

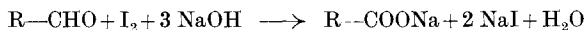
10. Recherches sur l'amidon XXX ¹⁾.

Dosage des dérivés méthylés du glucose

par R. Jeanloz.

(12 XII 45)

L'hydrolyse complète des polysaccharides méthylés est un problème important pour l'étude de la structure des polysaccharides. Il est possible d'en suivre la marche par la variation du pouvoir rotatoire; elle nous permet d'en constater la fin, mais pas de savoir si l'hydrolyse est complète. Il est nécessaire, pour vérifier ce cas, de doser avec précision par une méthode d'oxydation les produits d'hydrolyse obtenus. Ce dosage avait déjà retenu l'attention de *Zemplén* et *Braun*²⁾ et de *Sobotka*³⁾ qui effectuèrent l'oxydation en présence de liqueur de *Fehling* selon *Bertrand* et *Lehmann-Maquenne* et en présence d'iode selon *Willstätter* et *Schudel*. Ce problème aurait pu être considéré comme résolu si les données d'un travail de *Myrbäck* et *Gyllenswärd*⁴⁾ sur ce même dosage par l'iode en milieu alcalin n'avaient été en contradiction avec l'oxydation stoechiométrique généralement admise et vérifiée par *Sobotka*:



C'est pourquoi nous fûmes amenés à répéter ces dosages et à publier le résultat de nos observations.

Dosage par l'iode en milieu alcalin.

Sobotka effectue le dosage selon *Willstätter* et *Schudel*⁵⁾ et observe une réaction stoechiométrique en 16 minutes pour le glucose, le 3-monométhyl-glucose, le 2,3-diméthyl-glucose, le 3,5,6-triméthyl-glucose et le 2,3,4,5,6-pentaméthyl-glucose, alors que le 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose n'est oxydé qu'à 90%. *Myrbäck* et *Gyllenswärd* dosent le glucose, le 2,3,6-triméthyl-glucose et le 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose dans divers milieux alcalins tamponnés et trouvent des résultats variant entre 43% et 120% de la quantité théorique. Les auteurs expliquent la difficulté d'oxydation totale du groupe aldéhydrique des sucres méthylés par l'iode en invoquant la transformation spontanée de l'hypoiodite en iodate inactif.

¹⁾ Recherches sur l'amidon XXIX voir *Helv.* **27**, 1509 (1944).

²⁾ *G. Zemplén* et *G. Braun*, *B.* **58**, 2566 (1925).

³⁾ *H. Sobotka*, *J. Biol. Chem.* **69**, 267 (1926).

⁴⁾ *K. Myrbäck* et *E. Gyllenswärd*, *Svensk. Kem. Tidskr.* **53**, 461 (1941).

⁵⁾ *R. Willstätter* et *G. Schudel*, *B.* **51**, 780 (1918).

Les résultats qu'ils obtiennent pour le glucose sont en contradiction complète avec de nombreuses données de la littérature¹⁾.

Nous nous sommes servis pour nos dosages de la méthode de *Willstätter* et *Schudel*, selon la prescription de *Linderström-Land* et *Hodler*²⁾. Afin de vérifier si la transformation de l'hypoiodite en iodate gênait l'oxydation dans les conditions auxquelles nous travaillions, nous avons laissé en contact l'iode et l'alcali une demi-heure avant d'additionner le glucose: l'oxydation fut quantitative. Nous avons étudié ensuite l'oxydation du 2,3-diméthyl-glucose, du 2,3,4- et du 2,3,6-triméthyl-glucose et du 2,3,4,6-tétraméthylglucose. Pour le 2,3-diméthyl- et le 2,3,6-triméthyl-glucose, nous ne pouvons que confirmer les résultats de *Sobotka* et infirmer ceux de *Myrbäck* et *Gyllenswärd*: l'oxydation est stoechiométrique en moins d'une demi-heure; il en est de même pour le 2,3,4-triméthyl-glucose. Quant au 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose, il est nécessaire de le laisser en contact pendant une heure avec la solution oxydante pour que la réaction soit quantitative³⁾.

Dosage par la liqueur de Fehling.

Le dosage du glucose par la liqueur de *Fehling* selon *Bertrand* montre que la quantité de cuivre bivalent réduite n'est pas rigoureusement proportionnelle à la quantité de glucose oxydée: elle diminue avec la concentration; toutefois cette variation est faible. Il n'en est pas de même avec les dérivés méthylés du glucose. Les séries d'essais que nous avons effectuées ont montré une forte variation. De même, la variation de la durée de chauffe n'amène pas une variation proportionnelle de la quantité de cuivre réduite. C'est pourquoi les résultats indiqués par *Myrbäck* et *Gyllenswärd* ne peuvent être employés, car ces auteurs omettent d'indiquer la concentration à laquelle ils travaillent. Nos résultats coïncident dans la grande majorité des cas avec ceux de *Zemplén* et *Braun* et de *Sobotka*.

La précision et la reproduction des dosages n'est pas bonne. C'est pourquoi nous nous sommes contentés d'indiquer les résultats obtenus dans les conditions où la limite d'erreur n'excède pas 15%.

Ainsi qu'il ressort des données expérimentales, il faudra donc, chaque fois que cela sera possible, préférer le dosage par l'iode en solution alcaline au dosage selon la méthode de *Bertrand*.

En résumé, il est possible de doser quantitativement les dérivés méthylés du glucose par l'iode en solution alcaline avec une erreur inférieure à 2%, et de suivre la marche d'une hydrolyse d'un glucoside ou polysaccharide méthylé à l'aide de cette méthode.

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

¹⁾ Voir ⁵⁾ p. 57; *B. A. Rubin*, *J. Zuckerind.* **5**, 219 (1931); *H. M. Judd*, *Biochem. J.* **14**, 255 (1920); *J. L. Baker* et *H. F. Fulton*, *Biochem. J.* **14**, 754 (1920); *F. M. MacLeod* et *R. Robinson*, *Biochem. J.* **23**, 517 (1930); *E. C. Noyons*, *R.* **58**, 17 (1939) entre autres.

²⁾ *K. Linderström-Land* et *H. Hodler*, *C. r. Trav. Carlsberg* **19**, 1 (1939).

³⁾ Voir également *M. L. Wolfröm* et *W. L. Lewis*, *Am. Soc.* **50**, 845 (1928).

Partie expérimentale.

Dosage en solution alcaline selon Linderström-Land et Hodler.

20 cm³ de solution contenant le sucre¹⁾ à doser, neutralisée éventuellement en présence de méthylorange, sont additionnés de 15 cm³ d'un tampon d'hydrogénocarbonate de sodium 0,2 mol. et de carbonate de sodium 0,2 mol. dans un erlenmeyer de 200 cm³; le p_H est ainsi maintenu à 10,6. On additionne de 30 cm³ d'une solution d'iode 0,05-n, laisse une demi-heure ou une heure à l'obscurité à température ambiante (dans nos expériences de 22° à 25°), puis acidifie avec 20 cm³ d'acide sulfurique 5-n. On titre en présence d'amidon par le thiosulfate de sodium 0,05 n.

Sucre	Poids de la prise en mgr.	Durée de l'oxydation en heures	cm ³ d'iode 0,05-n employés	Oxydation en %
2,3-diméthyl-glucose	21,0	0,5	4,00	99
	21,0	1	4,05	100
	42,0	1	8,10	100
2,3,6-triméthyl-glucose	15,1	0,5	2,75	100,5
	15,1	1	2,80	102
	30,2	1	5,50	101
2,3,4,6-tétraméthyl-glucose	30,0	0,5	4,90	96,5
	30,0	1	5,15	101
	60,0	1	10,05	99
	90,0	1	15,05	99
2,3,4-triméthyl- α -méthylglucoside ²⁾				Hydrolyse en %
Hydrolysé 0,5 heure	18,4	1	1,20	38,5
„ 2 heures	18,4	1	2,60	83
„ 4 heures	36,8	1	6,16	99
„ 17 heures	18,4	1	3,10	99,5

Oxydation par la liqueur de Fehling selon Bertrand.

On introduit dans un erlenmeyer de 200 cm³ 20 cm³ de la solution contenant le sucre à doser, 20 cm³ de la solution de sulfate de cuivre et 20 cm³ de la solution de sel de *Seignette*. On porte à ébullition, laisse à ébullition 3, 5, 10 ou 15 minutes, décante le précipité d'oxyde de cuivre monovalent et filtre sur *Gooch* Iéna 11 G 4. On lave à l'eau, dissout et titre par une solution de permanganate de potassium 0,1-n selon la méthode classique de *Bertrand*³⁾.

¹⁾ Pour la préparation des sucres, voir *Helv.* **27**, 1509 (1944).

²⁾ L'hydrolyse a été effectuée en solution d'acide chlorhydrique 1-n avec une concentration de 0,368% de glucoside, à ébullition, en courant d'azote.

³⁾ *G. Bertrand*, *Bl.* [3] **35**, 1285 (1906).

prise en mgr.	min. d'ébull.	KMnO ₄ 0,1 n cm ³	prise en mgr.	min. d'ébull.	KMnO ₄ 0,1 n cm ³
<i>2,3-diméthyl-glucose</i>					
6,55	3	0,35	13,10	10	2,25
6,55	5	0,60	26,20	3	1,70
6,55	10	1,25	26,20	5	2,15
13,10	3	0,90	26,20	10	3,60
13,10	5	1,20			
<i>2,3,4-triméthyl-glucose</i>					
6,60	3	0,35	13,10	10	1,25
6,60	10	0,60	19,70	15	2,35
6,60	15	1,00	22,00	3	0,65
11,00	3	0,35	22,00	5	1,20
11,00	5	0,55	22,00	10	1,70
11,00	15	1,40	26,20	5	1,40
13,10	5	0,75	33,00	3	0,90
<i>2,3,6-triméthyl-glucose</i>					
6,55	3	0,35	16,40	10	1,85
6,55	5	0,55	16,40	15	2,55
6,55	10	0,95	23,50	5	2,00
6,55	15	1,30	26,20	3	1,75
13,10	3	0,90	26,20	5	2,15
13,10	5	1,20	32,80	5	2,95
16,40	5	1,55	32,80	10	3,65
<i>2,3,4,6-tetraméthyl-glucose</i>					
6,60	3	0,20	30,00	15	3,75
6,60	5	0,55	33,30	3	0,90
6,60	10	0,70	60,00	5	3,10
6,60	15	0,80	66,60	3	2,05
13,30	5	0,90	66,60	10	4,90
13,30	10	1,20	66,60	15	6,25
30,00	5	1,75	90,00	5	4,60
30,00	10	2,95			

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