

LA D-XYLANNE DU ROSEAU *Arundo donax**

FERNAND BARNOUD, GUY G. S. DUTTON† ET JEAN PAUL JOSELEAU

Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, 8, British Columbia (Canada)
et Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, Centre National de la Recherche
Scientifique, Domaine Universitaire, B.P. 53, 38041, Grenoble (France)

(Reçu le 2 juin 1972; accepté après révision le 30 septembre 1972)

ABSTRACT

An L-arabino-D-glucurono-D-xylan isolated from the mature stalk of the reed *Arundo donax* contained the neutral sugars D-xylose, L-arabinose, and D-glucose in molar proportions 8.9:1:traces. 2-O-(4-O-Methyl- α -D-glucopyranosiduronic acid)-D-xylose was also present. The results of methylation analysis showing the presence of 2,3,4-tri-, 2,3-di-, 2-, and 3-O-methyl-D-xylose together with 2,3,5-tri-O-methyl-L-arabinose were determined by the gas-liquid chromatography-mass spectrometry technique and were in good agreement with those of the periodate oxidation. The D-xylan has an average degree of polymerization of about 80 and is essentially linear. The polysaccharide has structural features similar to those of polysaccharides isolated from other Gramineae.

SOMMAIRE

Une L-arabino-D-glucurono-D-xylan isolée à partir du chaume du roseau *Arundo donax* contient les sucres neutres D-xylose et L-arabinose dans les proportions molaires 8.9:1, le D-glucose étant présent à l'état de traces. L'acide 2-O-(4-O-méthyl- α -D-glucopyranosyluronique)-D-xylose est également présent. Les résultats de l'analyse de la D-xylan par la méthode de méthylation montrant après hydrolyse la présence de 2,3,4-tri-, 2,3-di-, 2- et 3-O-méthyl-D-xylose ainsi que de 2,3,5-tri-O-méthyl-L-arabinose ont été déterminés par la technique de chromatographie en phase gazeuse et les produits caractérisés en spectrométrie de masse. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par oxydation au periodate. La D-xylan a un degré moyen de polymérisation d'environ 80 et est essentiellement linéaire. Le polysaccharide montre des caractères structuraux comparables à ceux des polysaccharides isolés à partir d'autres Graminées.

*Ce travail a fait l'objet d'une communication au Congrès de l'Institut de Chimie du Canada, Québec, Juin 1972.

†Professeur Associé, Laboratoire de Biosynthèse, Faculté des Sciences, Université de Grenoble, France 1965-1966.

INTRODUCTION

Dans la famille des Graminées, le groupe des Roseaux (tribu des Arundinae) présente à plusieurs points de vue un intérêt particulier. L'intérêt économique des Graminées ligneuses en tant que source de matières premières fibreuses, lié à leur caractère de croissance exceptionnellement rapide au cours de la première saison de végétation, a fait porter les études de divers chercheurs sur le complexe polysaccharidique des roseaux. Ces études se sont en général restreintes à la composition du polysaccharide non cellulosoïque le plus abondant : la L-arabino-D-glucurono-D-xylanne. Deux espèces principales ont fait l'objet de recherches : *Phragmites communis* et *Arundo donax*^{1,2}. Mais aucune étude structurale détaillée de la D-xylanne n'a été réalisée jusqu'ici à notre connaissance.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous rapportons ici ces principaux résultats de l'étude structurale de la xylanne d'*Arundo donax*.

L'entre-nœuds des chaumes de roseaux âgés d'un an* a été extrait en deux séries d'expériences. L'holocellulose provenant de la délignification au chlorite de sodium³ a été extraite dans le premier cas par l'hydroxyde de potassium 4,3M, et les hémicelluloses A et B précipitées respectivement par acidification par l'acide acétique et addition d'un excès d'alcool. L'hémicellulose A a donné lieu à un précipité qui n'a pu être collecté dans sa totalité qu'en centrifugeant à très grande vitesse (47 000g). Cela pourrait expliquer le rendement anormalement élevé en hémicellulose A.

TABLEAU I

EXTRACTION DES HÉMICELLULOSES D'*Arundo donax*

| Extraction par KOH | Fraction | Rendt. (%) ^a | Cendres (%) | [α] _D ²⁰ (°) ^b |
|--------------------|----------|-------------------------|-------------|--|
| 4,3M | A | 25 | 6,24 | -82,8 |
| | B | 8 | | |
| 0,2M | A | 0,95 | 10,77 | -101 |
| | B | 4,82 | | |
| M | A | 0,23 | 7,53 | -89,7 |
| | B | 11,4 | | |
| 2,5M | A | 0,7 | 8,1 | -90,2 |
| | B | 8,25 | | |

^aRendement par rapport aux tissus secs. ^bSolution à 0,1% (sans cendres) dans NaOH M.

*Ces roseaux sont cultivés au Domaine Expérimental de Lavalette, Station d'Amélioration des Plantes, Institut National de la Recherche Agronomique, Montpellier (France).

Dans le deuxième cas, les pectines ont été éliminées par traitement des tissus à l'eau bouillante, puis par 2 % d'acide éthylénediaminetétracétique (EDTA) à 70°, puis la lignine a été éliminée et finalement les tissus ont été extraits successivement par des solutions d'hydroxyde de potassium 0,2M, M et 2,5M. Les proportions d'hémicelluloses A et B obtenues sont indiquées dans le Tableau I. Les résultats des hydrolyses donnant la composition des hémicelluloses sont présentés dans le Tableau II. Un

TABLEAU II

ANALYSE DES OSES DE LA D-XYLANNE D'*Arundo donax*

| Hémicellulose | <i>Arabinose (mole)</i> ^a | <i>Xylose (mole)</i> ^a | <i>Acide uronique (mole)</i> ^b |
|---------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---|
| B (KOH 0,2M) | 10 | 89 | |
| B (KOH M) | 10 | 89 | 10 |
| B (KOH 2,5M) | 11 | 88,5 | |
| A (KOH 4,3M) | 6,5 | 93 | |

^aValeurs établies par dosage en chromatographie en phase gazeuse sous forme de dérivés éthers triméthylsilylés (TMS). ^bEstimé par décarboxylation.

essai de précipitation fractionnée par l'alcool en présence d'ions Ca²⁺ sur les différentes hémicelluloses n'a pas montré d'effet notable de l'ion Ca²⁺. De même, un traitement par l'eau à 90° pendant 6 h et une élimination des pectines par l'oxalate d'ammonium à 5% sur l'hémicellulose A (hydroxyde de potassium 4,3M) n'a pas entraîné de modification des produits d'hydrolyse. Le reste de cette étude a porté sur la xylanne B extraite par l'hydroxyde de potassium M.

TABLEAU III

FRACTIONNEMENT DU POLYSACCHARIDE MÉTHYLÉ

| Fraction | Mélange chloroforme-éther de pétrole (30-60°) (v/v) | Poids (mg) | OMe (%) | Cendres (%) |
|----------|---|------------|---------|-------------|
| 1 | 0:1 | 0 | | |
| 2 | 1:9 | 112 | | |
| 3 | 3:17 | 143,5 | | |
| 4 | 1:4 | 113,5 | 32,85 | 0,13 |
| 5 | 1:3 | 499,5 | 37,38 | 0,23 |
| 6 | 3:7 | 341 | 36,67 | 0,37 |

La xylanne B a été soumise à la méthylation selon Hakomori⁶, et fractionnée par le mélange éther de pétrole-chloroforme (Tableau III). Le taux maximum de groupes méthoxyles n'a pas dépassé 37-38 % malgré de nouvelles méthylations selon Purdie⁷. La fraction 5 a été hydrolysée et la fraction neutre résultante a montré quatre taches en chromatographie sur papier, dont les R_F correspondent à ceux des 2,3,4-tri-*O*-méthyl-D-xylose et 2,3,5-tri-*O*-méthyl-L-arabinose (non résolus), du 2,3-

di-*O*-méthyl-D-xylose et d'un mono-*O*-méthyl-D-xylose. La quatrième tache, très faible, de R_F légèrement inférieur à celui du 2,3-di-*O*-méthyl-D-xylose, pourrait être attribuée au 2,3-di-*O*-méthyllxylose qui proviendrait de l'épimérisation du 2,3-di-*O*-méthyl-D-xylose par la base libre présente dans le carbonate de baryum lors de la neutralisation de l'hydrolysat⁸. Cette identification a été confirmée par la chromatographie en phase gazeuse (c.p.g.) de l'hydrolysat sous forme d'acétates d'alditols⁹, et par leur fractionnement en spectrographie de masse (s.m.)^{10,11}. Le mélange de mono-*O*-méthyl-D-xyloses non résolus sous cette forme l'a été sous forme des éthers triméthylsilylés (TMS) en c.p.g. et s.m.^{12,13}. Un procédé de caractérisation similaire a été appliqué lors de l'étude de la D-xylanne de maïs¹³. Les résultats quantitatifs sont exprimés dans le Tableau IV. L'ester méthylique de la fraction acide a été réduit par l'hydrure d'aluminium et de lithium puis hydrolysé, et a fourni du 3-*O*-méthyl-D-xylose et du 2,3,4-tri-*O*-méthyl-D-glucose, confirmant ainsi la présence de l'acide aldobiouronique.

TABLEAU IV

ANALYSE QUANTITATIVE DES DÉRIVÉS MÉTHYLÉS PAR C.P.G.

| Dérivés méthylés | Rapports molaires ^a |
|--|--------------------------------|
| 2,3,5-Tri- <i>O</i> -méthyl-L-arabinose ^b | 5,2 |
| 2,3,4-Tri- <i>O</i> -méthyl-D-xylose ^b | 1,00 |
| 2,3-Di- <i>O</i> -méthyl-D-xylose ^b | 74,5 |
| 3- <i>O</i> -Méthyl-D-xylose ^c | 2,4 |
| 2- <i>O</i> -Méthyl-D-xylose ^c | 3,7 |

^aPar rapport au 2,3,4-tri-*O*-méthyl-D-xylose. ^bProportion établie par rapport aux acétates d'alditols correspondants. ^cProportion établie par rapport aux éthers triméthylsilylés correspondants.

Récemment, Whyte^{14,15} a montré l'intérêt de la r.m.n. pour la caractérisation de la configuration anomérique des glucannes méthylés. Nous avons tenté de démontrer la présence de la liaison α -D de l'acide uronique sur les restes D-xylose et d'en faire une estimation quantitative. Les spectres à 60 et 100 MHz de la xylanne méthylée ont montré un pic à δ 5,53 p.p.m. correspondant à un proton anomérique α et un doublet à δ 4,24 p.p.m. ($J_{1,2}$ 6,5 Hz) correspondant à un proton anomérique β beaucoup plus intense, mais dont la superposition avec les protons du cycle n'a pas permis l'utilisation de l'intégrale à des fins quantitatives.

Soumise à l'oxydation par l'acide périodique, la D-xylanne a consommé 0,71 mole de périodate par unité d'anhydro-D-xylose après 120 h et libéré 60 mmoles d'acide formique par unité d'anhydro-D-xylose. Ce résultat a été confirmé par la méthode de dosage spectrophotométrique à 223 μm selon Aspinall et Ferrier¹⁶. L'hydrolyse du polyol provenant de la réduction du polyaldehyde par le borohydru de sodium a fourni de l'éthylèneglycol, du glycérol et du xylose dans le rapport molaire 1:61:13. Cela indique un degré de polymérisation d'environ 75 qui concorde avec le DP moyen d'environ 80 obtenu par la méthode de méthylation. Les résultats

acquis par ces deux méthodes suggèrent que, si la xylanne est branchée, elle ne l'est que très faiblement. Il y a en moyenne un résidu d'acide uronique et un de L-arabinose pour dix unités de D-xylose. La xylanne d'*Arundo donax* est donc en cela similaire à celles d'autres Graminées déjà étudiées^{1,13,17,18}, le taux de L-arabinose et d'acide uronique variant d'une espèce à l'autre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales. — La chromatographie sur papier a été réalisée sur papier Whatman n° 1 dans les systèmes de solvants suivants (v/v) : acétate d'éthyle-acide acétique-acide formique-eau (18:3:1:4) (solvant A); acétate d'éthyle-pyridine-eau (4:1:1) (solvant B); butanone-eau azéotrope (solvant C). La détection a été effectuée à l'aide du nitrate d'argent alcalin.

La chromatographie en phase gazeuse a été effectuée sur un chromatographe F et M 720 à double colonne équipé d'un détecteur à conductibilité thermique et sur un chromatographe F et M 5750 à double colonne et ionisation de flamme. La surface des pics a été mesurée à l'aide d'un intégrateur digital (Infotronic CRS 100) ou d'un intégrateur Disc.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur des appareils A.E.I. M.S. 9 à un potentiel d'ionisation de 70 eV (à l'Université de British Columbia et au Centre d'Études Nucléaires de Grenoble).

Les spectres de r.m.n. ont été établis sur appareils Varian A-60 et HA-100 dans le mélange benzène-*d*₆-chloroforme-*d* (6:1, v/v).

Extraction de la D-xylanne. — Les tissus secs (317 g) ont été extraits au soxhlet par le mélange éthanol-benzène (1:2, v/v) pendant 22 h. Rendement en matériel sec : 297 g. Les tissus extraits (350 g) sont soumis à l'eau bouillante (3 litres) pendant 24 h. L'opération est répétée 3 fois et donne 321 g de tissus secs qui sont alors extraits 3 fois de suite à 70° pendant 3 h par l'acide éthylénediaminetétracétique (EDTA) ajusté à pH 6,4 par l'hydroxyde de sodium. Les tissus fibreux résiduels sont ensuite délignifiés au chlorite de sodium³ pendant 4 h. On obtient ainsi 250 g d'holocellulose.

Extraction par l'hydroxyde de potassium 0,2M, M et 2,5M. — L'holocellulose (250 g) est traitée pendant 24 h par l'hydroxyde de potassium 0,2M, puis M, puis 2,5M, à température ambiante. Les solutions provenant de l'extraction sont acidifiées à environ 0° par l'acide acétique jusqu'à pH 4,8 et laissent précipiter une hémicellulose A. Le filtrat est alors versé dans 4 vol. d'éthanol, et le précipité collecté par centrifugation donne une hémicellulose B.

Extraction par l'hydroxyde de potassium 4,3M. — Après traitement au soxhlet et délignification au chlorite, l'holocellulose est extraite par l'hydroxyde de potassium 4,3M pendant 24 h, et les hémicelluloses A et B sont précipitées comme décrit dans le paragraphe précédent. L'hémicellulose A donne un précipité très fin qui a dû être récupéré par centrifugation à grande vitesse (47 000 g) : Rendement en hémicellulose A 25 % (par rapport aux tissus secs) et en hémicellulose B 8 % (par rapport aux tissus secs).

Dosage des sucres dans les différentes hémicelluloses. — Les échantillons (environ 50 mg) sont dissous dans l'acide sulfurique 72% à température ambiante. Après 30 min, la solution est diluée à normalité avec de l'eau et maintenue à 100° pendant 6 h en tube scellé. Après neutralisation par le carbonate de baryum et passage sur résines Amberlite IR 120 et IR 45 (ou Duolite A₄), on récupère les sucres neutres. Les sucres acides sont élusés de la colonne de résine anionique par une solution d'acide formique à 10%. Les sucres provenant de l'hydrolyse ont été examinés par chromatographie sur papier dans les solvants A et B. Toutes les fractions neutres ont présenté une tache importante de xylose et une tache plus faible d'arabinose ainsi que des traces de glucose et de galactose. Les fractions acides, à côté d'une tache correspondant au xylose, ont présenté une tache dont le *R_F* correspond à celui de l'acide aldobiouronique.

Les sucres neutres ont été estimés par chromatographie en phase gazeuse sous forme de leurs dérivés triméthylsilylés (TMS) sur une colonne (4 m × 3 mm) de 10% SF 96 sur Diatoport S 60–80 mesh¹⁹.

Le dosage des acides uroniques par décarboxylation²⁰ a été effectué sur environ 30 mg des hémicelluloses B. Il a montré la présence de 9 à 11% d'acides uroniques. Ces acides uroniques se retrouvent, après hydrolyse, essentiellement sous forme d'acide 2-*O*-(4-*O*-méthyl- α -D-glucopyranosyluronique)-D-xylose, ainsi que l'a montré la réduction⁵ de l'ester méthylique de ce disaccharide par le borohydrure de lithium⁴ suivie d'hydrolyse. La chromatographie en phase gazeuse des acétates d'alditols correspondants a montré un pic important correspondant au 4-*O*-méthyl-D-glucitol et un pic faible de D-glucitol.

Méthylation. — La méthylation a été effectuée sur l'hémicellulose B extraite par l'hydroxyde de potassium M. La D-xylanne est traitée par la méthode de Hakomori⁶ selon le procédé décrit par Sandford et Conrad²¹. Toute la méthylation a lieu sous atmosphère d'azote. À la D-xylanne (2,5 g) est ajouté du diméthyl sulfoxyde (150 ml) fraîchement distillé. Le polysaccharide se solubilise lentement. L'anion méthylsulphinyle est préparé par réaction, pendant 2 h à 65°, sous azote, de 4,5 g d'hydrure de sodium (dispersion à 50%), lavé plusieurs fois à l'éther de pétrole, dans 45 ml de diméthyl sulfoxyde. La solution contenant l'anion est versée dans la solution contenant le polysaccharide, et un gel se forme. Après une nuit d'agitation à température ambiante, la solution devient homogène. On ajoute alors, sur une période de 4 h, de l'iodure de méthyle (7,5 ml) à l'abri de la lumière en maintenant la température à 20°. Le produit partiellement méthylé est précipité par addition de 3 vol. d'eau à la solution de diméthyl sulfoxyde, et la suspension est débarrassée du diméthyl sulfoxyde par dialyse. Le mélange en solution aqueuse est extrait par le chloroforme à l'extracteur liquide-liquide pendant 48 h. La solution de chloroforme est concentrée à sec et donne 1,51 g de produit. La fraction aqueuse est lyophilisée, et les deux extraits secs sont réunis et méthylés une seconde fois avec l'hydrure de sodium (2,5 g) dans le diméthyl sulfoxyde (25 ml) par addition d'iodure de méthyle (4 ml). Après extraction, la solution de chloroforme donne 1,56 g de produit qui ne présente plus d'absorption de bande hydroxyle dans le spectre i.r. Le produit méthylé est

fractionné par extraction avec des mélanges de chloroforme-éther de pétrole selon les résultats exposés dans le Tableau III. La fraction 5 est hydrolysée par la méthode décrite précédemment. L'examen des sucres neutres dans le solvant C montre quatre taches de R_F 0,91 et 0,87 (confondues); 0,56 (la plus importante); 0,46 et 0,19.

Chromatographie en phase gazeuse de la fraction neutre des sucres méthylés. — *Alditols acétates*⁹. Les sucres partiellement méthylés (50 mg) sont réduits par le borohydrure de sodium (500 mg) pendant une nuit. Après neutralisation par l'acide acétique 50%, traitement par l'Amberlite IR-20 et évaporation répétées dans le méthanol contenant 1% d'acide chlorhydrique, les alditols méthylés sont acétylés par le mélange anhydride acétique-pyridine (1:1, 50 ml) à 100° pendant 40 min. Le mélange est dilué par un vol. d'eau, concentré à sec et repris dans le chloroforme. Les alditols acétates des produits méthylés sont examinés en chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de ECNSS-M 3% sur Chromosorb Q (100-200 mesh, Applied Science Laboratories Inc., State College, Pennsylvania), dans les conditions suivantes : injection, 220°; détection, 260°; débit, 50 ml/min. La température de la colonne est maintenue à 140° pendant 4 min, puis programmée à 2°/min jusqu'à 185°. Le chromatogramme montre quatre pics identifiés à l'aide de témoins et renforcement des pics, et correspondant respectivement aux 1,4-di-*O*-acétyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-L-arabinitol; 1,5-di-*O*-acétyl-2,3,4-tri-*O*-méthylxylitol; 1,4,5-tri-*O*-acétyl-2,3-di-*O*-méthyl-xylitol, et un mélange de 1,3,4,5-tétra-*O*-acétyl-2-*O*-méthyl- et 1,2,4,5-tétra-*O*-acétyl-3-*O*-méthyl-xylitol. Le spectre de masse des composés correspondant aux trois premiers pics a confirmé leur identification¹⁰.

*Dérivés triméthylsilylés*¹². Une partie des sucres méthylés neutres provenant de l'hydrolysat est convertie en dérivés triméthylsilylés qui sont séparés sur une colonne de 10% SE-30 (2 m × 0,6 cm) à 165°. Le chromatogramme montre 5 pics principaux correspondant aux éthers triméthylsilylés des 2,3,5-tri-*O*-méthyl-L-arabinose, 2,3,4-tri-*O*-méthyl-D-xylose, 2,3-di-*O*-méthyl-D-xylose, 3-*O*-méthyl-D-xylose et 2-*O*-méthyl-D-xylose, ainsi que les spectres de masse l'ont confirmé. Tous ces pics sauf les deux premiers sont parfaitement résolus.

Les pics correspondant aux différents composés méthylés ont été récupérés de la chromatographie en phase gazeuse et étudiés en spectrométrie de masse, tout d'abord sous la forme de leurs dérivés alditols acétates. Le 1,4-di-*O*-acétyl-2,3,5-tri-*O*-méthyl-L-arabinitol a fourni les pics principaux m/e : 43, 45, 71, 87, 101, 117, 129 et 161. Le 1,5-di-*O*-acétyl-2,3,4-tri-*O*-méthylxylitol les pics m/e : 43, 101, 117 et 161; et le 1,4,5-tri-*O*-acétyl-2,3-di-*O*-méthyl-xylitol les pics m/e : 43, 87, 101, 117, 129 et 189. Ces pics caractéristiques sont tout à fait en accord avec les résultats de Lindberg^{10,11}. Ces caractérisations ont été confirmées par les spectres de masse des dérivés triméthylsilylés (TMS)¹². Les spectres des dérivés TMS des mono-*O*-méthyl-xyloses ont permis, grâce en particulier aux intensités relatives de leurs pics m/e 133, 146, 217, 233 et 259, d'identifier le triméthylsilyl 2-*O*-méthyl-3,4-di-*O*-triméthylsilyl-D-xyloside [m/e 133 (11); 146 (100); 217 (5,5); 233 (2); 259 (8,3)] et le triméthylsilyl 3-*O*-méthyl-2,4-di-*O*-triméthylsilyl-D-xyloside [m/e 133 (86); 146 (92); 217 (60); 233 (20); 259 (0)].

Oxydation par l'acide périodique. — Un échantillon de D-xylanne (1,0 g) est solubilisé dans l'hydroxyde de sodium 0,2M (30 ml), puis neutralisé par l'acide acétique à 50 %. Le volume est ajusté à exactement 100 ml par l'eau. L'acide périodique 0,5M (20 ml) est ajouté à la suspension, et la solution est conservée à 4° à l'abri de la lumière. Des aliquotes (5 ml) sont retirées à des intervalles de temps différents, et le périodate consommé est évalué par la méthode à l'arsénite²². L'extrapolation de la courbe montre que, après 5 jours, 0,71 mole de périodate sont consommées par unité anhydroxylose. Les ions iodate et périodate sont précipités par le carbonate de baryum et, après centrifugation, le surnageant est traité par le borohydrure de sodium (1 g) pendant une nuit. La solution est déminéralisée par l'Amberlite IR-120 et, après évaporations répétées dans le méthanol contenant 1 % d'acide chlorhydrique, le résidu est hydrolysé par l'acide sulfurique 0,5M. L'hydrolysat, neutralisé par le carbonate de baryum, est passé sur résine Amberlite IR-120 et IR-45, et une partie est passée en chromatographie en phase gazeuse sous forme de dérivés triméthylsilylés sur une colonne de SF-96 (4 m × 0,3 cm) dans les conditions suivantes : 80° pendant 10 min, puis programmation de 4°/min jusqu'à 190°. Le chromatogramme montre la présence d'éthylèneglycol, de glycérol et de D-xylose dans les proportions molaires 1:61:13.

L'acide formique libéré au cours de l'oxydation a été évalué par iodométrie²³. Un échantillon de D-xylanne (113 mg) dans 120 ml d'eau est oxydé par 30 ml de métaperiodate 0,2M à 4° à l'abri de la lumière. Des aliquotes (20 ml) sont prélevées à intervalles réguliers et la réaction est arrêtée par addition de 6 gouttes d'éthylèneglycol. Après 30 min, on ajoute quelques cristaux d'iodure de potassium, et le dosage est effectué par le thiosulfate de sodium 0,01M en présence d'empois d'amidon. L'extrapolation au temps t = 0 donne $6,1 \times 10^{-2}$ moles d'acide formique libéré par unité d'anhydro-D-xylose.

| Temps (h) | 2 | 5 | 18 | 26 | 48 | 69 | 120 | 131 | 152 |
|---|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-----|-----|
| Moles de périodate consommées ^a | 0,231 | 0,326 | 0,461 | 0,4990 | 0,545 | 0,675 | 0,710 | | |
| Moles d'acide formique libérées ($\times 10^{-2}$) ^a | | | | | 4,7 | 5,3 | | 6,2 | 6,4 |

^aPar unité d'anhydro-D-xylose.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Conseil des Arts du Canada pour l'attribution d'une bourse d'études à Vancouver à l'un d'entre eux (J. P. Joseleau). Ils expriment également leurs remerciements à Monsieur Arnoux, Maître de Recherches, Station d'Amélioration des Plantes, INRA, Montpellier, qui leur a fourni les chaumes d'*Arundo donax*, ainsi qu'à Mademoiselle Andrée Gavet pour sa participation aux dosages d'oses par chromatographie en phase gazeuse.

RÉFÉRENCES

- 1 M. S. DUDKIN ET R. V. LEVCHISHINA, *Zh. Prikl. Khim.*, 39 (1966) 1606; *Chem. Abstr.*, 65 (1966) 18820b.
- 2 B. SALOMON, G. H. ROZMARIN ET C. R. SIMIONESCU, *Cellul. Chem. Technol.*, 2 (1968) 291.
- 3 L. E. WISE, M. MURPHY ET A. A. D'ADDIECO, *Pap. Trade J.*, 122 (1946) 35.
- 4 J. H. MANNING ET J. W. GREEN, *J. Chem. Soc., C*, (1967) 2357.
- 5 B. ENSTRÖM ET J. JANSON, *Svensk Papperstidn.*, 73 (1970) 371.
- 6 S.-I. HAKOMORI, *J. Biochem. (Tokyo)*, 55 (1964) 205.
- 7 T. PURDIE ET J. C. IRVINE, *J. Chem. Soc.*, 83 (1903) 1021.
- 8 G. G. S. DUTTON ET S. A. MCKELVEY, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 2582.
- 9 H. BJÖRNDAL, B. LINDBERG ET S. SVENSSON, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 1801.
- 10 J. BJÖRNDAL, B. LINDBERG ET S. SVENSSON, *Carbohydr. Res.*, 5 (1967) 433.
- 11 H. BJÖRNDAL, C. G. HELLERQVIST, B. LINDBERG ET S. SVENSSON, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 610.
- 12 G. PETERSSON ET O. SAMUELSON, *Svensk Papperstidn.*, 71 (1968) 77.
- 13 G. G. S. DUTTON ET M. S. KABIR, *Phytochemistry*, 11 (1972) 779.
- 14 J. N. C. WHYTE ET J. R. ENGLAR, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 1300.
- 15 J. N. C. WHYTE, *Carbohydr. Res.*, 16 (1971) 220.
- 16 G. O. ASPINALL ET R. J. FERRIER, *Chem. Ind. (London)*, (1957) 1216.
- 17 A. ROUDIER, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 237 (1953) 840.
- 18 G. O. ASPINALL ET K. C. B. WILKIE, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1072.
- 19 G. G. S. DUTTON, K. B. GIBNEY, G. D. JENSEN ET P. E. REID, *J. Chromatogr.*, 36 (1968) 152.
- 20 M. BYLUND ET A. DONETZHUBER, *Svensk Papperstidn.*, 15 (1968) 505.
- 21 P. A. SANDFORD ET H. E. CONRAD, *Biochemistry*, 5 (1966) 1508.
- 22 G. W. HAY, B. A. LEWIS ET F. SMITH, *Methods Carbohydr. Chem.*, 5 (1965) 357.
- 23 M. ABDEL-AKHER, J. K. HAMILTON, R. MONTGOMERY ET F. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4970.