

# Recherches sur l'Isomérisation d'Hétérosides cyanogénétiques

Par VICTOR PLOUVIER

L'amygdalosite résulte de l'union du nitrile phénylglycolique gauche avec deux molécules de glucose. Traité par une solution diluée d'alcali, il donne une substance plus soluble que DAKIN (1) a obtenue à l'état cristallisé : c'est l'isoamygdalosite correspondant au nitrile phénylglycolique racémique. M. H. HÉRISSEY (2) a précisé ce mode opératoire.

L'amygdonitrileglucoside résulte de l'union du nitrile phénylglycolique gauche avec une molécule de glucose. Par action de la baryte diluée, CALDWELL et COURTAULD (3) l'ont isomérisé en prulaurasoside correspondant au nitrile phénylglycolique racémique.

Nous avons examiné de plus près ces deux réactions.

1° *Amygdalosite*. — Nous avons constaté que des solutions d'amygdalosite abandonnées dans des flacons à la température ordinaire voient leur pouvoir rotatoire augmenter. Cette augmentation est accélérée par une élévation de température. Plus le verre des flacons est alcalin, plus l'augmentation est rapide.

Pour préciser ces résultats, nous avons préparé des solutions-tampons de  $pH$  déterminés ( $PO^4HNa^2$  et  $PO^4H^2K$ ). Nous avons obtenu les résultats suivants en additionnant 10 centimètres cubes de chaque solution de 0<sup>gr</sup>,20 d'amygdalosite et en les chauffant en tubes scellés au bain-marie bouillant pendant des temps variables :

$pH$	4,6	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,6
Amygdalosite	— 1° 31'	— 1° 33'	— 1° 37'	— 1° 40'	— 2°	— 2° 2'	— 2° 2'	— 2° 4'	— 2° 5'
Initial $\alpha$ = — 1° 29'	— 1	— 1° 34'	— 1° 37'	— 1° 44'	— 1° 54'	— 2° 2'	— 2° 3'	— 2° 2'	— 2° 7'
Après 1/2 heure..	— 1° 39'	— 1° 40'	— 1° 48'	— 1° 59'	— 2° 4'	— 2° 6'	— 2° 8'	— 2° 12'	— 2° 13'
Après 2 heures..									
Amygdonitrile-glucoside.....	— 1° 1'	— 1° 9'	— 1° 12'	— 1° 30'	— 1° 48'	— 1° 47'	— 1° 48'	— 1° 46'	— 1° 47'
Initial $\alpha$ = — 53'									
Après 1/2 heure.....									

(1) DAKIN, *Journ. Chem. Soc. of London*, 1904, t. LXXXV, p. 1512.

(2) HÉRISSEY, *Journ. pharm. et chim.*, 1907, t. XXVI, p. 198.

(3) CALDWELL et COURTAULD, *Journ. Chem. Soc. of London*, 1907, t. XCI, p. 673.

A une même température, l'isomérisation dépend du  $pH$  et du temps de chauffe. Elle augmente avec le  $pH$  : à  $pH = 4,6$ , elle est commencée en une demi-heure à  $100^{\circ}$  ; à  $pH = 7$ , elle est de 66 p. 100 ; à  $pH = 8,6$ , elle est de 80 p. 100. Elle augmente également avec la durée de chauffe : en une demi-heure à  $pH = 6$  à  $100^{\circ}$ , elle est de 45 p. 100 ; en une heure, elle est de 55 p. 100 et en deux heures, de 65 p. 100.

Une élévation de température augmente la vitesse d'isomérisation. Nous avons placé à des températures déterminées des solutions d'amygdalosite de  $pH = 7,4$  : à  $70^{\circ}$ , l'isomérisation est totale en un jour ; à  $34^{\circ}$ , il faut environ huit mois ; à  $19^{\circ}$ - $20^{\circ}$ , 75 p. 100 sont transformés en un an ; à  $0^{\circ}$ , la réaction est encore plus lente.

Le pouvoir rotatoire initial de toutes nos solutions ( $\alpha = -1^{\circ}29'$ ) correspond au pouvoir rotatoire spécifique de l'amygdalosite :  $[\alpha_D]^{20} = -40^{\circ},4$ . Le pouvoir rotatoire de ces solutions après isomérisation ( $\alpha = -2^{\circ}13'$ ) correspond à un pouvoir rotatoire spécifique  $\alpha_D = -60^{\circ}$ . Or, le pouvoir rotatoire théorique de l'isoamygdalosite est :  $[\alpha_D] = -52^{\circ},6$ . Le pouvoir rotatoire observé en est donc très différent.

La vitesse d'isomérisation ne présente aucun palier correspondant à l'isoamygdalosite : celui-ci ne serait qu'un mélange de  $d + l$  amygdalosite ; nous avons séparé ces deux constituants par cristallisation dans l'alcool à  $95^{\circ}$ .

Pour préparer l'isoamygdalosite, M. H. HÉRISSEY (1) laisse pendant douze heures à  $25^{\circ}$  une solution d'amygdalosite dans la baryte N/200. Si on abandonne plus longtemps l'amygdalosite au contact de l'alcali, le stade isoamygdalosite est dépassé, et celui-ci est transformé. Il est remarquable que l'isomérisation ne s'arrête pas à l'hétéroside racémique.

Dans les manipulations effectuées sur l'amygdalosite, tout agent susceptible d'amener le  $pH$  au-dessus de 7 peut provoquer une isomérisation rapide. En particulier, l'addition de  $CO^3Ca$  destiné à neutraliser l'acidité et à éviter tout risque d'hydrolyse de l'hétéroside, élève le  $pH$  à 8,8 environ. Or, dans ces conditions une demi-heure de chauffage à  $100^{\circ}$  suffit pour isomériser entièrement l'amygdalosite.

2° *Amygdonitrileglucoside*. — Nous avons effectué des expériences semblables sur l'amygdonitrileglucoside. Nos résultats, consignés dans le tableau précédent, montrent que l'amygdonitrileglucoside est plus facile à isomériser que l'amygdalosite.

Le  $pH$  et la température sont, ici encore, les deux facteurs qui influent sur la vitesse d'isomérisation.

A  $pH = 4,6$ , l'isomérisation est de 16 p. 100 en une demi-heure à  $100^{\circ}$  ; à  $pH = 6,5$  elle est totale pendant ce même temps.

Le pouvoir rotatoire initial de nos solutions ( $\alpha = -53'$ ) correspond au pouvoir rotatoire spécifique de l'amygdonitrileglucoside  $[\alpha_D]^{20} = -25^{\circ},6$ . Le pouvoir rotatoire final ( $\alpha = -1^{\circ}48'$ ) correspond au pouvoir rotatoire spécifique du prulaurasoside  $[\alpha_D] = -52^{\circ}$ . L'isomérisation s'arrête à ce stade : le prulaurasoside est très stable.

L'amygdonitrileglucoside a été découvert plusieurs fois dans les végétaux. Au cours

(1) HÉRISSEY, *loc. cit.*

de son extraction, il a certainement subi un début d'isomérisation. On n'obtient cependant, par cristallisation dans l'ester acétique, que l'amygdonitrileglucoside, le prulaurasoside étant beaucoup plus soluble et restant dans les eaux-mères.

L'addition de  $\text{CO}^3\text{Ca}$  à l'alcool qui sert à épuiser les organes d'une plante favorise beaucoup l'isomérisation. C'est ainsi que M. H. HÉRISSEY (1) signale la présence possible du prulaurasoside à côté de l'amygdonitrileglucoside extrait des feuilles de *Photinia serrulata* Lindl. Le prulaurasoside observé dans ce cas peut résulter de l'isomérisation de l'amygdonitrileglucoside au cours de la préparation.

Nous examinerons s'il en est de même pour les végétaux où l'on a signalé le prulaurasoside.

(1) HÉRISSEY, *Journ. Pharm. et Chim.*, 1912, (7), t. V, p. 574.