

² Ces méthyl-glucitols ont été respectivement azoylés en 1,5-diazoyl-2,3,4,6-tétraméthyl-glucitol, 1,5,6-triazoyl-2,3,4-triméthyl-glucitol, 1,4,5-triazoyl-2,3,6-triméthyl-glucitol, 1,3,5-triazoyl-2,4,6-triméthyl-glucitol, 1,2,5-triazoyl-3,4,6-triméthyl-glucitol, et 1,4,5,6-tétraazoyl-2,3-diméthyl-glucitol.

³ Des mélanges artificiels de ces azoyl-méthyl-glucitols ont été séparés par chromatographie.

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

207. Recherches sur l'amidon XXXIV¹).

La constitution de la lichénine

(2ème communication ²)

par R. A. Boissonnas.

(16 VIII 47)

La constitution de la lichénine a été étudiée récemment par Kurt H. Meyer et P. Gürtler³)⁴). Par l'action de l'acide periodique sur la lichénine et par l'identification des sucres méthylés obtenus par hydrolyse de la lichénine entièrement méthylée ($\% -\text{OCH}_3 = 45,6$), ces deux auteurs ont montré que la lichénine était composée de restes de glucose liés par des liaisons 1—4 dans la proportion de $73 \pm 4\%$ et par des liaisons 1—3 dans la proportion de $27 \pm 4\%$.

Nous avons vérifié ces résultats en appliquant à la lichénine entièrement méthylée notre méthode d'analyse chromatographique décrite précédemment⁵).

L'hydrolysât de la lichénine perméthylée est hydrogéné, azoylé, purifié, séparé par chromatographie, dosé et identifié, dans exactement les mêmes conditions que celles employées pour les sucres méthylés de référence.

On obtient ainsi:

$68 \pm 4\%$ de 1,4,5-triazoyl-2,3,6-triméthyl-glucitol (liaisons 1—4)
 $32 \pm 4\%$ de 1,3,5-triazoyl-2,4,6-triméthyl-glucitol (liaisons 1—3)
ce qui correspond, dans les limites d'erreurs indiquées, aux résultats de Kurt H. Meyer et P. Gürtler.

¹) Communication N° XXXIII, Helv. **30**, 1689 (1947).

²) 1ère communication: Helv. **30**, 751 (1947).

³) Kurt H. Meyer et P. Gürtler, Helv. **30**, 751 (1947).

⁴) P. Gürtler, Thèse N° 1091. Université de Genève.

⁵) R. A. Boissonnas, Helv. **30**, 1689 (1947).

Partie expérimentale.

Hydrolyse de la lichénine perméthylée.

336 mgr. de lichénine perméthylée¹⁾) ($\% - \text{OCH}_3 = 45,6$) sont dissous dans 2 cm³ d'acide acétique glacial et 4 cm³ d'HCl aq. 5%, et chauffés pendant six heures au bain-marie. Après refroidissement, la solution est additionnée de 1,08 gr. d'acétate de Pb et refroidie à 0°. Les cristaux de PbCl₂ sont filtrés et lavés par un peu d'eau glacée. Le filtrat est additionné de 0,3 gr. de Ag₂CO₃ fraîchement précipité, et concentré 5 fois de suite au bain-marie à pression ordinaire, en courant de CO₂ au quart de son volume, en rajoutant de l'eau pour compléter au volume primitif après chaque concentration. On laisse refroidir, filtre, et lave le précipité. Le filtrat est neutre au tournesol.

Hydrogénation catalytique et azoylation.

Sur le filtrat précédent on effectue l'hydrogénation catalytique, l'azoylation et la purification par chromatographie en suivant exactement les prescriptions indiquées précédemment pour les sucres méthylés de référence³⁾.

Une partie aliquote du filtrat chloroformique obtenu après la chromatographie de purification est évaporée à sec. Le résidu est dissous dans une quantité connue de benzène, et cette solution est photométrée et polarimétrée. Le pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,715$).

Séparation chromatographique.

Une partie aliquote du filtrat chloroformique obtenu après la chromatographie de purification et correspondant à 2,86 mgr. de triazoyl-triméthyl-glucitol, est chromatographiée dans le chloroforme sur l'alumine I, séparée, éluee, et dosée selon les prescriptions indiquées précédemment pour les mélanges synthétiques d'azoyl-méthyl-glucitols³⁾. On obtient:

1,96 mgr. (68%) de 1,4,5-triazoyl-2,3,6-triméthyl-glucitol

0,91 mgr. (32%) de 1,3,5-triazoyl-2,4,6-triméthyl-glucitol

Etant donné la précision de la séparation chromatographique d'un mélange synthétique de ces deux corps en proportions similaires ($\pm 1,5\%$) et la précision du dosage photométrique, on en arrive à la conclusion que la lichénine contient $68 \pm 4\%$ de liaisons 1—4, et $32 \pm 4\%$ de liaisons 1—3.

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

¹⁾ Kurt H. Meyer et P. Gürtler, *Helv.* **30**, 751 (1947).

²⁾ P. Gürtler, Thèse N° 1091. Université de Genève.

³⁾ R. A. Boissonnas, *Helv.* **30**, 1689 (1947).