{\circ}$ $[\alpha]_D = + 91,9^{\circ}$

D'après *Scheibler*¹⁾, l'acétate de raffinose fond à 99—100° et possède un pouvoir rotatoire de + 92,3° dans l'alcool.

De toutes ces données nous croyons pouvoir conclure à l'identité de notre sucre avec le raffinose.

Quant au mécanisme de cette synthèse, nous avons pensé qu'il est semblable à celui des synthèses du maltose et du lactose, et qu'on doit l'expliquer de la même façon. Lorsqu'on chauffe à 160° un mélange de saccharose et de galactose, le premier de ces sucres reste inaltéré, tandis que le second, ainsi que l'ont montré l'un de nous et *H. Vernet*²⁾, est converti en galactosane. Celle-ci, en qualité d'anhydride α possède des propriétés additives et fixe une molécule de saccharose; de sorte que la formation du raffinose a lieu en deux phases successives, exprimées par les équations suivantes:



Pour nous assurer de la chose, nous avons préparé l' α -galactosane en chauffant le galactose à 130° pendant 15 heures sous une pression de 10—12 mm., selon le procédé de *Pictet* et *Vernet*. Nous en avons mélangé 5 gr. à 10 gr. de saccharose, et nous avons chauffé le tout à 160° sous une pression de 13—15 mm. Aucun dégagement d'eau ne s'est fait remarquer. Le produit a été traité exactement comme il a été dit plus haut et nous a donné, même avec un rendement un peu supérieur (1,6%), des aiguilles prismatiques, dont l'identité avec celles de la première opération a été prouvée par leur point de fusion, situé à 80—81° et par celui du mélange des deux corps (81°).

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

¹⁾ B. 19, 2868 (1886).

²⁾ Helv. 5, 444 (1922).