

# Sur l'existence d'un " Glucose naissant "

Par J. RABATÉ

---

On sait que le glucose, sous l'influence des ferments, peut se combiner soit avec des alcools, soit avec lui-même, pour former des hétérosides d'alcool ou des holosides, comme le gentiobiose, le cellobiose.

Em. BOURQUELOT, M. BRIDEL et M. H. HÉRISSEY ont longuement étudié ces phénomènes de réversibilité fermentaire, et ces auteurs pensent qu'il est possible d'expliquer ainsi les synthèses des holosides ou des hétérosides chez les végétaux.

Il faut remarquer, cependant, que les conditions de synthèse jusqu'ici utilisées ne sont pas compatibles avec la vie, par la concentration des solutions ou le caractère nocif des alcools employés.

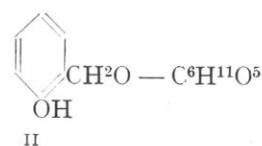
Un phénomène diastasique que j'ai mis récemment en évidence (1) permet de pallier aisément aux critiques que l'on peut adresser aux phénomènes de réversibilité diastasique et d'expliquer la synthèse d'hétérosides d'alcools et, peut-être également, celle des holosides, dans des conditions voisines de la vie cellulaire.

Nous exposerons succinctement les expériences qui conduisent à ces résultats ; les faits découverts tendent à faire penser que le glucose se présente, au cours de sa formation par hydrolyse fermentaire, en un état spécial que j'ai nommé *glucose naissant*. Sous cette forme, il est très actif et permet d'effectuer des synthèses par voie biochimique avec d'excellents rendements.

## MISE EN ÉVIDENCE DE CE PHÉNOMÈNE.

1<sup>o</sup> *Hydrolyse du salicoside par l'émulsine.* — Le salicoside (I) résulte de l'union du glucose et du saligénol par la fonction phénolique de ce dernier.

(1) J. RABATÉ, Contribution à l'étude biochimique des Salicacées (*Thèse doctorat ès sciences, Paris, 1934*).



Le salicoside est hydrolysable par les acides dilués, ou mieux, par l'émulsine des amandes : il fournit du glucose et du saligénol.

Em. BOURQUELOT et M. H. HÉRISSEY (1) ont tenté d'effectuer la synthèse du salicoside en faisant réagir le glucose sur le saligénol, en solution concentrée, en présence d'émulsine : dans ces conditions, ce n'est pas le salicoside qui se forme, mais le salicylglucoside  $\beta$  (II), dans lequel le glucose est relié au saligénol par la fonction alcool primaire de celui-ci. Cependant, il faut remarquer que l'équilibre ne correspond qu'à un pourcentage très faible de salicylglucoside  $\beta$ , si nous effectuons la réaction en un milieu d'une concentration de 2 à 5 p. 100.

2° *Hydrolyse du salicoside par la poudre fermentaire de feuilles de Salix purpurea L.* — Cette poudre fermentaire se prépare en épuisant rapidement par de l'alcool la poudre de feuilles sèches de *Salix purpurea* L. La poudre fermentaire ainsi obtenue est privée des glucides et des produits qui pourraient gêner les dosages ultérieurs ; elle hydrolyse très rapidement les glucosides de phénols, comme le salicoside, le picéoside et très lentement les glucosides d'alcool, comme le salicylglucoside  $\beta$ , le méthylglucoside  $\beta$ .

Que se passe-t-il si nous remplaçons, pour hydrolyser le salicoside, l'émulsine par cette poudre fermentaire ?

a. La poudre fermentaire hydrolyse *entièrement* les glucosides de phénols, comme le picéoside, glucoside  $\beta$  de la para-oxyacétophénone.

b. Si nous effectuons, au moyen de ce produit, l'hydrolyse du salicoside, nous constatons que celle-ci *n'est pas complète* : en effet, il y a un léger déficit dans la teneur finale en sucre réducteur.

Effectuons l'hydrolyse de 10 grammes de salicoside par ce produit fermentaire. Au bout de dix-neuf jours, les deux tiers seulement du salicoside ont subi l'hydrolyse normale en glucose et en saligénol ; le dernier tiers du salicoside s'est transformé en salicylglucoside  $\beta$ , que nous avons facilement isolé.

c. L'hydrolyse du salicoside par l'émulsine, dans ces conditions, fournit la quantité presque théorique de glucose et de saligénol, la synthèse du salicylglucoside  $\beta$  étant tout à fait négligeable.

d. Si nous plaçons du saligénol et du glucose en présence de poudre fermentaire, il ne se produit pas de synthèse de salicylglucoside  $\beta$ .

Il n'est donc pas possible d'expliquer la synthèse considérable de salicylglucoside  $\beta$  observée au cours de l'hydrolyse du salicoside par la seule considération des phénomènes de réversibilité fermentaire.

Supposons que « le glucose, produit au cours de l'hydrolyse du salicoside, soit sous une

(1) EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY, *Journ. pharm. et chim.*, p. 7-8, t. XLIX, 1913.

forme spéciale que nous nommerons *glucose naissant*. En présence d'une ase contenue dans la poudre fermentaire de feuilles de *Salix purpurea*, il réagit avec intensité sur la fonction alcool primaire du saligénol et donne naissance à une quantité importante de salicylglucoside  $\beta$ .

L'étude de cette réaction va justifier cette hypothèse.

ÉTUDE DE LA RÉACTION. — Abandonnons le système étudié plus haut, car il présente de nombreux inconvénients, d'us, surtout, à ce que le salicylglucoside  $\beta$  est réducteur : les dosages sont difficiles à interpréter.

Le picéoside, cité plus haut, est rapidement hydrolysé par la poudre fermentaire : son hydrolyse est complète, sans réactions secondaires, car le picéol n'apporte pas, comme le saligénol, de fonction alcool primaire susceptible de réagir.

Si nous ajoutons un alcool au cours de l'hydrolyse du picéoside (alcool méthylique, par exemple), on constate que la réaction est déviée. Il se forme des quantités importantes de méthylglucoside  $\beta$ , et l'expérience montre que seul est utilisé, pour la synthèse, le glucose qui sera libéré par l'hydrolyse : le glucose déjà libéré ne se combine plus à l'alcool ; il a acquis la forme ordinaire, peu apte à réagir.

Si nous étudions de plus près ces phénomènes, nous constatons qu'ils sont régis par deux équilibres chimiques :

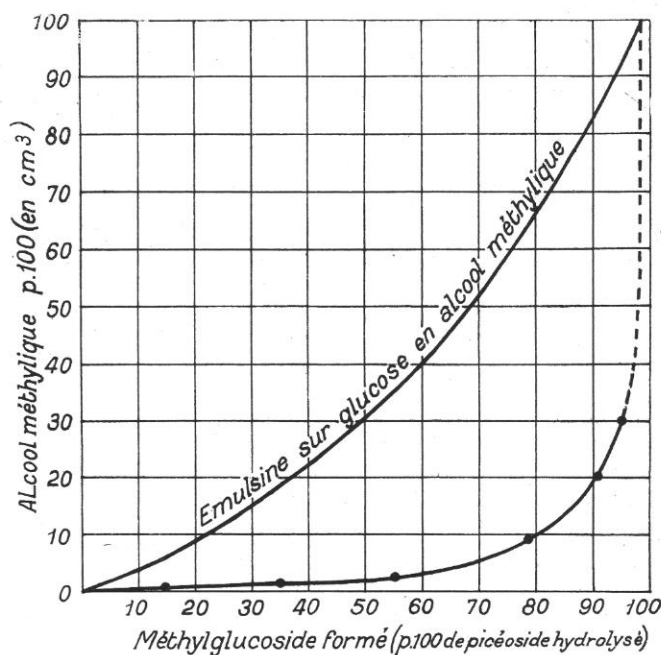
Un équilibre réversible :  $\text{glucose naissant} + \text{alcool} \rightleftharpoons \text{glucoside d'alcool} + \text{eau}$  ;

Un équilibre irréversible :  $\text{glucose naissant} \rightarrow \text{glucose } (\alpha + \beta)$ .

Le glucose ordinaire ne fournit aucune synthèse : il est indispensable que le glucose se forme dans le milieu en présence de l'alcool sur lequel il réagira et de la poudre fermentaire qui catalyse cette réaction.

Nous n'avons pu établir les équations de VAN T' HOFF, car nous observons la résultante de deux équilibres, et les mesures ne présentent pas une précision suffisante ; néanmoins, le réaction obéit à la loi générale de LE CHATELIER sur le déplacement de l'équilibre : une plus forte proportion de glucose naissant ou d'alcool favorise la formation de glucoside d'alcool ; il se produit, au contraire, une moindre synthèse par addition d'eau ou de glucoside d'alcool au milieu réactionnel.

Si l'alcool employé est l'alcool méthylique, on observe, en faisant varier le taux de cet alcool, l'équilibre représenté sur le graphique suivant par la courbe inférieure, la courbe supérieure indiquant l'équilibre entre le glucose ordinaire et l'alcool méthylique en présence d'émulsine.



Ces deux courbes sont très différentes : dans le cas des expériences faites avec le glucose naissant, la synthèse du méthylglucoside  $\beta$  est beaucoup plus intense ; ainsi, dans un milieu renfermant 3 p. 100 d'alcool méthylique, 57 p. 100 du glucose libéré par l'hydrolyse du picéoside sont transformés en méthylglucoside  $\beta$ , alors que l'équilibre en présence d'émulsine ne correspond qu'à 6 p. 100 de synthèse. Pour une teneur en alcool méthylique de 30 p. 100, la synthèse atteint déjà 95 p. 100 pour la poudre fermentaire de *Salix purpurea*.

Les équilibres sont donc très différents : le glucose et les ferments ne sont pas les mêmes. D'ailleurs, on peut remplacer l'alcool méthylique par d'autres alcools primaires, la poudre de feuilles de *Salix purpurea* par la poudre de feuilles de Poirier. Ce phénomène paraît donc assez général et, s'il ne permet pas d'expliquer la synthèse des hétérosides de phénol, du moins explique-t-il la synthèse des hétérosides d'alcool dans les tissus végétaux, le rendement de la réaction étant excellent dans des conditions fort compatibles avec la vie de la cellule.

Nous avons vérifié que la poudre fermentaire agit, ainsi que la plupart des ases, comme un catalyseur : l'addition d'une plus grande quantité de ferment, l'action de températures variables ne changent pas l'état d'équilibre ; seule, la vitesse change.

La plupart des réactions biologiques qui concernent le métabolisme des sucres doivent mettre en jeu des glucides sous la forme naissante que nous avons pu saisir dans le cas de l'hydrolyse des phénolglucosides  $\beta$ . Ceci expliquerait, peut-être, les difficultés que rencontrent beaucoup de chercheurs dans des synthèses biochimiques de glucides plus complexes. Des essais en cours nous montreront si la généralisation de ce phénomène peut être tentée.

De plus, les ases qui effectuent ces réactions sont insolubles dans le milieu, et on doit considérer qu'il existe deux ferments dans la poudre de feuilles de *Salix purpurea* : une *phénolglucosidase*  $\beta$  qui hydrolyse de façon irréversible l'hétéroside de phénol, et une *alcool glucosidase*  $\beta$  qui effectue très rapidement la synthèse de l'alcool glucoside en présence de glucose naissant et qui provoque ensuite une lente hydrolyse de l'alcool glucoside  $\beta$  ainsi formé.

Ces deux propriétés, insolubilité dans le milieu où s'effectue la réaction, et grande vitesse de synthèse pour une hydrolyse très lente, ont déjà été constatées pour d'autres ferments, comme la lipase du Ricin.

Quelle est la nature du glucose naissant, ainsi mis en évidence ? On sait que, dans la molécule des hétérosides  $\beta$ , le glucose existe sous forme d'un  $\beta$ -*pyranose*. Il est probable qu'au cours de l'hydrolyse il n'y a qu'une modification transitoire de la structure spatiale du glucose, le glucose stable, ordinaire, étant également un  $\beta$ -*pyranose*.

Des recherches sont poursuivies : elles apporteront peut-être une solution à l'étude de ces phénomènes.

---