

CHROM. 3846

Chromatographie en phase gazeuse de dérivés palmitoylés de sucres simples

Des dérivés acylés de sucres simples (hexoses) ont été récemment isolés de lipides de diverses espèces bactériennes¹ ou de *Mycoplasma*², et la dégradation de polyacyl mannosides de glycérophosphoryl-inositol³ est susceptible d'en fournir.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés au comportement, en chromatographie en phase gazeuse, de substances modèles constituées par de l'acide palmitique lié à un hexose (glucose, mannose, ou glucosamine). La plupart de ces substances avait été synthétisée au cours d'un travail antérieur⁴.

Nous avons utilisé un appareil Aerograph modèle 204B, équipé, soit d'une colonne remplie de Chromosorb W (100-120 mesh) à 10% de gomme de silicone SE 30, de 33 cm de longueur (colonne A), soit d'une colonne remplie de Chromosorb W à 3% de gomme de silicone SE 52, de 200 cm de longueur (colonne B). L'azote est le gaz vecteur, avec un débit de 25 ml/min.

Cas du palmitoyl-6 D-glucose

Le palmitate de glucose libre, $C_{22}H_{42}O_7$ (P.M. 418), se décompose sur la colonne. Trois types de dérivés plus volatils ont été essayés:

le *tétra-triméthylsilyl-éther* (dérivé TMS), préparé selon SWEELEY *et al.*⁵, $C_{34}H_{74}O_7Si_4$ (P.M. 707);

le *tétra-acétate*, obtenu par action de l'anhydride acétique dans la pyridine, $C_{30}H_{50}O_{11}$ (P.M. 586);

le *tétraméthyl-éther*, obtenu par méthylation par l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent, du palmitoyl-6 α -D-glucopyranoside de méthyle, $C_{26}H_{50}O_7$ (P.M. 474).

Sur colonne A ou B, ces trois dérivés fournissent chacun un pic distinct, accompagné de faibles pics secondaires dont l'origine n'a pas été recherchée. Sur colonne A, le dérivé méthylé est élué nettement plus rapidement que les deux autres qui restent

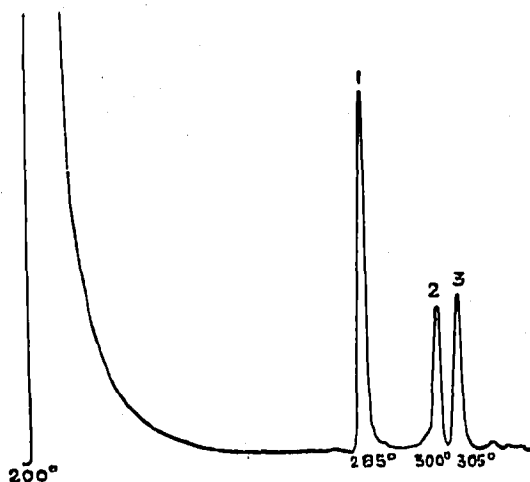


Fig. 1. Chromatogramme des dérivés du palmitoyl-6 D-glucose; pic 1: dérivé méthylé; pic 2: dérivé TMS; pic 3: dérivé acétylé.

pratiquement confondus. Sur colonne B, les trois dérivés sont élués dans l'ordre suivant (en température programmée): dérivé méthylé, dérivé TMS, dérivé acétylé (voir Fig. 1).

Le dérivé méthylé est donc d'une utilisation avantageuse, mais la simplicité de préparation du dérivé TMS peut rendre ce dernier plus commode.

Influence de la position du reste palmitoylé sur le glucose

Nous disposons de palmitoyl-6 D-glucose, de son α -glucoside de méthyle, de palmitoyl-2 α -D-glucopyranoside de méthyle, et de palmitoyl-3 D-glucose.

Le mélange de palmitoyl-6 glucose et de palmitoyl-3 glucose, sous forme de dérivés TMS, se sépare bien sur colonne A, en température programmée, l'isomère acylé en trois étant élué le premier (voir Fig. 2).

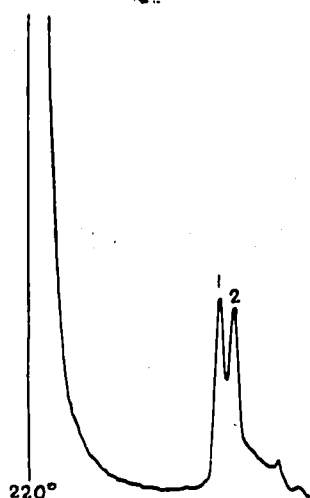


Fig. 2. Chromatogramme des dérivés TMS du palmitoyl-3 D-glucose (pic 1) et du palmitoyl-6 D-glucose (pic 2).

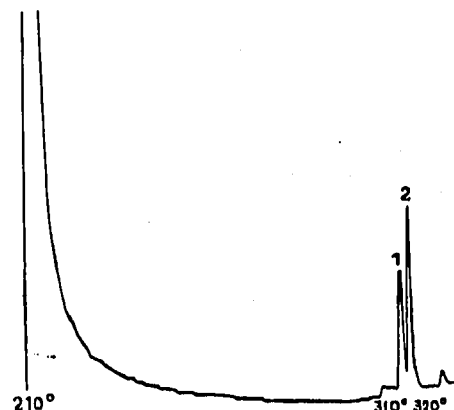


Fig. 3. Chromatogramme des dérivés TMS du palmitoyl-2 α -D-glucopyranoside de méthyle (pic 1) et du palmitoyl-6 α -D-glucopyranoside de méthyle (pic 2).

Le mélange de palmitoyl-6 et de palmitoyl-2 α -D-glucopyranosides de méthyle est séparé sur colonne B (sous forme de dérivés TMS), l'isomère acylé en deux étant élué le premier (Fig. 3).

Des isomères de position sont donc séparables. Dans les cas étudiés, c'est l'ester palmitique de la fonction alcool primaire qui est élué le dernier. Ceci peut être dû au plus grand encombrement de la molécule de dérivé 6-palmitoylé par rapport aux esters de fonctions alcools secondaires, ou à la plus grande facilité d'équilibration des diverses formes conformationnelles des dérivés 2- et 3-palmitoylés, à la température de la colonne, ce qui conduirait à des formes riches en substituants axiaux.

Influence de la nature du sucre

Nous avons comparé le comportement (sous forme de dérivé TMS) du palmitoyl-6 α -D-glucopyranoside et du palmitoyl-6 α -D-mannopyranoside de méthyle; ces

deux substances ne diffèrent que par la configuration du centre en deux de l'hexose: l'hydroxyle est équatorial dans le cas du glucose, axial dans celui du mannose.

Sur colonne A, en température programmée, le dérivé TMS du mannoside est élué avant celui du glucoside, en accord avec les travaux de SWEETLEY⁶ sur les sucres simples, qui ont montré que les dérivés de sucres sont élués d'autant plus rapidement qu'ils sont plus riches en hydroxyles axiaux.

Le palmitoyl-3 diisopropylidényl-1:2,5:6 D-glucofuranose, le palmitoyl-2 benzylidène-4,6 α -D-glucopyranoside de méthyle (dérivé TMS), et la N-palmitoyl tétraacétyl-1,3,4,6 D-glucosamine, peuvent aussi être chromatographiés dans ces conditions.

Le dipalmitoyl-2,6 diméthyl-3,4 α -D-glucopyranoside de méthyle $C_{41}H_{78}O_8$ (P.M. 699) a été élué de la colonne A à 320°. Par contre, le tripalmitoyl-2,3,6 méthyl-4 α -D-glucopyranoside de méthyle $C_{58}H_{106}O_9$ (P.M. 923) ne donne plus de signal détectable dans les conditions chromatographiques utilisées ici.

*Laboratoire de Chimie Biologique
de la Faculté des Sciences,
84 Grande Rue Saint-Michel,
31 Toulouse (France)*

GUY MARTIN
JEAN ASSELINEAU

1 K. WELSH, N. SHAW ET J. BADDILEY, *Biochem. J.*, 107 (1968) 313.

2 P. F. SMITH ET W. R. MAYBERRY, *Biochemistry*, 7 (1968) 2706.

3 P. BRENNAN ET C. E. BALLOU, *J. Biol. Chem.*, 243 (1968) 2975.

4 J. ASSELINEAU, *Bull. Soc. Chim. France*, (1955) 937.

5 C. C. SWEETLEY, R. BENTLEY, M. MAKITA ET W. W. WELLS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2497.

6 C. C. SWEETLEY, *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 1484.

Reçu le 15 octobre 1968

J. Chromatog., 39 (1969) 322-324