

104. Sur les glucosides formés par addition des alcools au triacetyl-glucosane- $\alpha\langle 1,2\rangle\beta\langle 1,5\rangle$

par Stig Veibel.

(14 II 48)

Dans le numéro de février de ce Journal¹⁾, MM. E. Hardegger et J. de Pascual ont décrit de très intéressantes recherches sur la préparation de glucosides selon la méthode indiquée par P. Brigl²⁾ et W. J. Hickinbottom³⁾. Ils ont, entre autres glucosides, préparé le tétracétate du triméthyl-carbinol- β -D-glucoside avec F. 141° et $[\alpha]_D^{20} = +31^\circ$ ($c = 0,6$, benzène), et ils indiquent que c'est le tétracétate du β -D-glucoside qui s'est formé.

Il y a une dizaine d'années⁴⁾, nous avons préparé le tétracétate du triméthyl-carbinol- β -D-glucoside selon la méthode de W. Koenigs et F. Knorr⁵⁾ et trouvé les constantes suivantes: F. 145—146°, $[\alpha]_D^{20} = -19,3^\circ$ (alcool, $c = 1,113$) ou $-25,0^\circ$ (benzène, $c = 0,62$). Le tétracétate préparé par nous est vraiment un tétracétate d'un glucoside β , car après élimination des restes acétyles on peut isoler un glucoside hydrolysable par l'émuulsine⁶⁾, enzyme qui catalyse spécifiquement l'hydrolyse des glucosides β et qui est sans effet vis-à-vis des glucosides α .

Voilà pourquoi nous pensons que le tétracétate du triméthyl-carbinol-glucoside préparé par MM. Hardegger et de Pascual ne peut pas être le tétracétate du glucoside β . De plus, les tétracétates de tous les alcoyl- β -D-glucosides simples (de méthyle jusqu'à amylo), que nous avons préparés dans mon laboratoire, sont lévogyres.

Pour le triacétate de l'isopropyl- β -D-glucoside, MM. Hardegger et de Pascual indiquent $[\alpha]_D = +58^\circ$ (benzène, $c = 0,7$). Nous n'avons pas préparé le triacétate dudit glucoside, mais pour le tétracétate nous avons trouvé $[\alpha]_D^{20} = -30,6^\circ$ (alcool, $c = 1$)⁷⁾, tandis que Scheiber⁸⁾ en indique $[\alpha]_D^{20} = -39,04^\circ$ (alcool, $c = 0,715$) et Hickinbottom (l. c.)

23,4° (alcool). Nous ne savons pas si le remplacement du groupement $-\text{O}-\text{COCH}_3$ par le groupement $-\text{OH}$ à l'atome de carbone numéro 2 implique un changement du sens de la rotation, mais pour les tétra- et triacétates du benzyl- β -D-glucoside par exemple, on voit dans le mémoire de MM. Hardegger et de Pascual qu'un tel changement n'a pas lieu.

Brigl (l. c.) est d'avis que l'addition de $\text{R} \cdot \text{OH}$ à l'époxyde-1,2 dans le triacetyl-glucosane- $\alpha\langle 1,2\rangle\beta\langle 1,5\rangle$ a lieu dans la position *trans*; mais Hickinbottom (l. c.) a trouvé que si les alcools sont additionnés en position *trans*, les phénols le sont par contre en position *cis*. Les expériences de MM. Hardegger et de Pascual sont, d'après notre avis, mieux interprétées en supposant que dans chaque cas, il y a addition et dans la position *trans*, et dans la position *cis*; ainsi s'expliquerait le fait que certains des triacetyl-glucosides obtenus sont dextrogyres, tandis que d'autres sont lévogyres, le pouvoir rotatoire et le sens de la rotation dépendant de la relation addition *cis*: addition *trans*.

La théorie d'une pureté stérique de l'addition, émise par Brigl et, semble-t-il, adoptée par MM. Hardegger et de Pascual (sauf pour le cas de l'addition du cholestanol) ne s'accorde donc pas avec les faits expérimentaux.

Laboratoire de chimie organique de
l'Ecole Polytechnique du Danemark, Copenhague.

¹⁾ Helv. **31**, 281 (1948).

²⁾ Z. physiol. Ch. **122**, 245 (1922).

³⁾ Soc. **1928**, 3140.

⁴⁾ S. Veibel et H. Lillelund, Bl. [5] **5**, 494 (1938).

⁵⁾ B. **34**, 957 (1901).

⁶⁾ S. Veibel et E. Nielsen, C. r. **203**, 126 (1936); S. Veibel, Enzymol. **3**, 147 (1937).

⁷⁾ S. Veibel et F. Eriksen, Bl. [5] **3**, 277 (1936).

⁸⁾ H. E. Scheiber, Dissertation, Leipzig 1935, p. 56.