

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

par Stig Veibel.

(14 II 48)

Dans le numéro de février de ce Journal<sup>1)</sup>, MM. *E. Hardegger* et *J. de Pascual* ont décrit de très intéressantes recherches sur la préparation de glucosides selon la méthode indiquée par *P. Brigl*<sup>2)</sup> et *W. J. Hickinbottom*<sup>3)</sup>. Ils ont, entre autres glucosides, préparé le tétracétate du triméthyl-carbinol-D-glucoside avec  $F. 141^0$  et  $[\alpha]_D = +31^0$  ( $c = 0,6$ , benzène), et ils indiquent que c'est le tétracétate du  $\beta$ -D-glucoside qui s'est formé.

Il y a une dizaine d'années<sup>4)</sup>, nous avons préparé le tétracétate du triméthyl-carbinol- $\beta$ -D-glucoside selon la méthode de *W. Koenigs* et *F. Knorr*<sup>5)</sup> et trouvé les constantes suivantes:  $F. 145-146^0$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -19,3^0$  (alcool,  $c = 1,113$ ) ou  $-25,0^0$  (benzène,  $c = 0,62$ ). Le tétracétate préparé par nous est vraiment un tétracétate d'un glucoside  $\beta$ , car après élimination des restes acétyles on peut isoler un glucoside hydrolysable par l'émulsine<sup>6)</sup>, enzyme qui catalyse spécifiquement l'hydrolyse des glucosides  $\beta$  et qui est sans effet vis-à-vis des glucosides  $\alpha$ .

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  $\beta$ . De plus, les tétracétates de tous les alcoyl- $\beta$ -D-glucosides simples (de méthyle jusqu'à amyle), que nous avons préparés dans mon laboratoire, sont lévogyres.

Pour le triacétate de l'isopropyl- $\beta$ -D-glucoside, MM. *Hardegger* et *de Pascual* indiquent  $[\alpha]_D = +58^0$  (benzène,  $c = 0,7$ ). Nous n'avons pas préparé le triacétate dudit glucoside, mais pour le tétracétate nous avons trouvé  $[\alpha]_D^{20} = -30,6^0$  (alcool,  $c = 1$ )<sup>7)</sup>, tandis que *Scheiber*<sup>8)</sup> en indique  $[\alpha]_D^{20} = -39,04^0$  (alcool,  $c = 0,715$ ) et *Hickinbottom* (l. c.)

$23,4^0$  (alcool). Nous ne savons pas si le remplacement du groupement  $-O-COCH_3$  par le groupement  $-OH$  à l'atome de carbone numéro 2 implique un changement du sens de la rotation, mais pour les tétra- et triacétates du benzyl- $\beta$ -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  $R \cdot OH$  à l'époxyde-1,2 dans le triacétyl-glucosane- $\alpha(1,2)\beta(1,5)$  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 triacétyl-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.

<sup>1)</sup> Helv. **31**, 281 (1948).

<sup>2)</sup> Z. physiol. Ch. **122**, 245 (1922).

<sup>3)</sup> Soc. **1928**, 3140.

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

<sup>5)</sup> B. **34**, 957 (1901).

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

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

<sup>8)</sup> *H. E. Scheiber*, Dissertation, Leipzig 1935, p. 56.