

Synthèse du gentiobiose

par Alfred Georg et Amé Pietet.

(30. III. 26.)

En préparant l'isomaltose selon le procédé de *E. Fischer*¹⁾ par l'action de l'acide chlorhydrique sur le glucose, nous avons constaté la formation simultanée d'une petite quantité d'un autre disaccharide, et nous avons pu identifier ce produit accessoire avec le *gentiobiose*. Ainsi se trouve réalisée la première synthèse de ce sucre *par voie purement chimique*²⁾.

La séparation de l'isomaltose et du gentiobiose a pu être effectuée à l'aide de leurs acétates. En chauffant à l'ébullition, pendant trois quarts d'heure, 1 p. du mélange des deux sucres avec 1 p. d'acétate de soude fondu et 10 p. d'anhydride acétique, en chassant l'acide acétique formé et l'excès d'anhydride par distillation dans le vide, en dissolvant le résidu dans l'alcool et en versant la solution dans de l'eau glacée, on obtient des grumeaux de couleur grisâtre, que l'on sèche dans le vide sur de la potasse. Rendement 80—85% de la quantité théorique. On traite ensuite ce produit par l'éther; une partie reste insoluble; c'est l'acétate d'une dextrine (glucosine de *Wohl*). L'addition d'un peu d'éther de pétrole à la solution précipite quelques impuretés colorées; le liquide filtré, qui est jaune pâle ou incolore, abandonne enfin par évaporation un résidu huileux.

En soumettant ce résidu à une série de dissolutions fractionnées dans l'alcool bouillant, nous sommes parvenus à en retirer deux composés solides différents:

Le premier, de beaucoup le plus abondant, est un acétate de l'isomaltose, amorphe et fusible à 72—77°, sur lequel nous reviendrons dans un prochain article.

Le second, qui est plus soluble dans l'alcool, cristallise en fines aiguilles incolores, souvent réunies en rosettes. Il fond à 195°. C'est là le point de fusion du β -octacétyl-gentiobiose³⁾. L'identité des deux corps est ainsi rendue extrêmement probable. La quantité de ce dérivé représente le 3,6% du mélange brut des acétates.

En saponifiant cet acétate par la baryte, nous avons obtenu un sucre réducteur, fort différent de l'isomaltose, et doué d'un très faible pouvoir rotatoire. La petite quantité de ce corps dont nous disposions nous a provisoirement empêchés d'en faire une étude approfondie. Nous avons dû nous borner pour le moment à le caractériser par son osazone.

¹⁾ B. 23, 3687 (1890).

²⁾ On sait que *Bourquelot*, *Hérissey*, et *Coirre* ont obtenu le gentiobiose en faisant agir un ferment, l'émulsine, sur le glucose. — C. r. 157, 732 (1913).

³⁾ *Zemplén*, B. 48, 233 (1915).

En chauffant pendant trois quarts d'heure dans l'eau bouillante 1 p. de notre sucre, dissoute dans 50 p. d'eau, avec 5 p. de chlorhydrate de phénylhydrazine et autant d'acétate de soude, nous avons obtenu une solution parfaitement limpide, qui en se refroidissant a abandonné un volumineux précipité cristallin. Celui-ci, recristallisé trois fois dans l'eau chaude, s'est converti en un amas de petites aiguilles jaunes, réunies en sphérules. Ces aiguilles, séchées dans le vide sur l'acide sulfurique, ont présenté un point de fusion de 163—164°.

Zemplén (l. c.) indique 160—170° pour le point de fusion de la gentiobiosazone, *Haworth* et *Wylam*¹⁾ 162—167°. Etant en possession d'un échantillon de gentiobiose, qui nous avait été fourni autrefois par *Bourquelot*, nous en avons préparé l'osazone. Son point de fusion s'est trouvé situé à 164°. Après l'avoir mélangé à notre osazone, nous n'avons pas constaté d'abaissement du point de fusion (observé 164°). Il n'y a donc aucun doute sur l'identité des deux corps.

De l'ensemble de ces faits, il résulte que la condensation de 2 mol. de glucose en une seule, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, ne fournit pas seulement de l'isomaltose, mais aussi une petite quantité de son isomère, le gentiobiose.

Nous avons lieu de croire que la proportion de ce dernier disaccharide serait plus forte si l'on remplaçait, dans cette opération, l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique à 33%. Cela nous paraît ressortir des propriétés du soi-disant isomaltose obtenu de cette manière par *Ost*²⁾. Nous nous réservons d'examiner ce point.

Les observations qui précèdent ont été communiquées à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève dans sa séance du 19 novembre 1925³⁾, et à l'Académie des Sciences de Paris dans sa séance du 21 décembre 1925⁴⁾. Depuis lors, *B. Helferich*, *K. Bäuerlein* et *F. Wiegand* ont publié dans les *Liebig's Annalen der Chemie* du 4 février 1926 (mémoire reçu par la rédaction le 27 novembre 1925⁵⁾), une autre synthèse du gentiobiose. Ils ont obtenu ce disaccharide par condensation du fluorure de glucosyle avec l'acétobromoglucose et ils l'ont caractérisé, comme nous, par les propriétés de son octacétate et de son osazone. Cette synthèse, moins directe, mais beaucoup plus savante que la nôtre, lui est toutefois, ainsi que le montrent les dates ci-dessus, un peu postérieure.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

1) Soc. **123**, 3120 (1923).

2) Ch. Z. **20**, 761 (1896).

3) Arch. Gen. [5] **7**, suppl. 145 (1925).

4) C. r. **181**, 1035 (1925).

5) A. **447**, 27 (1926).