Sur la constitution de la lévoglucosane

par

Amé Pictet et Marc Cramer.

(20. VIII. 20.)

En distillant la cellulose et l'amidon sous pression réduite, M. Jean Sarasin et l'un de nous¹⁾ ont obtenu, il y a deux ans, un corps de la formule $C_6H_{10}O_6$, qu'ils ont identifié à la *lévoglucosane* décrite par Tanret²⁾ et par Vongerichten et Müller³⁾ comme un produit de l'hydrolyse de certains glucosides. La constitution de ce composé est restée jusqu'ici incertaine. Tanret ne s'était pas prononcé à son sujet; Vongerichten et Müller avaient proposé la formule I,

tandis que Pictet et Sarasin, considérant la lévoglucosane comme un produit de dépolymérisation de la cellulose, s'étaient sentis portés à préférer la formule II, qui leur semblait rendre compte de cette relation; mais il n'avaient émis cette opinion que comme une simple hypothèse, et en se réservant de la contrôler expérimentalement par de nouveaux essais.

Nous avons, dès 1919, entrepris ces essais, avec l'intention d'arriver au but par l'étude de la lévoglucosane elle-même, et en nous dégageant de toute idée tirée des rapports qu'elle pouvait avoir avec les hydrates de carbone ou les glucosides dont elle dérive par décomposition pyrogénée.

Nos expériences nous montrèrent très vite que les schémas I et II devaient tous deux être abandonnés, mais nous hésitions encore entre deux autres formules plausibles, lorsque parut, sur le même sujet, un article de P. Karrer⁴⁾, apportant une indica-

¹⁾ Helv. 1, 87 (1918).

²⁾ Bl. [3] 11, 949 (1894).

³⁾ B. 39, 241 (1906).

⁴⁾ Helv. 3, 258 (1920).

tion nouvelle. Il annonça avoir obtenu la lévoglucosane, avec un bon rendement, en distillant dans le vide le glucose β . *Pictet* et *Sarasin* ayant établi que le glucose ordinaire n'en donne, dans les mêmes conditions, que des traces, il semblait dès lors que la configuration du sucre fût en relation avec sa faculté de se convertir ou non en lévoglucosane par déshydratation.

Nous sommes, de notre côté, arrivés d'une autre manière, et par une réaction se passant à froid, à cette même conclusion que la lévoglucosane est un dérivé β du glucose:

Pictet et *Sarasin* avaient observé que le chlorure d'acétyle agit à la température ordinaire sur la lévoglucosane, en dégagant du gaz chlorhydrique et en donnant le *triacétate* déjà préparé par *Tanret* et par *Vongerichten* et *Müller* au moyen de l'anhydride acétique. Nous avons trouvé que, lorsqu'on laisse la lévoglucosane en contact avec un excès du chlorure pendant 4 ou 5 jours, il se forme un autre composé. On peut l'isoler en dissolvant le produit dans du chloroforme, en agitant la solution avec du carbonate de soude, en la séchant sur du chlorure de calcium et en l'évaporant à sec. Le résidu, recristallisé dans l'éther, est identique à l'*acétochloroglucose* β , ainsi que nous l'ont montré son point de fusion (73°) et celui de son mélange avec un échantillon préparé à partir du glucose selon les indications de *Skraup* et *Kremann*¹⁾.

L'action du chlorure d'acétyle sur la lévoglucosane a donc lieu en deux phases successives; dans la première, il y a introduction de trois groupes acétyle aux trois hydroxyles de la lévoglucosane; dans la seconde, il y a fixation d'une quatrième molécule de chlorure d'acétyle, ce qui ne peut avoir lieu que par la rupture d'une chaîne fermée. Le produit de cette addition appartenant à la série β , il doit en être de même de la substance primitive.

Ces deux dernières expériences, celle de *Karrer* et la nôtre, concourent donc à montrer que la lévoglucosane est un anhydride interne du glucose β . Cela exclut, comme nous l'avons dit plus haut, les formules I et II; mais cela ne suffit point à établir la constitution du composé. En effet, si la formation de l'*acétochloroglucose* indique que l'un des hydroxyles qui disparaissent dans la formation de l'anhydride est celui qui est attaché à l'atome de carbone 1 du glucose (formule III)

¹⁾ M. 22, 375 (1901).

il reste à déterminer quel est celui des quatre autres hydroxyles de la molécule qui réagit avec lui.

La grande stabilité de la lévoglucosane (indépendamment de toute considération d'ordre stéréochimique, dont nous faisons ici intentionnellement abstraction) rend peu vraisemblable que ce soit l'un des hydroxyles attachés aux carbones 2 et 3. Il faut donc avant tout envisager les formules IV et V.

Ces deux formules diffèrent par le fait que la première contient un groupe d'alcool primaire, tandis que la seconde ne possède que des groupes alcooliques secondaires. Nous avons donc pensé qu'une oxydation ménagée pouvait trancher la question. Un corps de la forme IV devait donner une aldéhyde ou un acide, un corps de la formule V (à condition que ni l'un ni l'autre des deux noyaux ne fût rompu) ne pouvait fournir que des corps à fonction cétonique.

Il est vrai que *Vongerichten* et *Müller* affirment que la lévoglucosane est très résistante à l'oxydation, et qu'elle est à peine attaquée par le brome en présence d'eau, ou par le permanganate de potasse. Nous avons voulu néanmoins examiner si ce dernier réactif ne pourrait pas exercer son action habituelle si l'on opérait à chaud et pendant un temps suffisamment long. Nous avons trouvé que tel est bien le cas, et qu'à la température du bain-marie la lévoglucosane décolore le permanganate en solution neutre ou légèrement alcaline. Après en avoir ajouté une quantité correspondant à un peu plus de 2 atomes d'oxygène, nous avons filtré, neutralisé exactement par l'acide chlorhydrique, évaporé à sec et repris le résidu par l'alcool bouillant. Celui-ci a laissé ensuite par évaporation un corps sirupeux, très soluble dans l'eau, assez soluble dans les alcools méthylique et éthylique, insoluble dans l'éther, et dépourvu de toute saveur. N'ayant pu jusqu'ici le faire cristalliser, nous ne l'avons pas encore soumis à l'analyse,

mais nous croyons que ses propriétés suffisent à établir sa nature chimique. Nous avons, en effet, constaté les points suivants:

1. Le produit d'oxydation de la lévoglucosane ne réduit pas la liqueur de Fehling. Ce n'est donc pas une aldéhyde, et les deux chaînes fermées de la lévoglucosane subsistent dans sa molécule.

2. Il a une réaction neutre au tournesol. Il se dissout facilement dans l'ammoniaque, comme dans l'eau, mais sans s'y combiner. L'évaporation de la solution ne laisse pas un sel, mais la substance primitive inaltérée; celle-ci n'est donc pas un acide.

3. Il réagit, en revanche, avec la phénylhydrazine (ce que ne fait pas la lévoglucosane) en donnant un composé qui cristallise dans l'eau chaude en petites aiguilles fusibles à 154–155°. Le dosage de l'azote montre qu'il s'agit d'une *dihydrazone*:

0,0938 gr. de subst. ont donné 13,9 cm³ N₂ (21°, 732 mm.)

Calculé pour C₈H₁₈N₄O₃ N 16,57 %

Trouvé „ 16,58 %

4. Il se combine de même à l'ortho-phénylène-diamine, en solution acétique ou alcoolique chaudes, en donnant un produit cristallisé, de couleur jaune, doué de propriétés basiques.

5. L'anhydride acétique l'attaque vivement en le transformant en un acétate cristallisé.

Bien que nous n'ayons pu encore terminer l'étude de ces différents dérivés, leur formation même permet de conclure à l'existence, dans la molécule du produit d'oxydation, de deux groupes cétoniques, probablement voisins, et d'un hydroxyle alcoolique. La constitution de ce produit paraît donc devoir être exprimée par la formule VI, d'où résulte la formule V pour la lévoglucosane. L'oxydation de celle-ci au moyen de deux atomes d'oxygène s'effectuerait donc sans rupture d'une chaîne fermée, et selon l'équation suivante:

Cette conclusion ne nous semble point être en contradiction avec une observation de *Denham* et *Woodhouse*¹⁾ qui, par hydrolyse de la méthylcellulose, ont obtenu un méthylglucose dans lequel un groupe méthoxyle est attaché au carbone 6. Il semblerait à première vue que ce fait dût faire donner la préférence à la formule IV pour la lévoglucosane. Cela serait vrai si la molécule de la cellulose n'était formée que de l'union de groupements $C_6H_{10}O_5$ construits sur le type de la lévoglucosane; mais il est extrêmement probable qu'elle en contient d'autres encore, de structures différentes²⁾. Rien n'empêche d'admettre que ce soit de l'un de ces derniers que dérive le méthylglucose de *Denham* et *Woodhouse*.

Ajoutons enfin que la nouvelle formule constitutionnelle de la lévoglucosane enlève leur signification aux considérations auxquelles *Pictet* et *Goudet*³⁾ se sont livrés sur la constitution des glucosides β . Ceux-ci doivent reprendre leurs anciennes formules. Il reste néanmoins à retenir, comme résultat de ce dernier travail, que la distillation dans le vide peut se prêter, aussi bien que l'action de l'émulsine, à déceler la configuration β chez les glucosides.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université,
août 1920.

¹⁾ Soc. 111, 244 (1917).

²⁾ Cf. A. *Pictet*, Bl. [4] 27, 650 (1920).

³⁾ Helv. 2, 698 (1919).