

Un Glucoside nouveau de *Betula alba* L.

Le *bétuloside* et son aglycone, le *bétuligénol*

Par A. SOSA

Dans des travaux antérieurs (1), j'ai établi le mode d'extraction et quelques propriétés d'un hétéroside inconnu avant nos recherches, isolé des écorces de *Betula alba* L. et qui a été désigné, pour rappeler son origine, sous le nom de *bétuloside*. Par hydrolyse, il donne une molécule de *d*-glucose et une molécule d'un phénol-alcool nouveau, le *bétuligénol*. Nous allons résumer l'état actuel de nos connaissances à ce sujet.

I. — Le *bétuloside*.

La méthode biochimique de BOURQUELOT (1906) nous a d'abord permis de déceler, dans les divers organes du végétal, traités à l'état frais et en diverses saisons, l'existence d'un ou plusieurs principes hydrolysables par l'émulsine.

Extraction. — On épuise les écorces fraîches par l'alcool bouillant ; après évaporation de ce dernier, on filtre pour éliminer le bétulol (bétuline) ; le liquide filtré est agité avec de l'éther. La solution aqueuse est purifiée par deux défécations successives : magnésienne et plombique. Le liquide concentré à consistance de sirop laisse déposer des cristaux de bétuloside que l'on sépare par filtration. Ce procédé rend tout à fait inutile l'emploi peu commode de l'ester acétique. Il suffit généralement d'une cristallisation dans l'alcool absolu, ou tout au plus d'une autre dans l'eau, pour obtenir le bétuloside pur. Le rendement est de 1 à 2 p. 1 000.

Propriétés physiques. — C'est une poudre blanche, anhydre, qui se présente au microscope cristallisée sous forme de tablettes incolores ; elle est peu dense, inodore, de saveur amère, lévogyre.

Point de fusion.	{	Méthode au bloc de Maquenne :	P. F. = + 187°.
		— au capillaire :	P. F. = + 190° (corr.).

(1) C. R. Acad. Sc. de Paris, t. CXCVI, p. 1827, 1933 ; Revista de la Academia de Ciencias de Madrid, t. XXXI, p. 81-99, 1934
ARCHIVES DU MUSÉUM. 6^e Série. — T. XII, 1935.

Pouvoir rotatoire spécifique (en solution aqueuse) :

$$l = 5 \text{ dm. } \left\{ \begin{array}{l} p = 0^{\text{gr}},792 ; \alpha = -3^{\circ}30' , [\alpha]_D^{18} = -44^{\circ}27 \\ v = 50^{\circ}\text{C},1 \left\{ \begin{array}{l} p = 0^{\text{gr}},892 ; \alpha = -3^{\circ}58' ; [\alpha]_D^{18} = -44^{\circ}56 \end{array} \right. \end{array} \right\} \boxed{[\alpha]_D^{18} = -44^{\circ},4}$$

Solubilités. — A froid, le bétuloside se dissout facilement dans NH^3 concentré et dans les solutions aqueuses de HONa , HOK , CO^3Na^2 ; moins dans celle de PO^4HNa^2 et très peu dans celle de CO^3HNa ; il se dissout moyennement dans OH^2 et dans l'alcool à 95° et peu dans l'alcool absolu, l'ester acétique, l'éther, l'acétone, CHCl^3 , S^2C , Cl^4C , $\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{H}$ et C^6H^6 . A l'ébullition, 1 gramme de bétuloside se dissout dans $6^{\text{gr}},5$ de OH^2 et dans $14^{\text{gr}},2$ d'alcool absolu.

Propriétés chimiques. — Le bétuloside ne contient pas d'azote. Il est neutre au tournesol ; il ne réduit pas la liqueur de Fehling, ni le NO^3Ag ammoniacal ; l'émulsine et les acides l'hydrolysent facilement en glucose et bétuligénol. Il se dissout à froid dans ClH , SO^4H^2 et NO^3H concentrés ; avec les deux derniers, on obtient respectivement une coloration rouge orangé et jaune, celle-ci virant au rouge par alcalinisation avec HOK .

En solution aqueuse (non dans l'alcool), il donne avec Cl^3Fe une coloration bleue qui disparaît par agitation avec de l'éther. Il produit la même couleur avec le réactif de JUNG-MANN : elle disparaît par ébullition. Avec le réactif de MILLON, il donne à froid une couleur orangé qui vire au rouge foncé par ébullition.

Le bétuloside n'est pas précipité par la cholestérine. Avec O^2H^2 et avec le réactif de NESSLER, il n'y a pas de réaction.

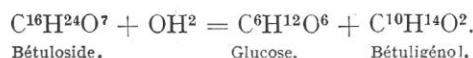
Chauffé dix heures dans l'eau à $+100^{\circ}$ en tube scellé, il n'est pas altéré. Il est attaqué par la baryte dans les mêmes conditions : la solution réduit alors la liqueur de Fehling.

Poids moléculaire. — La microméthode de RAST (1922) a fourni de mauvais résultats. Le poids moléculaire obtenu à partir de la teneur moyenne en glucose (54,45 p. 100) libéré par hydrolyse acide et diastasique et à partir de la méthode cryoscopique appliquée au bétuligénol (Poids moléculaire = 168 ; voir plus loin) donne pour le bétuloside les poids moléculaires de 331 et 330 respectivement.

Analyses et formule brute.

BÉTULOSIDE (g).	CO^2 (g).	OH^2 (g).	C (%)	H (%)	P. M.	GLUCOSE (%)	BÉTULIGÉNOL (%)
0,1753	0,3739	0,1174	58,17	7,49			
0,1805	0,3856	0,1200	58,26	7,44			
0,1825	0,3902	0,1207	58,31	7,40			
Moyenne			58,25	7,44	330	54,45	50,4
Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{24}\text{O}^7$			58,50	7,37	328	54,87	50,6

Équation d'hydrolyse. — En tenant compte de la formule attribuée au bétuligénol (Voir plus loin), on peut écrire :



Indice de réduction diastasique = 375.

Hydrolyse acide et diastasique. — L'émulsine à + 30° aussi bien que les acides minéraux dilués à + 100° hydrolysent le bétuloside en quatre à six heures. Dans tous les cas, on a obtenu le même aglycone (bétuligénol). La méthode diastasique est préférable. Après agitation avec de l'éther, on obtient un liquide aqueux (A) contenant le glucose et une solution étherée (B) contenant le bétuligénol.

II. — Produit glucidique : *d*-glucose.

On l'obtient en concentrant le liquide aqueux (A) et le versant dans l'alcool à 95° bouillant, qui coagule l'émulsine. On filtre, on évapore à sec et on traite le résidu par l'alcool à l'ébullition. Le liquide filtré laisse déposer par refroidissement un corps cristallisé de saveur sucrée.

Identification. — La réaction de l'orcinol chlorhydrique spécifique des hexoses et méthylpentoses (BERTRAND, 1891, 1925) et celle du scatol et de l'indol de DISCHE et POPPER (1926), spécifiques des hexoses, sont positives. 84 milligrammes de sucre ont réduit la liqueur de FEHLING dans une mesure correspondant à 152^{mg},7 de cuivre. L'osazone cristallise en pinceaux jaunes et fond à + 229° (bloc de MAQUENNE). Il est doué de mutarotation descendante : $[\alpha]_D^{18}$ stable (en OH²) = + 52°,2 ($p = 0^{\text{gr}},2030$; $v = 10 \text{ cm}^3$; $l = 2 \text{ dm.}$; $z = + 2^\circ 7'$). Ce corps est par conséquent le *d*-glucose.

III. — Produit non glucidique : le bétuligénol.

Pour l'obtenir, on dessèche la solution étherée (B) avec du SO⁴Na² anhydre ; on filtre et on évapore. Partant de 7^{gr},40 de bétuloside, j'ai ainsi obtenu 3^{gr},73 de bétuligénol, soit 50,4 p. 100.

Propriétés physiques. — Blanc, plus dense que le bétuloside, il cristallise anhydre. P. F. = + 81° (bloc de MAQUENNE ou tube capillaire). Comme le bétuloside, il est très soluble dans NH³ concentré et dans les solutions aqueuses de HONa, HOK, CO³Na², et de plus, dans l'alcool absolu et à 95°, l'ester acétique, l'éther, l'acétone et CH³—CO²H ; peu soluble dans CHCl³ et très peu dans OH², S²C, Cl⁴C, C⁶H⁶ et dans les solutions aqueuses de CO³HNa et PO⁴HNa².

Propriétés chimiques. — Il est très faiblement acide au tournesol. Il ne réduit pas la

liqueur de FEHLING ni NO^3Ag ammoniacal. Avec une solution aqueuse saturée de CO^3HNa , il n'y a aucun dégagement gazeux : ce n'est pas un acide.

Il possède une fonction phénolique libre. Avec Cl^3Fe , le réactif de JUNGSMANN, ClH , SO^4H^2 , NO^3H concentrés et le réactif de MILLON, il se comporte d'une manière analogue au glucoside, mais la dernière réaction rouge orangé disparaît par ébullition en donnant un précipité jaune rougeâtre (différant du bétuloside). Les réactions de LIEBERMANN (1874) et de MOLISCH sont positives, la réaction de l'anhydride phtalique, négative. Avec une solution d'acide osmique à 1 p. 100, on obtient une coloration bleu noir (différant du bétuloside) ; le lait de chaux et le réactif de NESSLER ne donnent aucune réaction.

Poids moléculaire. — Par la méthode de RAST, les résultats sont médiocres. Par cryoscopie dans l'acide acétique anhydre, on a obtenu : P. M. = 168 ($s = 0^{\text{gr}},0540$; $L = 23^{\text{gr}},4$; Δ moyen = $0^{\circ},535$). Le poids moléculaire calculé d'après la teneur en glucose (trouvée) du bétuloside est de 168.

Analyse et formule brute.

BÉTULIGÉNOL (g).	CO^2 (g).	OH^2 (g).	C (%)	H (%)	P. M.
0,1637	0,4321	0,1245	71,99	8,51	
0,1481	0,3903	0,1125	71,87	8,50	
0,1570	0,4148	0,1190	72,06	8,40	
Moyenne			71,97	8,50	168
Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^2$			72,25	8,49	166

IV. — Quelques dérivés du bétuloside et du bétuligénol.

Dibenzoylbétuloside. — Substance blanche cristalline. P. F. = $+135^{\circ}$ (bloc de MAQUENNE). 300^{mg},8 de ce produit ont donné 136^{mg},6 de $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO}^2\text{H}$ (théorie = 136^{mg},9).

Monobenzoylbétuligénol. — Produit blanc cristallisé, P. F. = $+59^{\circ}$ (bloc de MAQUENNE). 341 milligrammes de ce corps donnent 155^{mg},6 de $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO}^2\text{H}$ (théorie = 154 mg.).

Monométhylbétuligénol. — Liquide huileux jaune, d'odeur aromatique, de saveur très piquante. A la pression ordinaire, il se décompose avant de bouillir (méthode de SIWOLOBOFF). $D \frac{20}{4} = 1,0375$ (réduite au vide). Viscosité absolue $\eta_{20} = 0,796$ unités C. G. S. (en unités ENGLER : $E_{20} = 10,53$) ; fluidité en degrés BARBEY $F_{20} = 63,2$. Radical méthoxyle (méthode de ZEISEL, 1885) = 17,10 p. 100 (théorie = 17,22 p. 100). Il ne donne pas la réaction des phénols.

V. — Études sur la constitution du bétuligénol.

1. *Groupes méthoxyles.* — Le bétuligénol n'en possède pas.

2. *Groupes hydroxyles* (méthode de TSCHUGAEFF-ZEREWITINOFF, 1907). — La molé-

cule contient deux groupements (OH). Bétuligénol = 0^{gr},1650; CH⁴ à + 20° = 45 cc.; pression atmosphérique = 757 mm.; *h* = 17 mm. (pyridine); pour 100 de (OH) = 18,9; nombre de (OH) = 1,85.

3. *Vitesse initiale d'éthérification* (méthode de MENSCHUTKIN, 1879) = 35,2. Expérience : 817 milligrammes de bétuligénol ont été éthérifiés par 104 milligrammes de CH³—CO²H à + 155° pendant une heure.

4. *Position relative dans le noyau du groupement phénolique (OH) et de C⁴H⁸OH.* — Par oxydation du monométhylbétuligénol, j'ai obtenu l'acide anisique CH³O  CO²H, ce qui prouve la constitution suivante du bétuligénol :



ceci en accord avec les indications fournies par l'étude des spectres d'absorption dans la lumière ultra-violette, effectuée par M^{me} RAMART-LUCAS.

En résumé : *Le bétuligénol serait un p-phénol-alcool de formule* C⁶H⁴ $\begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{C}^4\text{H}^8\text{OH} & (4) \end{cases}$

et le bétuloside, C¹⁶H²⁴O⁷, un des rares hétérosides d'alcool trouvés jusqu'à ce jour dans les plantes.