

Solution dans le chloroforme.

Glycogène de levure:

$$\alpha_D^{23} = +3,50^\circ (\pm 0,2^\circ); c = 2,48\%; l = 1 \text{ dm.}; [\alpha]_D^{23} = +141^\circ (\pm 5^\circ)$$

Glycogène de moule (Fraction I):

$$\alpha_D^{23} = +4,75^\circ (\pm 0,1^\circ); c = 3,32\%; l = 1 \text{ dm.}; [\alpha]_D^{23} = +143^\circ (\pm 3^\circ)$$

Glycogène de moule (Fraction II):

$$\alpha_D^{23} = +6,10^\circ (\pm 0,1^\circ); c = 4,28\%; l = 1 \text{ dm.}; [\alpha]_D^{23} = +143^\circ (\pm 3^\circ)$$

Ce travail a été entrepris sur les conseils de M. le Professeur *K. H. Meyer*; je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il lui a porté.

Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université de Genève.

178. Recherches sur l'amidon XXIX.

Dosages des sucres méthylés avec groupe alcoolique primaire libre

par R. Jeanloz.

(11 IX 44)

Les polysaccharides peuvent être groupés en polysaccharides non ramifiés, tels que la cellulose et l'amylose, et ramifiés, tels que l'amyopectine et le glycogène. La méthode dite « des groupes terminaux » élaborée par *Haworth* et ses collaborateurs permet de calculer le nombre des ramifications, en dosant le 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose obtenu par scission du polysaccharide complètement méthylé. La détermination des points de ramification nécessite la scission complète du polysaccharide méthylé et l'analyse quantitative des sucres méthylés ainsi obtenus.

Si toutes les ramifications prennent naissance en position 6, on doit obtenir une quantité de 2,3-diméthyl-glucose correspondant au 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose obtenu dans le dosage des groupes terminaux. Afin de vérifier cette hypothèse, émise pour la structure de l'amyopectine et du glycogène, nous avons mis au point le dosage du 2,3-diméthyl-glucose.

Différentes méthodes ont déjà été essayées et publiées sur ce dosage, sans résultats ou avec une approximation quantitative insuffisante.

Ainsi, *Bell*¹⁾ calcule la teneur en diméthyl-glucose d'un mélange de méthylglucoses obtenu par scission du glycogène méthylé, au moyen de l'indice de réfraction et de la teneur en méthoxy du résidu de distillation de la méthode des groupes terminaux.

Hassid et *Dore*²⁾ ne font que mesurer la teneur en méthoxy pour déterminer la quantité de diméthyl-glucose des produits d'hydrolyse de l'amidon méthylé.

¹⁾ *D. J. Bell*, Biochem. J. **31**, 1683 (1937).

²⁾ *W. Z. Hassid* et *W. H. Dore*, Am. Soc. **59**, 1503 (1937).

*Haworth, Hirst et Isherwood*¹⁾ déterminent qualitativement la présence de 2,3-diméthyl-glucose par oxydation en *d*-diméthoxy-succinate de méthyle; l'oxydation se fait avec de mauvais rendements et ne permet pas une application quantitative.

*Freudenberg et Boppel*²⁾ déterminent pour l'amidon une quantité de 2,3-diméthyl-glucose « à peu près équivalente » à celle du 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose, en tenant compte du fait que leur mélange de diméthyl-glucoses contient 40% de sucre provenant de réactions d'hydrolyse secondaires et n'étant pas du 2,3-diméthyl-glucose. La présence de ce dernier est déterminée par son dérivé azobenzoylé. Comme on le voit, le dosage pondéral reste très approximatif.

D'autres auteurs ont essayé une séparation quantitative des sucres méthylés. *Myrbäck et Tamm*³⁾ se sont basés sans résultats sur l'adsorption chromatographique de leurs dérivés azobenzoylés (esters de l'acide azobenzène-p-carbonique).

Nous nous sommes servis pour la détermination de la teneur en 2,3-diméthyl-glucose du dosage de l'aldéhyde formique obtenu par l'oxydation avec le periodate de potassium. Comme nous voulions doser ce sucre en présence d'autres sucres méthylés, tels que le 2,3,6-triméthyl-glucose et le 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose, nous avons été amenés à étendre notre méthode à d'autres corps, comme les glucosides et les disaccharides. Alors que ce travail était en cours, il est venu à notre connaissance un article d'*Ahlborg*⁴⁾ sur l'oxydation des disaccharides par l'acide périodique; quelques travaux et leurs résultats coïncident avec les nôtres, bien qu'effectués selon des méthodes différentes.

Ce n'est que très récemment, en raison des circonstances actuelles, que nous est parvenu un travail de *Mertzweiller, Carney et Farley*⁵⁾ sur la séparation des 2,3-diméthyl-glucose, 2,3,6-triméthyl-glucose et 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose, au moyen de leurs esters azobenzoylés. La limite d'erreur de leur dosage est relativement petite; pour le tétraméthyl-glucose, elle est d'environ 10%, soit de l'ordre de grandeur de la méthode d'*Haworth*; pour le diméthyl-glucose, elle est de 10 à 15%, soit nettement plus forte que celle de notre méthode. L'avantage de la méthode de séparation par les dérivés azobenzoylés réside dans le dosage simultané du tétra- et du diméthyl-glucose, ainsi que dans sa possibilité d'extension à d'autres dérivés méthylés du glucose.

Méthode d'oxydation.

L'action de l'acide périodique sur le glucose avec dégagement d'une molécule d'aldéhyde formique a été décrite par *Fleury et Lange*⁶⁾. *Karrer et Pfaehler*⁷⁾ ont travaillé selon la même méthode, en

¹⁾ *W. N. Haworth, E. L. Hirst et F. A. Isherwood*, Soc. 1937, 577.

²⁾ *K. Freudenberg et H. Boppel*, B. 73, 609 (1940).

³⁾ *K. Myrbäck et C. O. Tamm*, Svensk Kem. Tidskr. 53, 441 (1941).

⁴⁾ *K. Ahlborg*, Svensk Kem. Tidskr. 54, 205 (1942).

⁵⁾ *J. K. Mertzweiller, D. M. Corney et F. F. Farley*, Am. Soc. 65, 2367 (1943).

⁶⁾ *P. Fleury et J. Lange*, J. Pharm. Chim. [8] 17, 414 (1933).

⁷⁾ *P. Karrer et K. Pfaehler*, Helv. 17, 766 (1934).

milieu acide dans l'appareil décrit par *Criegee*¹⁾, permettant de distiller l'aldéhyde formique et de le doser par le dimédon; leurs résultats ne donnent pas la formation quantitative d'une molécule d'aldéhyde formique pour une molécule de glucose oxydée; les résultats sont même nettement inférieurs avec la mannite. Il en est de même pour les résultats d'*Ariyama* et *Kitasato*²⁾ et d'*Ahlborg*. C'est *Reeves*³⁾ qui établit le premier une méthode quantitative, aussi bien pour le glucose que pour les sucres méthylés, en particulier pour le 2,3-diméthyl-glucose.

Nous avons repris cette méthode, en précisant les conditions de p_H et la manipulation. L'oxydation a lieu en milieu faiblement alcalin, au moyen du periodate de potassium; ce p_H est nécessaire, ainsi que le montre le tableau 1, pour avoir une oxydation complète et rapide (moins d'une demi-heure) pour le glucose. Pour les autres sucres, à l'exception du 2,3,4-triméthyl-glucose, une durée de contact de deux heures du réactif avec le sucre est suffisante.

L'appareil de distillation compliqué de *Criegee* est remplacé par un simple tube de centrifugation de 50 cm³ dans lequel ont lieu toutes les manipulations, ce qui supprime une cause d'erreur.

Oxydation des dérivés méthylés du glucose.

Ainsi que le montrent les résultats du tableau 2, tous les dérivés du glucose possédant le groupe alcoolique primaire et le groupe hydroxyle voisin libres, donnent une molécule d'aldéhyde formique, alors que les éthers en 6 et les glucosides dont le carbone 5 est bloqué par le pont oxydique n'en donnent pas. Nous trouvons parmi les premiers le 2,3-diméthyl-glucose, déjà cité par *Reeves*, l'acide gluconique et les dérivés acétaliques à forme —al: le glucose diéthyl-mercaptal et la glucosazone, dont les produits de dégradation par l'acide périodique ont été étudiés par *Karrer* et *Pfaehler*. La réaction de l'acide gluconique permet de travailler en milieu alcalin sur les produits d'hydrolyse des polysaccharides, sans craindre d'erreur due à l'oxydation.

Parmi les seconds, nous trouvons le 2,3,6-triméthyl-glucose, le 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose, cité par *Reeves*, l' α -méthyl-glucoside, cité par *Karrer*, *Reeves* et *Ahlborg* et l'ester de *Cori*, étudié par *Wolfrom* et *Pletcher*⁴⁾.

L'oxydation du 2,3,4-triméthyl-glucose avec formation d'aldéhyde formique est très lente, bien que nette. Cette lenteur semble due au fait que la forme furanique qui permet, comme la forme —al, la production d'aldéhyde formique ne peut exister à cause du groupe

¹⁾ *R. Criegee*, *A.* **495**, 211 (1932).

²⁾ *N. Ariyama* et *T. Kitasato*, *J. Biochem. (Japan)*, **25**, 357 (1937), d'après *C. 1939*, I, 3893.

³⁾ *R. E. Reeves*, *Am. Soc.* **63**, 1476 (1941).

⁴⁾ *M. L. Wolfrom* et *D. E. Pletcher*, *Am. Soc.* **63**, 1050 (1941).

méthyle en position 4. Ce fait limite notre méthode et ne permet donc pas un dosage du 2,3,4-triméthyl-glucose en présence d'autres sucres méthylés.

Oxydation d'autres hexoses ou alcools (tableau 3).

La mannite, étudiée par *Reeves*, donne quantitativement deux molécules d'aldéhyde formique pour une molécule de sucre.

Pour le fructose, il n'est pas possible d'obtenir plus de 1,78 molécule d'aldéhyde formique pour une de sucre. Ce fait, déjà observé par *Reeves* et *Ahlborg*, ne peut s'expliquer que par la forme énolique du C₂ du fructose, qui permet une oxydation du groupe alcoolique primaire voisin. Cette oxydation est cependant incomplète, ainsi que le montre l'essai effectué sur la dioxy-acétone; ni les variations du pH, ni celles de la durée de contact n'ont pu toutefois la modifier et faire varier la quantité d'aldéhyde formique produite.

Dans le cas du rhamnose, nous nous trouvons probablement en présence d'un produit de condensation (l'éthylidène-bisdiméthyl-dihydrorésorcine) du dimédon avec l'aldéhyde acétique que dégagent les méthylpentoses en présence d'acide périodique, comme l'ont montré *Nicolet* et *Shinn*¹); il est ainsi impossible de doser le groupe alcoolique primaire des hexoses en présence de méthyl-pentoses par la méthode au périodate, sans effectuer au préalable une séparation de l'aldéhyde acétique formé.

Oxydation des disaccharides (tableau 4).

L'oxydation du maltose, du cellobiose, du tréhalose et du mélibiose a déjà été effectuée par *Ahlborg*. Nous ne pouvons confirmer que partiellement ses résultats: Les disaccharides non réducteurs, tels que le tréhalose et le saccharose, étudiés également par *Fleury* et *Courtois*²), ou à liaison 1—6, tels que le mélibiose ou le mélécitose, comme trisaccharide, ne donnent pas d'aldéhyde formique par action du périodate. Les sucres à liaison 1—4 en fournissent par contre. Contrairement à *Ahlborg*, nous avons trouvé qu'ils ne donnaient rapidement qu'une molécule d'aldéhyde formique par molécule de disaccharide; la deuxième molécule ne se forme que beaucoup plus lentement, avec une vitesse variant avec les proportions respectives de sucre et d'oxydant. Cette lenteur d'oxydation est normale, puisque le sucre doit réagir sous sa forme —al pour libérer de l'aldéhyde formique et que cette forme ne peut être obtenue pour la deuxième molécule de glucose du maltose ou du cellobiose que lorsque la première a été totalement oxydée.

Les résultats d'*Ahlborg* sont nettement supérieurs aux nôtres. Ne connaissant pas les conditions exactes de température dans lesquelles

¹) *B. H. Nicolet et L. A. Shinn*, Am. Soc. **63**, 1456 (1941).

²) *P. Fleury et J. Courtois*, C. r. **214**, 366 (1942).

ces expériences ont été effectuées, il ne nous est pas possible d'expliquer cette différence de comportement qui pourrait être due à une hydrolyse couplée à l'oxydation dans la méthode en milieu acide.

La méthode au periodate, remarquablement douce, permet de préciser le mode de liaison entre les deux groupes carbonyles d'un disaccharide « non réducteur » dans les cas où l'action de la liqueur de *Fehling* à chaud se trouve être trop brutale. Nous l'avons appliquée à l'isosaccharose qui a fait récemment l'objet d'une controverse entre *Schlubach* et *Middelhoff*¹⁾ d'une part et *Georg*²⁾ d'autre part. L'isosaccharose, obligamment mis à notre disposition par Mr. *A. Georg*, n'a pas donné d'aldéhyde formique par oxydation. Nous nous trouvons donc bien en présence d'un isosaccharose, le β -d-glucopyranosido- α -d-fructofuranoside, formule proposée par *Georg*, et non en présence d'un isoturanose, formule proposée par *Schlubach*.

Dosage du 2,3-diméthyl-glucose en présence de 2,3,6-triméthyl-glucose et de 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose (tableau 5).

Les différents mélanges de sucres ont montré qu'un dosage était possible avec une erreur d'environ 1 à 2%; la quantité la plus favorable de diméthyl-glucose est comprise entre 10 et 20 mgr.

Ce travail a pu être effectué grâce à une bourse accordée par la *Fondation pour bourses en biologie et en médecine*, que je tiens à remercier ici chaleureusement.

Partie expérimentale.

Réactifs.

I. Solution de periodate de potassium.

2,30 gr. de periodate de potassium finement pulvérisé sont dissous dans 30 cm³ d'acide sulfurique N à chaud et additionnés d'eau jusqu'à 100 cm³, puis maintenus à 40° pour éviter la cristallisation.

II. Solution d'hydrogénocarbonate de sodium 2 N.

III. Solution d'acide chlorhydrique 2 N.

IV. Solution d'arsénite de sodium 1,2 N.

11,9 gr. d'anhydride arsénieux et 9,6 gr. de soude caustique sont additionnés d'eau jusqu'à 100 cm³ et maintenus après dissolution 10 minutes à ébullition.

V. Solution d'acétate de sodium 2 N.

VI. Solution de dimédon.

Elle contient 80 mgr. de dimédon (Diméthyl-dihydrorésorcine *Schering* ou *Hoffmann-La Roche*) par cm³ d'alcool 95%.

Méthode.

On introduit dans un tube à centrifuger de 50 cm³, 10 cm³ de II et 6 cm³ de I, puis 2 cm³ d'une solution du sucre à étudier; la teneur maximum pour les sucres donnant de l'aldéhyde formique par oxydation doit correspondre à 25 mgr. de glucose. Le pH est de 7,5.

¹⁾ *H. H. Schlubach et B. Middelhoff*, A. 550, 134 (1941).

²⁾ *A. Georg*, A. 551, 272 (1942).

Tableau 1.

P_H	mgr. de glucose	Précipité d'aldéhyde formique-dimédon en mgr. Théorique	Rendement*) en %	Point de fusion du précipité
		Obtenu		
7,5	17,75	28,90	28,70	99,5
6,3	17,75	28,90	11,20	39,0
1,5	17,75	28,90	14,0	48,5
7,5	17,75	28,90	28,75	99,5
7,5	8,875	14,45	14,60	101,0
7,5	4,4375	7,225	7,10	98,5

*) Rendement en % : Une molécule d'aldéhyde formique par groupe alcoolique primaire = 100%.

Tableau 2.
Oxydation des dérivés du glucose.

Sucre	Conditions spéciales	mgr. de sucre	mgr. de précipité Théor. Obtenu	Rendement*) en %	Point de fusion
α -méthyl-glucoside	Oxydation de 4 h.	20,1	—	0,0	—
	Oxydation de 4 h.	40,2	—	0,0	—
	Oxydation de 1 h.	20,1	—	0,0	—
2,3-diméthyl-glucose	Oxydation de 1 h.	14,20	20,0	18,8	94
	Oxydation de 2 h.	7,25	10,20	10,20	100
	Oxydation de 2 h.	15,50	21,85	21,55	99
	Oxydation de 2 h.	21,55	30,30	29,0	96
2,3,4-triméthyl-glucose ¹⁾	Oxydation de 2 h.	11,75	15,5	0,3	2,0
	Oxydation de 2 h.	11,75	15,5	0,45	3,0
	Oxydation de 18 h.	23,5	31,0	5,2	17,0
2,3,6-triméthyl-glucose	—	23,5	—	0,0	—
	—	47,0	—	0,0	—
	—	94,1	—	0,0	—
2,3,4,6-tétraméthyl-glucose ²⁾	—	27,0	—	0,0	—
	—	54,0	—	0,0	—
Acide gluconique ³⁾	—	14,9	20,4	20,0	98
	—	14,9	20,4	19,9	97,5
Glucose-diéthyl-mercaptal	Additionné en poudre. Oxyd. de 2 h.	22,0	22,5	22,0	98
		32,5	33,3	33,3	100

*) Rendement en % : Une molécule d'aldéhyde formique par groupe alcoolique primaire = 100%.

¹⁾ Préparé par hydrolyse du lévoglucosane méthylé selon G. Zemplén et G. Braun, B. 58, 2566 (1925).

²⁾ Préparé selon K. Myrbäck et E. Gyllenswärd, Svensk. Kem. Tidskr. 53, 461 (1941).

³⁾ La solution est préparée à partir du gluconate de calcium puriss. par action de l'acide oxalique.

On laisse deux heures à température ambiante (une demi-heure pour le glucose et une heure pour les hexoses non éthérifiés sont suffisantes).

En agitant bien, on ajoute 8 cm³ de III et 2 cm³ de IV. Après disparition du précipité et de la coloration jaune, on ajoute 8 cm³ de V et un cm³ de VI. Il est nécessaire de bien agiter au cours de ces opérations. Le p_H est de 4,5.

On place 10 minutes au bain-marie, puis laisse reposer deux heures à température ambiante. On centrifuge une demi-heure et filtre sur tube filtrant Iéna fG4 par décantation. On lave le précipité adhérent aux parois du tube de centrifugation avec 50 cm³ d'eau distillée, centrifuge un quart d'heure, filtre et lave par 30 à 50 cm³ d'eau. Il est très difficile d'enlever les dernières traces de précipité adhérent aux parois.

On sèche une demi-heure à 85—95°, dans un courant d'air sec, dans une micro-étuve et laisse dix minutes en éprouvette fermée avant de peser.

On vérifie par le point de fusion du précipité qui doit être de 188—190°.

Oxydation du glucose.

Les variations de p_H sont obtenues par des quantités variables d'hydrogénocarbonate de sodium.

2,3-diméthyl-glucose.

Préparé selon *P. A. Levene et G. M. Meyer*¹⁾.

La méthylation du 4,6-benzylidène- α -méthylglucoside a été effectuée au moyen du sulfate de méthyle de la manière suivante:

On introduit dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur avec cloche de mercure, de deux entonnoirs à robinets et d'un réfrigérant 10 gr. de benzylidène-glucoside dissous dans 50 cm³ d'acétone à chaud. On introduit goutte à goutte, dans l'espace de deux heures, 30 cm³ de sulfate de méthyle et 125 cm³ de soude caustique à 30% en ayant soin d'avoir toujours un excès de soude. L'agitation doit être violente et la température maintenue à 55°. On chauffe ensuite une heure au bain-marie, puis évapore l'acétone. Le sucre précipite en une masse de cristaux incolores. On filtre lorsque la solution est tiède et lave avec de l'eau. Le sucre est séché, puis extrait pendant 4 heures au *Soxhlet* avec 200 cm³ d'éther de pétrole en calorifugeant le récipient d'extraction. La solution est portée à la glacière pendant 5 heures, filtrée et le produit est séché au vide. Par concentration des eaux-mères, on obtient une nouvelle cristallisation.

Le produit obtenu est pur et incolore. Le rendement est de 80% et le point de fusion de 122—123°.

2,3,6-triméthyl-glucose.

50 gr. de méthylcellulose (*I.G. Farbenindustrie*, teneur en —OCH₃: env. 15 à 20%) sont dissous à —10° dans 370 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, ce qui demande environ trois quarts d'heure. On ramène à la température ambiante et laisse reposer environ 25 minutes, pendant lesquelles la viscosité tombe de moitié. La dégradation est interrompue par neutralisation avec la soude. On porte à ébullition, filtre à chaud et lave par de l'eau bouillante.

On méthyle avec 400 cm³ de soude caustique à 50% et 400 cm³ de sulfate de méthyle pendant deux heures trois quarts à 40—45°, puis encore quatre fois en solution acétonique avec chaque fois 75 cm³ de sulfate de méthyle. On obtient alors 40 gr. de méthylcellulose avec une teneur en —OCH₃ de 40—42%. On les introduit dans 200 cm³ d'acide acétique glacial et 420 cm³ d'acide chlorhydrique 5%. On chauffe au bain-marie pendant 62 heures. La solution est neutralisée par 165 gr. de carbonate de baryum. L'eau est évaporée au vide et le résidu sec est extrait plusieurs fois par le chloroforme à l'ébullition. Après évaporation du chloroforme, le sucre est distillé sous 0,3 mm.; il passe entre 170 et 175°.

¹⁾ J. Biol. Chem. **65**, 535 (1925).

On recristallise dans l'éther, puis dans l'éther de pétrole. On obtient après deux recristallisations, à partir de 40 gr. de méthylcellulose, 9,2 gr. de 2,3,6-triméthyl-glucose pur.

Point de fusion: 110—112° (éther de pétrole), 116—118° (éther).

Analyse: 3,96 mgr. ont donné 12,39 mgr. AgJ

$C_6H_{12}O_3(OCH_3)_3$ calculé $-OCH_3$ 41,8 trouvé $-OCH_3$ 41,4%

Tableau 3.
Oxydation d'autres hexoses ou alcools.

Sucre	Conditions spéciales	mgr. sucre	mgr. de précipité Théorique	Rendement*) en %	Point de fusion
Fructose	Oxydation de 1 heure	11,6	37,6	32,9	87 190-190,5°
	Oxydation de 2 heures	11,6	37,6	32,9	87 190-190,5°
	Oxydation de 4 heures	11,6	37,6	33,0	87,5 190-190,5°
	p_H 8,8	11,6	37,6	33,5	89 190-190,5°
	p_H 10,0	11,6	37,6	23,0	61 190-190,5°
Dioxy-acétone	—	15,8	51,5	7,05	13,5 187-189°
	—	39,9	130,0	20,0	15,3 187-189°
Sorbite	—	10,2	32,8	32,0	97 189-190°
	—	10,2	32,8	32,95	100,5 189-190°
Rhamnose**)	—	13,7	25,5	18,9	74 137-139°

*) Rendement en %: Voir remarque Tableau 1.

**) Le précipité théorique et le rendement calculés pour une molécule d'acétaldéhyde dégagée par groupe $-\text{CHOH}-\text{CH}_3$.

Tableau 4.
Oxydation des disaccharides.

Sucre	Conditions spéciales	mgr. sucre	mgr. de précipité Théorique	Rendement*) en %	Point de fusion
Maltose	—	18,0	15,4	16,5	112 —
	—	36,0	30,8	28,15	92 186-188°
	—	32,5	27,8	34,65	125 181-183°
	—	32,5	27,8	33,35	120 183-185°
	Oxydation de 24 heures	31,65	27,15	37,10	137 186-187°
	Oxydation de 10 heures	31,65	27,15	36,20	133 183-184°
	Oxydation de 4 heures	31,5	27,0	29,95	112 183-184°
	Oxydation de 1 heure	31,5	27,0	22,55	84 183-184°
	—	19,9	17,05	18,75	110 185-187°
Cellbiose	—	29,85	25,55	21,60	85 185-187°

*) Le précipité théorique et le rendement sont calculés pour le cas où un seul groupe alcoolique primaire réagit.

Tableau 4 (suite).

Sucre	Conditions spéciales	mgr. sucre	mgr. de pré- cipité Théo- rique	Ob- tenue	Rende- ment*) en %	Point de fusion
Tréhalose	—	17,10	—	0,0	—	—
	—	28,10	—	0,0	—	—
Saccharose	—	17,30	—	0,0	—	—
	—	47,70	—	0,0	—	—
β, β' -Isosaccha- rose ¹⁾	—	18,05	—	0,0	—	—
	—	21,60	—	0,0	—	—
Mélibiose	—	14,40	—	0,0	—	—
	—	33,15	—	0,0	—	—
Mélécitose	Oxydation de 1 heure	35,0	—	0,0	—	—
	Oxydation de 2 heures	34,6	—	0,0	—	—

*) Le précipité théorique et le rendement sont calculés pour le cas où un seul groupe alcoolique primaire réagit.

Tableau 5.
Oxydation de mélanges de méthyl-glucoses.

Sucres	Poids en mgr.	Poids en %	Précipité théorique en mgr.	Précipité obtenu en mgr.	Précipité obtenu en %	Diméthyl- glucose trouvé en %
2,3-diméthyl-glucose	15,55	14,15	21,85	22,25	101,5	14,3
2,3,6-triméthyl-glucose	94,1					
2,3-diméthyl-glucose	15,55	9,8	21,85	22,20	101,5	9,9
2,3,6-triméthyl-glucose	141,1					
2,3-diméthyl-glucose	14,65	5,5	20,70	21,30	103	5,65
2,3,6-triméthyl-glucose	196,45					
2,3,4,6-tétraméthyl-glucose . .	54,0					
2,3-diméthyl-glucose	4,8	1,5	6,75	7,35	109	1,65
2,3,6-triméthyl-glucose	242,2					
2,3,4,6-tétraméthyl-glucose . .	54,0					

La durée d'oxydation est de deux heures.

Je tiens à remercier vivement M. le Professeur *K. H. Meyer* pour tout l'intérêt qu'il a montré pour ce travail et MM. *R. Boissonnas* et *P. Zuppinger* pour leur collaboration dans la préparation des produits de référence.

Laboratoires de Chimie inorganique et organique
de l'Université de Genève.

¹⁾ Produit obligatoirement fourni par M. *A. Georg*. Voir *Helv.* **17**, 1566 (1934).