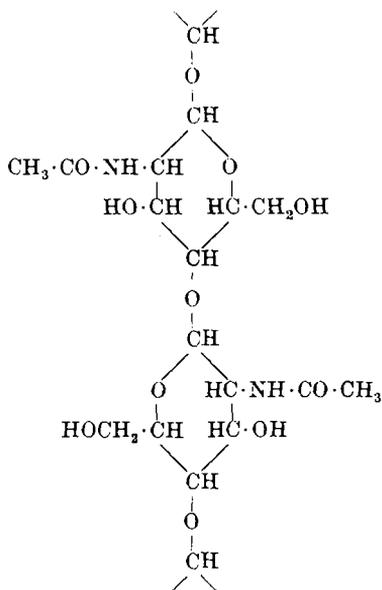


47. Comparaison chimique de la chitine et de la cellulose

par Kurt H. Meyer et H. Wehrli.

(20. II. 37.)

On sait que, dans les champignons, la cellulose est remplacée par la chitine. Cette chitine assume un rôle biologique et des fonctions analogues à celles de la cellulose dans le monde végétal par ailleurs; elle constitue les parois cellulaires, ainsi que le squelette possédant de la résistance mécanique. Ce parallélisme dans les fonctions est basé sur un parallélisme des propriétés physiques et chimiques. On sait que la cellulose peut être scindée en molécules de glucose; par des réactifs presque identiques, la chitine peut être scindée en molécules de glucosamine. Cela a conduit depuis longtemps les chimistes à attribuer à la chitine une structure analogue à celle de la cellulose. Si *Jacobson*, dans son traité, a déjà exposé la théorie selon laquelle la cellulose est formée de très grosses molécules dans lesquelles des restes de glucose sont réunis les uns aux autres par des liaisons du type glucosidique, *Fürth* et *Russo*¹⁾ ont émis une manière de voir analogue pour la chitine. *K.-H. Meyer* et *Mark*²⁾ ont développé cette même hypothèse en ce qui concerne la chitine; ils indiquent la formule détaillée:



¹⁾ Beitr. chem. Physiol. Pathol. **8**, 161 (1906).

²⁾ B. **51**, 1936 (1928).

Les travaux ultérieurs de *Zechmeister* et *Toth*¹⁾ et de *Bergmann* et *Zervas*²⁾ ont confirmé cette formule, aujourd'hui universellement admise.

Plus tard, *Kurt H. Meyer* et *Pankow*³⁾ se sont basés sur l'analyse des diagrammes roentgénographiques pour tirer de cette formule un modèle spatial présentant de très grandes analogies avec le modèle spatial plus ancien que *Kurt H. Meyer* et *Mark* avaient développé pour la cellulose.

Pour autant qu'il est possible de le dire pour des corps chimiques de degré de polymérisation très élevé, formés de molécules semblables mais non rigoureusement identiques, la chitine animale est identique, au point de vue chimique, à la chitine végétale. Cette identité a été confirmée par *Karrer*⁴⁾, qui a constaté l'identité de l'action de la « chitinase », ferment du tractus digestif de l'escargot, sur les deux espèces de chitine. Cette identité a encore été l'objet d'un long travail de *Diehl* et *van Iterson*⁵⁾. Ces auteurs ont pu montrer que les deux chitines ne présentent pas de différences essentielles dans leurs propriétés physiques et chimiques. *Van Iterson*, *Kurt H. Meyer* et *Lothmar*⁶⁾, finalement, ont montré l'identité de l'arrangement spatial des atomes dans les deux chitines.

Dans le présent travail, nous avons étudié la question de savoir jusqu'à quel point la chitine et la cellulose possèdent vraiment des propriétés pareilles et jusqu'à quel point, d'autre part, le groupe $-NH \cdot CO \cdot CH_3$, remplaçant, dans la chitine, une fonction hydroxyle modifie les propriétés chimiques et physiques de ce corps⁷⁾.

Poids moléculaire et longueur des chaînes.

La chitine a été préparée de la manière classique, en traitant des coquilles de crustacés par la soude caustique diluée, puis par l'acide chlorhydrique dilué, et extrayant ensuite à l'alcool. Voici les résultats de l'analyse de cette chitine :

$C_8H_{13}O_5N$	Calculé	C 47,3	H 6,4%	N 6,89	CH_3CO 22,17%
	Trouvé	„ 46,8	„ 7,09%	„ 6,83	„ 20,47%
	Cendres :	0,5%			

Ces chiffres montrent que le traitement à la soude caustique et à l'acide chlorhydrique a entraîné une légère scission du groupe acétyle. *Diehl* et *van Iterson*⁸⁾ ont obtenu, à partir du champignon *Phycomyces blakesleeanus*, par un procédé beaucoup moins brutal, une chitine contenant 22,1% d'acétyle, c'est-à-dire le chiffre théorique.

Si l'on applique à la chitine préparée ainsi le traitement par la liqueur de *Fehling* classique pour la cellulose, pour déterminer

¹⁾ B. 65, 1706 (1932).

²⁾ B. 64, 2436 (1931); Naturwiss. 19, 20 (1931).

³⁾ Helv. 18, 589 (1935).

⁵⁾ Koll. Z. 73, 142 (1935).

⁴⁾ Helv. 12, 616 et 986 (1929).

⁶⁾ R. 55, 61 (1936).

⁷⁾ Pour plus de détails voir la thèse de *H. Wehrli*, Genève (1937).

⁸⁾ Koll. Z. 73, 142—146 (1935).

Viscosité de la chitine de champignons.

Durée d'écoulement d'acide nitrique à 50%, à 0° : 52,8 secondes. Durée d'écoulement d'une solution de chitine à 0,8%, à 0°, après:

0 heures (extrapolation graphique)	= 438	secondes
½ „	= 424	„
1 „	= 412	„
2 „	= 397	„
3 „	= 370,5	„
3½ „	= 364	„
Viscosité relative (à 0 heure)	= 8,3	
	$k \times 10^3 = 131$	

Les chiffres de la viscosité relative de substances très fortement polymérisées varient considérablement en fonction de la concentration. Nous avons utilisé par conséquent la « viscosité propre » k , introduite par *Fikentscher*¹⁾ et tirée de la viscosité relative z et de la concentration c , d'après l'équation suivante:

$$\log z = \left(\frac{75 k^2}{1 + 1,5 k \cdot c} + k \right) c.$$

La valeur obtenue ainsi pour la chitine animale en solution nitrique, $k \times 10^3 = 143$, et celle de la chitine végétale $k \times 10^3 = 131$, correspondent à peu près à celle que donne la cellulose du bois dans de l'oxyde de cuivre ammoniacal ($k \times 10^3 = 130 - 170$).

On en tire la conclusion que la chitine, après sa purification chimique, et la cellulose isolée du bois par un procédé chimique, ont des poids moléculaires semblables.

Dégradation hydrolytique.

La nature des liaisons chitobiosidiques.

La dégradation hydrolytique de la chitine sous l'action catalytique des ions hydrogène se fait au pont glucosidique. La chaleur d'activation de cette réaction est une fonction caractéristique de cette liaison. On peut la déterminer à l'aide du coefficient de température de la vitesse de scission; cette grandeur, qui caractérise la liaison scindée, peut être comparée aux chaleurs d'activation connues de réactions analogues dans le cas de corps connus de petit poids moléculaire. A l'aide de cette méthode, *Kurt H. Meyer*, *Hopff* et *Mark*²⁾ ont pu montrer que la chaleur d'activation de l'hydrolyse acide de l'amidon est identique à celle de l'hydrolyse acide du maltose, ce qui, selon ces auteurs, est un argument pour l'analogie des liaisons hydrolysées dans l'amidon et dans le maltose. *Freudenberg*³⁾ a confirmé et approfondi ce résultat en appliquant le même procédé à la cellulose et en déterminant la chaleur d'activation de l'hydrolyse de la cellulose par de l'acide sulfurique à 29 000 cal/mol.

¹⁾ Cellulosechemie 13, 58 (1932).

²⁾ B. 62, 1103 (1929).

³⁾ B. 63, 1510 (1930).

La chaleur d'activation U s'obtient au moyen de deux valeurs de la constante de vitesse, k_1 et k_2 aux températures absolues T_1 et T_2 , par l'équation suivante:

$$U = R \cdot T_1 T_2 \left(\frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{T_1 - T_2} \right)$$

Les constantes de vitesse de l'hydrolyse dans l'acide nitrique à 50% ont été déterminées à 25° et à 36,5°. Nous avons suivi le cours de l'hydrolyse à l'aide de l'indice de cuivre, la méthode de *Willstätter-Schudel* n'ayant pas donné des résultats satisfaisants.

Gr. de chitine	Durée d'hydrolyse	Cuivre réduit	Restes de glucose
<i>Hydrolyse à 25°.</i>			
0,25	8 h.	0,031 gr.	13,1
0,25	23 h. $\frac{1}{4}$	0,056 „	7,4
0,25	47 h. $\frac{1}{2}$	0,083 „	5
<i>Hydrolyse à 36,5°.</i>			
0,25	2 h.	0,029 gr.	14
0,25	5 „	0,069 „	6
0,25	21 „	0,171 „	2,4

Pour le calcul du coefficient de température de l'hydrolyse, on ne peut se baser que sur la partie des courbes d'hydrolyse qui suivent un premier laps de temps de 3 heures, car ce n'est qu'après 3 heures que la dissolution de la chitine était intégrale. L'hydrolyse de la chitine suivra la marche d'une réaction monomoléculaire vu le très grand excès d'acide nitrique. La formule suivante intervient donc dans le calcul des constantes de vitesse:

$$k = \frac{1}{0,434 (t_1 - t_2)} \cdot \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

a , quantité de glucosamine en gr., resp. quantité correspondante de cuivre réduit obtenu théoriquement après hydrolyse intégrale de la chitine mise en œuvre. Avec 0,25 gr. de chitine on obtiendra $a = 0,413$ gr. Cu.

x_1 , quantité de glucosamine en gr. formée au cours de l'hydrolyse au temps t_1 , resp. quantité correspondante de cuivre réduit.

x_2 , chiffres analogues correspondant au temps t_2 .

On obtient $k_{36,5^\circ} = 6,1 \times 10^{-4}$

$k_{25^\circ} = 1,0 \times 10^{-4}$

Ces chiffres représentent les moyennes constantes de vitesse, car *Freudenberg* et *Kuhn*¹⁾, par leurs études approfondies de la cinétique de l'hydrolyse des polysaccharides, ont montré que la vitesse de scission des grandes chaînes diffère légèrement de celle des oligosaccharides formés aux cours de la réaction.

¹⁾ B. 65, 484 (1932).

Cependant, les deux valeurs moyennes permettent un calcul approximatif de la chaleur d'activation. D'après l'équation indiquée ci-dessus, on obtient:

$$A = 29500 \text{ cal.}$$

Cette valeur est pratiquement identique à celle trouvée pour la cellulose et est entièrement en accord avec l'hypothèse de l'existence, dans la chitine, des mêmes liaisons du type β que dans la cellulose.

Solubilité et gonflement de la chitine.

En conformité avec les données de la bibliographie, on trouve que la chitine n'est soluble que dans les acides minéraux. La dissolution est accompagnée d'une dégradation hydrolytique dont le degré peut être déterminé à l'aide de l'indice de cuivre du produit qui se reprécipite de la solution acide par l'adjonction d'ammoniac.

Voici un exemple: 5 gr. de chitine sont dissous à 0° dans 100 cm³ d'acide nitrique à 45%; la solution est versée dans de l'eau. La chitine centrifugée, puis filtrée est lavée sur filtre et séchée à poids constant. Rendement: 4,1 gr. = 80%.

Le diagramme aux rayons X était pareil à celui de la matière première. L'indice de cuivre, 3,9, correspond à un nombre de restes de sucre de 39; en d'autres termes, la reprécipitation s'accompagne d'une dégradation considérable.

Les dissolvants minéraux de la cellulose, oxyde de cuivre ammoniacal, solutions de chlorure de zinc, de rhodanate de calcium, etc., ne dissolvent pas la chitine.

Voici le résumé de quelques expériences:

Acide	Concentration	Dissolution en 24 h.	Dégradation
Acide chlorhydrique	38%		forte
„ phosphorique	85%	„ „ 1 „	„ moyenne
„ „	45%	„ „ 3/4 „	„ „
„ sulfurique	98%	„ „ 3/4 „	„ forte
„ „	65%	„ „ 1/2 „	„ „
Oléum	10%	„ „ 3/4 „	„ „
Acide nitrique	45%	„ „ 1/4 „	„ faible
Mélange nitrant		„ „ 1 „	„ forte
Acide nitrique	68%	Pas de dissolution après 24 heures	„ faible
„ formique	90%	id.	
„ „	60%	id.	

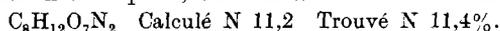
Un faisceau de fibres de chitine a été plongé pendant 2 jours dans de la soude caustique à 40%. Le diagramme aux rayons X obtenu avec ces fibres de chitine, sans aucun lavage, était entièrement identique à celui de la chitine primitive. En d'autres termes, dans le cas de la chitine, il ne se produit pas de phénomènes analogues à ceux de la mercerisation de la cellulose.

Ethérisation de la chitine.

Nos résultats concordent avec ceux de *Schorigine*¹⁾ qui a obtenu une nitro-chitine par l'action de l'acide nitrique fumant.

L'acide nitrique à 65 % n'a aucun effet nitrifiant sur la chitine. Le diagramme aux rayons X ne présente pas de modifications. Un composé analogue au composé de *Knecht* semble ne pas exister.

Nitro-chitine. Lorsque l'on traite pendant 48 heures la chitine par l'acide nitrique fumant à la température ordinaire, on obtient une mono-nitro-chitine. En la soumettant au vide jusqu'à constance du poids, on élimine l'excès d'acide nitrique.



La nitrochitine donne un diagramme de fibre; la période d'identité dans l'axe de la fibre est égale à celle de la chitine.

Les interférences sont indiquées (CuK α dans le tableau suivant:

Tableau I.

Interférence	Nr.	$\sin \frac{\theta}{2}$	d. en Å	Intensité
0 (équateur)	A_1	0,070	11,0	<i>f</i>
	A_2	0,091	8,45	<i>m</i>
	A_3	0,122	6,31	<i>f</i>
	A_4	0,156	4,93	<i>m</i>
	A_5	0,176	4,37	<i>m</i>
	A_6	0,193	3,99	<i>g</i>
	A_7	0,217	3,55	<i>m</i>
1	—	—	—	—
2	II_0	0,149	5,16	<i>g</i>
	II_1	0,195	3,95	<i>m</i>
	II_2	0,223	3,45	<i>f</i>
3	III_1	0,223	3,45	<i>tg</i>
4	IV_0	0,298	2,58	<i>f</i>

tg = très forte; *g* = forte; *m* = moyenne; *f* = faible.

L'acétylation de la chitine a été étudiée également par *Schorigine*²⁾. En traitant la chitine par de l'anhydride acétique et du gaz chlorhydrique, il obtint un produit contenant 2,99 groupes acétyle par reste de glucosamine; d'autres méthodes donnèrent des produits d'une teneur inférieure en acétyle.

Nous avons obtenu un produit avec 38,5% de CH_3CO correspondant à 2,5 groupes acétyle, en traitant 2,5 gr. de chitine par un mélange de 40 cm³ d'acide acétique, 40 cm³ d'anhydride acétique et 200 gr. de chlorure de zinc. La réaction a été prolongée jusqu'à dissolution complète, ce qui a été obtenu au bout de trois mois. Le produit est soluble dans l'acide formique à 90%. L'indice de cuivre et la viscosité dans l'acide formique montrent que le produit est fortement dégradé. Viscosité propre: $k \times 10^3 = 48$.

La chitine se prête donc beaucoup plus difficilement que la cellulose à l'éthérisation.

¹⁾ B. 67, 1712 (1934).

²⁾ B. 68, 971 (1935).

Désacétylation de la chitine; la poly-glucosamine. Constitution et longueur de la chaîne de la poly-glycosamine.

On sait que, par traitement avec de l'alcali concentré, on peut éliminer, au moins partiellement, les groupes acétyles. On obtient ainsi un produit appelé chitosane, que *Fürth* et *Russo*¹⁾, et plus tard *Löwy*²⁾, ont examiné très complètement. Ces auteurs ont constaté que la chitosane forme des sels cristallisés. Ils la considèrent comme une mono-acétyle-glucosamine polymérisée.

Nous croyons qu'il faut s'attendre à obtenir, par cette saponification, une poly-glucosamine, de longueur de chaîne probablement inférieure à celle de la matière première puisque le traitement par la soude caustique entraînera toujours une certaine scission.

Un traitement très prolongé avec de la soude concentrée élimine les fonctions acétyles presque en totalité. Seulement 10 % de l'azote de la chitosane finissent par ne pas donner les réactions de l'azote amino libre. Nous estimons que ceci est dû au fait qu'il est très difficile d'obtenir un achèvement intégral des réactions dans le système hétérogène dans lequel on est obligé de travailler.

5 gr. de chitine reprecipitée sont traités, 35 à 40 heures, au bain-marie, avec 30 gr. de soude caustique à 50%. On obtient 3,4 gr. de poly-glucosamine, soit un rendement de 65%. Ce rendement peut être encore augmenté d'environ 10% par une prolongation considérable du temps de chauffe. Il serait vain de vouloir utiliser une concentration plus élevée de la soude caustique, vu sa solubilité dans l'eau à 80—100°.

L'indice de cuivre de 9,1 conduit à la présence d'environ 25 restes de sucre. La viscosité propre de cette poly-glucosamine est $k \times 10^3 = 46$. Ce chiffre permet également de conclure à la présence de 20 à 30 restes de sucre dans la chaîne.

Les dosages d'azote d'après *van Slyke*³⁾ ont donné 9,7—9,9% N. En d'autres termes, il ne s'agit pas d'une poly-glucosamine pure. Mais la purification ne peut se faire que par reprecipitation, qui s'accompagne toujours d'une dégradation.

Le dosage de l'acétyle, d'après *Brach*⁴⁾, a donné 1,1% d'acétyle, en d'autres termes, la chitosane contient encore 6% de l'acétyle primitif.

Fürth et ses collaborateurs ont trouvé que les sels de la chitosane avec les acides minéraux cristallisent facilement. Malgré cette propriété, nous ne croyons pas que ces sels soient des corps homogènes. Il s'agit plutôt de mélanges de poly-glucosamines de longueur de chaîne à peu près égale et relativement petite. Un oligosaccharide qui se comporte de la même façon s'obtient lors de la dégradation de cellulose acétylée. Il a été découvert par *Hess*, qui le considérait comme l'acétate d'une biosane. Mais *Freudenberg*⁵⁾ a montré que c'était — malgré sa facilité de cristallisation — un mélange d'oligosaccharides contenant encore à peu près 10 restes de glucose.

¹⁾ Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 163—190 (1906).

²⁾ Bioch. Z. **23**, 47—60 (1910).

³⁾ B. **43**, 3170 (1910).

⁴⁾ Bioch. Z. **38**, 468 (1912).

⁵⁾ B. **63**, 1503, 1510 (1930).

Les résultats suivants sont en concordance avec nos suppositions.

Le chlorhydrate de la poly-glucosamine fut préparée en précipitant par la quantité calculée d'acide chlorhydrique une solution de la base libre dans l'acide acétique dilué. Le précipité fut recristallisé deux fois dans l'eau chaude, lavé à l'acétone et l'éther et séché. Le produit contenant deux molécules d'eau de cristallisation fut deshydraté à 110° sous une pression de 10 mm.

$C_6H_{16}O_6NCl$	Calculé C 30,9	H 6,86	N 6,02	Cl 15,2%
	Trouvé „ 31,4	„ 6,60	„ 5,82	„ 15,6%

La détermination de l'indice de cuivre et de la viscosité permet de calculer approximativement le degré de polymérisation. L'indice de cuivre de 10,8 conduit à environ 15 restes. La viscosité propre est $k \times 10^3 = 69$, ce chiffre montre qu'il s'agit d'un corps dont le poids moléculaire est élevé, quoique de beaucoup inférieur à celui de la chitine.

Désamination de la poly-glucosamine.

Une observation intéressante est la suivante: lorsqu'on fait réagir du chlorhydrate de poly-glucosamine avec du nitrite d'argent, on n'obtient pas, même dans les conditions les moins énergiques, une poly-hexosane, mais il se forme immédiatement, par hydrolyse, des produits de faible poids moléculaire, comme le montrent à la fois les propriétés physiques (diminution rapide de la viscosité) et les propriétés chimiques.

Le seul produit qu'on trouve dans la solution est un monosaccharide, qui donne avec la phénylhydrazine la glucosazone.

Voici une expérience qui met en évidence la rapide chute de la viscosité après l'introduction du nitrite d'argent:

Durée d'écoulement de l'eau à 0°: 32,6 secondes. Durée de l'écoulement du chlorhydrate de poly-glucosamine en solution à 5% à 0°:

après 0 heure (extrapolation graphique)	= 1426 secondes
„ 1/2 „	= 1425 „
„ 1 „	= 1421 „

Ensuite, les 3,5 cm³ de solution de chlorhydrate de poly-glucosamine ont été additionnés, dans le viscosimètre, de 0,3 gr. de nitrite d'argent solide. Pour bien mélanger, on a agité la solution, ce qui a été suivi d'un fort dégagement d'azote durant 45 minutes.

Durée d'écoulement après l'addition de nitrite d'argent:

3/4 d'heure après l'addition	= 47,1 secondes
1 1/4 „ „ „	= 46,4 „
2 1/4 „ „ „	= 45,5 „

Il en résulte que la transformation du groupe NH₂ en OH est accompagnée de l'hydrolyse du pont glucosidique. Il nous semble que la molécule est transformée d'abord en un produit instable (composé diazoïque?) qui se décompose simultanément par l'hydrolyse au pont glucosidique et par l'élimination de l'azote du groupe aminé. Cette action hydrolysante rappelle les actions des enzymes,

qui s'attachent probablement aussi non pas seulement au groupe glucosidique, mais rendent labile ce groupe en formant une combinaison intermédiaire dans laquelle interviennent aussi d'autres parties de la molécule.

Remarque.

Pendant la correction des épreuves nous avons pris connaissance d'un travail important de *G. E. Clark* et *A. F. Smith* (*J. physical chem.* **40**, 863 (1936)). Ces auteurs ont étudié l'action sur la chitine de diverses substances, ainsi que les diagrammes aux rayons X de la chitine et de ses dérivés. La plupart des résultats sont en harmonie avec ceux du présent travail; cependant une différence entre leur diagramme de la nitrochitine et le nôtre fait penser que leur substance n'est pas identique à celle obtenu par nous. En outre, *Clark* et *Smith* ont étudié une chitosane; cette substance doit être regardée comme un produit de dégradation des polyglycosamines décrites ici.

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique
et organique de l'Université.

48. Recherches sur les réactifs organiques, susceptibles d'applications à l'analyse minérale. I. La 9-méthyle-2-3-7-trioxy-6-fluorone, réactif spécial des cations de l'antimoine

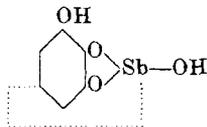
par **Roger Duckert.**

(24. II. 37.)

Dans une communication faite à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, *G. Gutzeit*, *R. Weibel* et nous-même¹⁾ annonçons la découverte d'un nouveau réactif de l'antimoine, dérivant de l'oxyhydroquinone.

Nous avons été amenés à diriger nos recherches vers les polyphénols par cette remarque de *H. Causse*²⁾: « La réaction de l'anhydride antimonieux sur les phénols ne s'applique qu'aux composés ayant leurs fonctions en position ortho ».

*F. Feigl*³⁾ a complété il y a quelques années l'étude des complexes de l'antimoine avec la pyrocatechine et le pyrogallol que *Causse* avait découverts. Il a également mis au point le dosage du cation Sb^{+++} par le pyrogallol et donné la formule du complexe:



¹⁾ *G. Gutzeit*, *R. Weibel* et *R. Duckert*, *C. r. Soc. Phys. Gen.* **51**, 62 (1934).

²⁾ *H. Causse*, *C. r.* **114**, 1074 (1892); *H. Causse* et *C. Bayard*, *C. r.* **115**, 507 (1892).

³⁾ *F. Feigl*, *Z. anal. Ch.* **64**, 43 (1924).