

L'Action du Tétracétate de Plomb sur l' α -D-Galactopyranosyl-2-D-glucose, Préparé à Partir de l'Umbelliférose

ALF WICKSTRØM

Universitetets farmasøytiske institutt, Blindern-Oslo, Norvège

The reaction between lead tetra-acetate and 2- α -D-galactopyranosyl-D-glucose has been studied. The disaccharide was prepared from umbelliferose and the presence of a (1 \rightarrow 2)-linkage in this trisaccharide was confirmed. The cyclic hemiacetal form of the reducing disaccharide examined is not so easily opened during the oxidation with lead tetra-acetate as in the case of 2-O-methyl-D-glucose, reported in the literature.

Par hydrolyse partielle de l'umbelliférose (α -D-galactopyranosyl-2'- α -D-glucopyranosyl- β -D-fructofuranoside) nous obtenons un disaccharide réducteur, l' α -D-galactopyranosyl-2-D-glucose. Ce disaccharide, possédant la liaison (1 \rightarrow 2) assez rare, a été soumis à l'oxydation au moyen du tétra-acétate de plomb (T.A.Pb.).

Selon Perlin et coll.^{2,3} le T.A.Pb. est un réactif généralement utile dans l'étude de la structure des disaccharides réducteurs. Dans des conditions bien définies le résultat de l'action du T.A.Pb. sur les disaccharides réducteurs dépend de la position du pont osidique.

Le comportement des disaccharides (1 \rightarrow 2) vis-à-vis de cet oxydant a été établi par analogie avec l'oxydation des O-méthyl-2-aldooses^{2,3} et ensuite confirmé par l'étude de l' α -D-mannopyranosyl-2-D-mannose⁴. En présence de catalyseur (acétate de potassium) le T.A.Pb. paraît oxyder les sucres, O-substitués sur C₂, sous leur forme linéaire en libérant une molécule de formaldéhyde. En absence de catalyseur et à la température du laboratoire ces sucres sont pratiquement résistants vis-à-vis du T.A.Pb. pendant les premières 30 minutes de contact. Cette résistance, ainsi que la libération d'une molécule de formaldéhyde pendant la réaction catalysée, distingueraient les disaccharides (1 \rightarrow 2) de tous les autres disaccharides réducteurs^{2,3}.

Les résultats de l'oxydation non catalysée de l' α -D-galactopyranosyl-2-D-glucose se trouvent dans le Tableau 1. Ils sont conformes à ceux de Perlin et coll.

Tableau 1. Oxydations au moyen du tétra-acétate de plomb (T.A.Pb.) en absence de catalyseur.

Durée de contact à 18° (minutes)		15	30	45
Molécules ^{a)} de T.A.Pb. réduites	I b)	0,20	0,24	0,49
	II c)	0,80	1,23	1,55

a) par molécule de substance mise en oeuvre.

b) α -D-galactopyranosyl-2-D-glucose

c) β -D-galactopyranosyl-4-D-glucose (lactose)

Dans le Tableau 2 sont exposés les résultats de l'oxydation catalysée de la même substance. Ils ne sont pas tout à fait conformes aux faits rapportés par Perlin et coll., notre substance ne libérant que 0,55 molécules de formaldéhyde et après 5 heures seulement. Les quantités de T.A.Pb. réduite et d'anhydride carbonique dégagée correspondent bien à la quantité de formaldéhyde retrouvée après l'oxydation. Tout se passe donc comme si la partie réductrice du disaccharide étudié est stabilisée sous forme cyclique et comme si la réaction se passe par deux étapes (v. schéma I), la première étant la plus rapide.

La comparaison du Tableau 2 avec le schéma I fait ressortir l'influence des réactions secondaires, déjà signalées par Perlin et coll. Ces réactions sont probablement dues à l'hydrogène du carbone 2 activé par la formation d'une fonction carbonyle sur le carbone 3. Ils impliquent une consommation supplémentaire de l'oxydant. A une température légèrement plus haute (32° au lieu de 27°) les réactions secondaires sont plus importantes, la quantité de formaldéhyde libérée ne changeant guère.

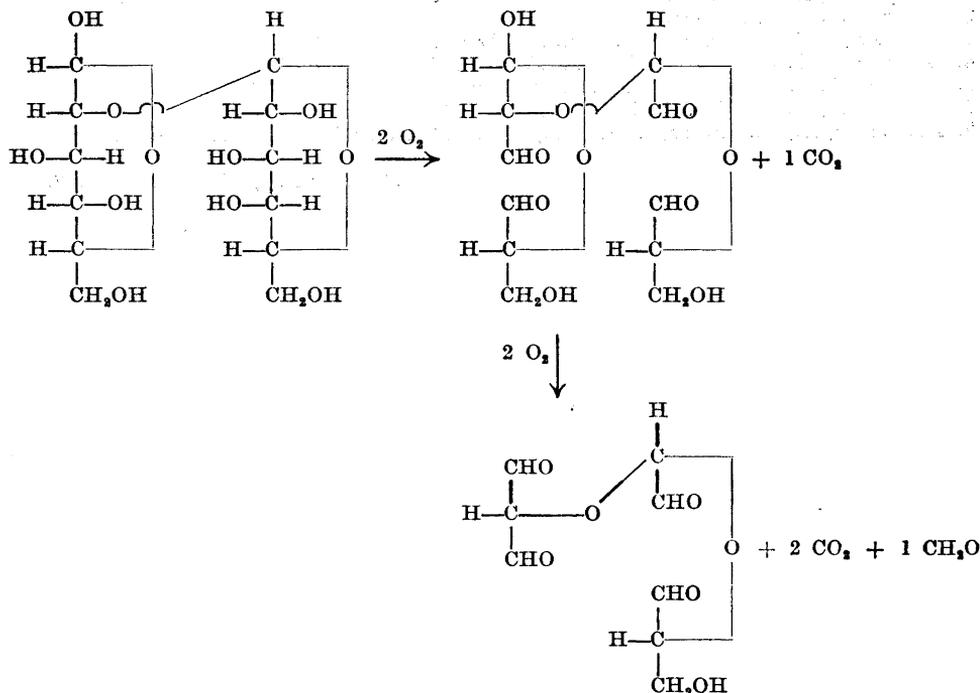
Le mémoire présent donne un exemple d'un disaccharide (1 → 2) qui, soumis à l'oxydation au moyen du T.A.Pb., se comporte d'une façon légèrement différente du seul disaccharide (1 → 2) étudié jusqu'ici. La libération

Tableau 2. Oxydation de l' α -D-galactopyranosyl-2-D-glucose au moyen du tétra-acétate de plomb (T.A.Pb.) dans l'acide acétique en présence d'acétate de potassium.

Durée de contact à 27° (heures)	0,5	1	2	3	4	5
Molécules ^{a)} de T.A.Pb. réduites	3,70	4,28	5,17	5,85	6,70	7,23
Molécules ^{a)} de CO ₂ dégagées dans l'appareil de Warburg	0,70	1,12	1,46	1,84	2,05	2,30
Molécules ^{a)} de formaldéhyde libérées	0,22					0,55
Molécules ^{a)} de formaldéhyde libérées des substances témoins suivantes:						
Erythritol	1,90					
Mannitol	1,93					
Lactose	0					0,05

a) pour une molécule de substance mise en oeuvre.

Schéma I. Oxydation de l'*α*-D-galactopyranosyl-2-D-glucose au moyen du tétra-acétate de plomb (T.A.Pb.)



partiellement empêchée du formaldéhyde ne semble pas nuire à l'utilité du T.A.Pb. dans l'étude de la structure des disaccharides réducteurs. L'ensemble de nos résultats confirme donc la présence d'une liaison (1 → 2) dans l'umbelliférose.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. *Préparation de l'α-D-galactopyranosyl-2-D-glucose.* L'umbelliférose (0,8 g) dissous dans l'acide sulfurique 0,01 N (70 ml) fut chauffé à reflux (100°) jusqu'à libération complète du fructose terminal (2 à 3 h, contrôlée par chromatographie sur papier). L'hydrolysât fut neutralisé (BaCO₃) et le disaccharide réducteur fut isolé et purifié à l'aide des colonnes de charbon-celite⁵. Rendement: 0,30 g d'un poudre blanc, chromatographiquement homogène, qui cristallise après quelque temps sous vide. Analyses: (substance séchée au poids constant dans le vide sur le P₂O₅ à 60°) F: 118°–120°, [α]_D²⁰ + 145° (c = 2, eau, équilibre), pouvoir réducteur vis-à-vis de l'hypoiodite de sodium⁶; calc. pour C₁₂H₂₂O₁₁: 52,64 % de celui du D-glucose, tr: 52,75 %. Traité par la phénylhydrazine il ne donne pas d'osazone.

2. *Oxydations au moyen du T.A.Pb.* Nous avons suivi les modes opératoires décrits par Perlin et coll.³⁻⁴. Le formaldéhyde fut dosé par photométrie selon Alexander et coll.⁷. Dans quelques expériences où la prise d'essai fut relativement importante (12–14 mg) le formaldéhyde libéré après 5 h d'oxydation à 30° a été isolé à l'aide de dimédon. Rendement: 55–60 % de la théorie. Point de fusion de la combinaison dimédon-formaldéhyde: 190°.

BIBLIOGRAPHIE

1. Wickstrøm, A. et Børheim Svendsen, A. *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 1199.
2. Perlin, A. S. *Anal. Chem.* **27** (1955) 396.
3. Charlson, A. J. et Perlin, A. S. *Can. J. Chem.* **34** (1956) 1200.
4. Gorin, P. A. J. et Perlin, A. S. *Can. J. Chem.* **34** (1956) 1796.
5. Whistler, R. L. et Durso, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 677.
6. Willstätter, R. et Schudel, G. *Ber.* **51** (1918) 780.
7. Alexander, B., Landwehr, G. et Selignan, A. M. *J. Biol. Chem.* **160** (1945) 51

Manuscrit reçu le 30 Avril 1957.