

Sur la formation des acides des fruits

Autor(en): **Brunner, Heinrich**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **13 (1874-1875)**

Heft 73

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-258097>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

SUR LA FORMATION DES ACIDES DES FRUITS

par le

D^r **Heinrich BRUNNER,**

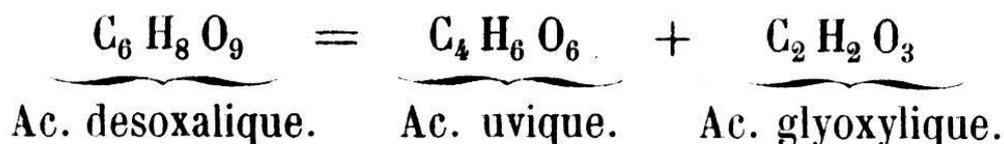
Professeur à l'Académie de Lausanne.

Depuis quelques années déjà j'étudie les produits que l'on obtient en traitant l'éther oxalique par l'amalgame de sodium. ⁽¹⁾ Les premières études sur ce sujet ont été entreprises par Löwig. Ce chimiste obtenait par ce traitement l'éther de l'acide désoxalique, acide auquel il donnait la formule $C_5H_6O_8$; en même temps il croyait avoir trouvé parmi les produits de la réaction un sucre fermentescible. Quant à moi, j'ai prouvé que le dégagement de l'acide carbonique et la réduction de la liqueur Fehling, observés par Löwig, ne proviennent pas d'un sucre, mais bien des produits secondaires de décomposition de l'acide oxalique; en outre j'ai réussi à démontrer, par un grand nombre d'analyses, que l'acide désoxalique ne correspond pas à la formule $C_5H_6O_8$, mais à la formule $C_6H_8O_9$; puis enfin que l'acide désoxalique est un acide hexatomique et tribasique qui, comme l'acide glyoxylique dans certaines

(1) Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1871, erstes Heft.

circonstances, peut se combiner avec quatre atomes d'une base monovalente ou deux atomes d'une base bivalente. — Nous verrons plus tard ce qui a pu induire Löwig en erreur.

Il existe entre l'acide désoxalique et quelques substances végétales, spécialement les acides des fruits, des relations très intéressantes, et l'acide désoxalique joue, à ce qu'il me semble, un très grand rôle dans la vie végétale. Jusqu'à présent il m'a été impossible d'obtenir l'acide désoxalique lui-même, à cause de sa grande instabilité, quoique ses sels, à peu d'exceptions près, soient très stables. En effet, pour obtenir l'acide, je devais employer son sel d'argent en le décomposant par l'hydrogène sulfuré; mais ce sel lui-même se décompose très facilement à la lumière diffuse, et à une température plus élevée avec détonation. En outre, même en prenant les précautions convenables, lorsqu'on évapore la solution aqueuse de l'acide désoxalique, ce dernier se décompose en acide uvique et en acide glyoxylique:

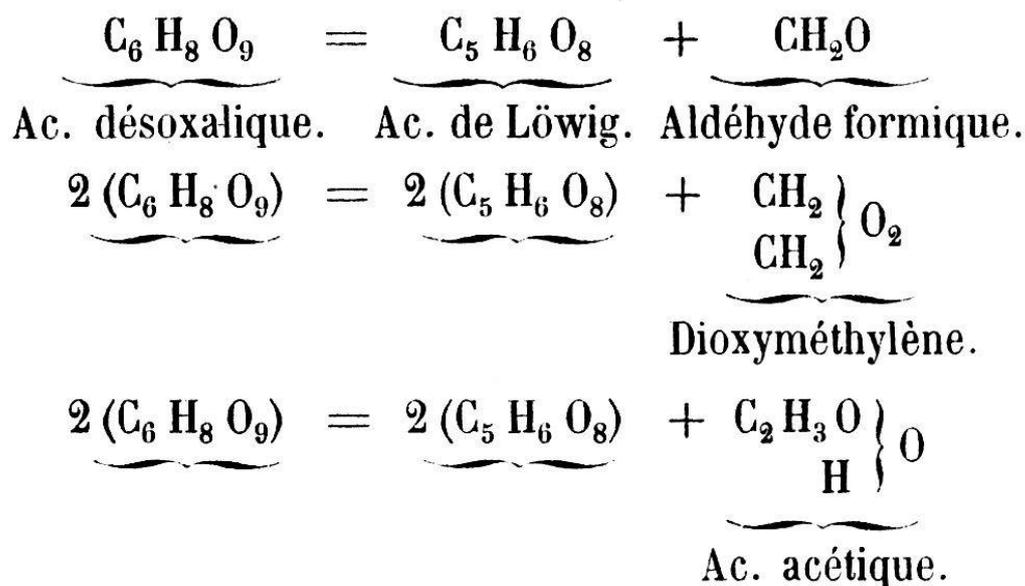


Une décomposition, dont les détails ne me sont pas encore bien connus, se produit dans l'acide désoxalique lorsqu'on essaie de transformer son sel d'ammonium en son sel acide de potassium, en ajoutant pour cela au sel d'ammonium du carbonate de potassium et de l'acide acétique. Dans ces circonstances on obtient non le sel cherché, mais le sel de potassium de l'acide $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_8$ de Löwig. Or ce dernier sel étant le point de départ de tout le travail de Löwig⁽¹⁾, et celui-ci, n'ayant pas observé la décom-

(1) Journal für praktische Chemie, Band 79, 83 und 84.

position ci-dessus indiquée, on comprend l'erreur qu'il a commise quant à la composition de l'acide désoxalique, erreur dont j'ai parlé plus haut.

Outre l'acide de Löwig, il peut se former, par cette réaction : de l'aldéhyde formique, du dioxyméthylène ou de l'acide acétique, et cela suivant que la réaction porte sur une ou deux molécules de l'acide désoxalique :



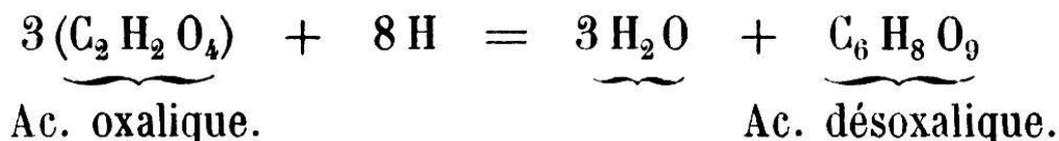
C'est là le point particulier que je m'occupe actuellement à éclaircir.

Avant d'aller plus loin, je dois signaler une réaction assez remarquable qui se produit lorsqu'on cherche à obtenir l'amide de l'acide désoxalique. J'ai traité pour cela l'éther désoxalique en solution alcoolique par de l'ammoniaque. Il se forme d'abord une solution jaune; après quelque temps cette solution dépose une matière d'un rouge cinabre magnifique, dont la couleur est détruite par les acides minéraux, à l'exception de l'acide sulfureux, mais pas par les alcalis. L'eau décompose ce corps en un acide cristallisé, soluble dans l'eau (acide uvique?) et en une matière colorante rouge amorphe. La solution alcoolique du précipité cinabre donne, après quelque temps,

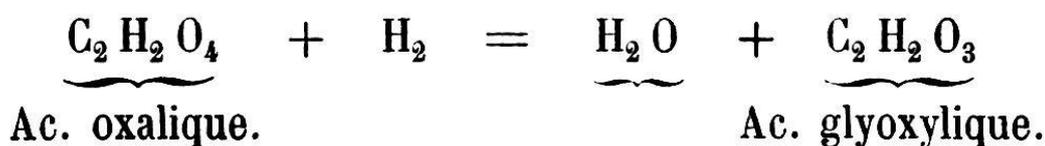
avec le tétrachlorure de platine des octaèdres de chloroplatinate d'ammonium. La formation et les réactions de ce corps présentent certaines analogies avec celles de quelques matières colorantes des plantes, comme, par exemple, l'orcéine dans l'orseille et la couleur du tournesol.

Quant à la formation de l'acide désoxalique, elle est la suivante :

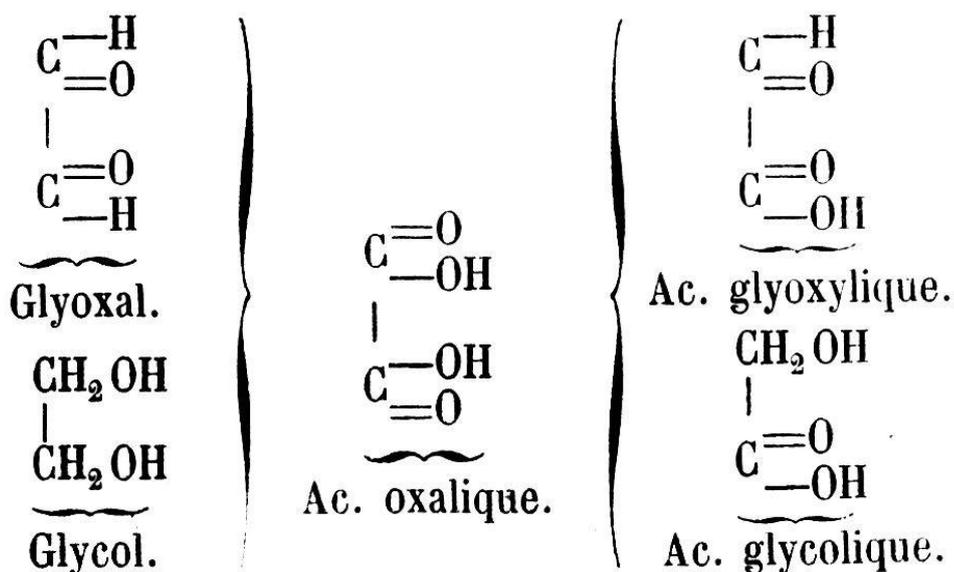
La réaction de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique donne l'éther désoxalique. Pour simplifier, nous considérons l'action de l'amalgame comme si elle ne se produisait que sur [l'acide oxalique : trois molécules de ce dernier avec huit atomes d'hydrogène (produit par l'amalgame de sodium) donnent trois molécules d'eau et une molécule d'acide désoxalique :



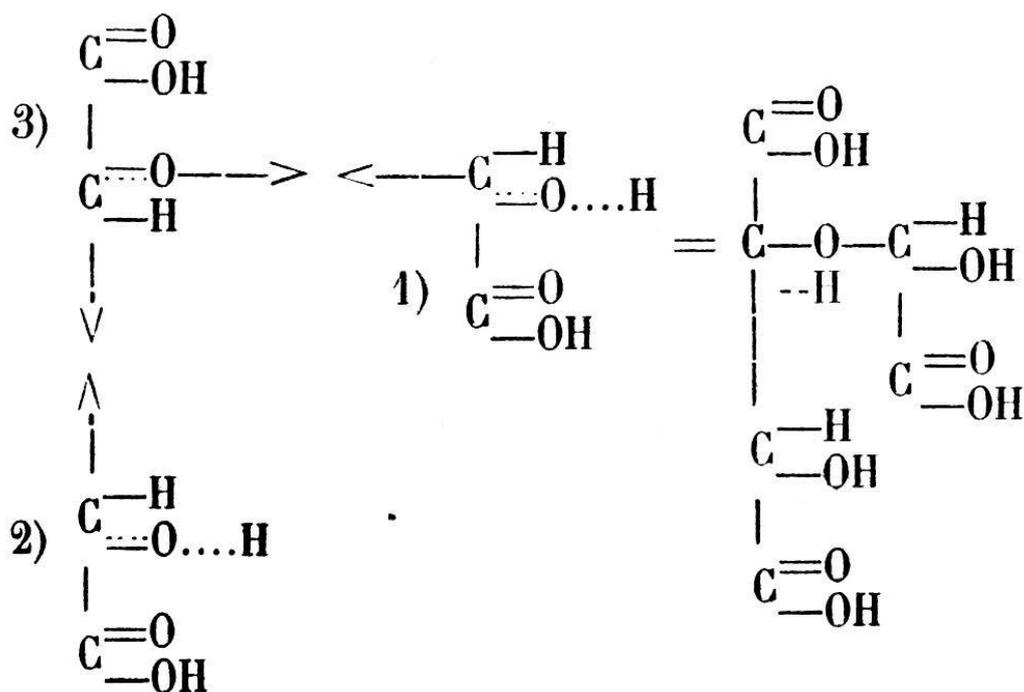
Probablement chaque molécule de l'acide oxalique est réduite de la même manière en acide glyoxylique.



L'acide glyoxylique est en même temps un aldéhyde; son acide est l'acide oxalique, qui forme encore un autre aldéhyde, le glyoxal; l'alcool du glyoxal est le glycol (alcool éthylénique.) L'alcool de l'acide glyoxylique, c'est l'acide glycolique; nous avons les relations suivantes :



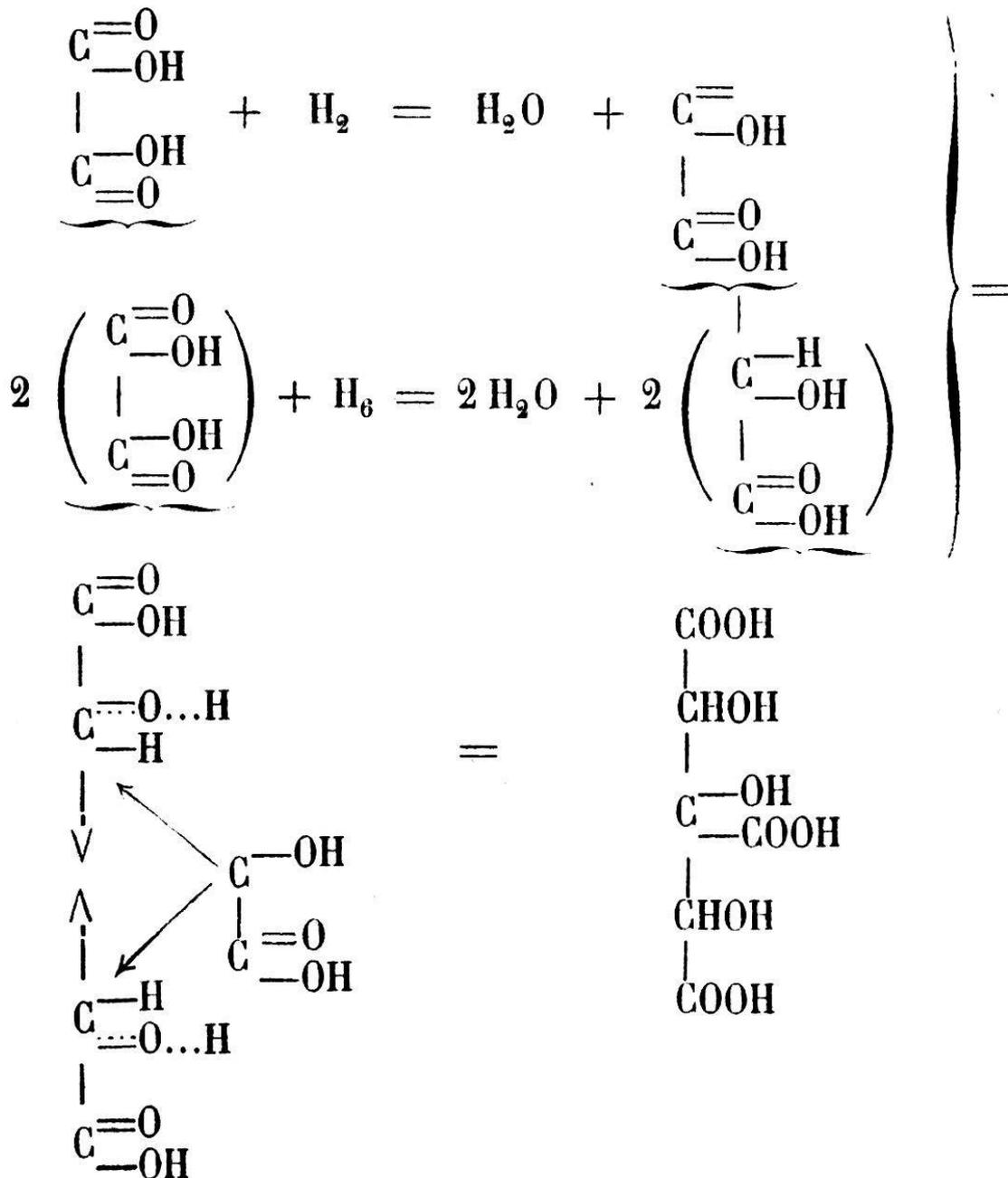
Tous les aldéhydes ont la tendance de se polymériser. Il en est ainsi de l'acide glyoxylique : trois molécules de ce dernier se combinent peut-être de manière que l'oxygène de deux molécules du groupe aldéhyde $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ forme avec un atome d'hydrogène l'oxyhydrile $-\text{O}-\text{H}$; il en résulte deux valences (atomicités) libres de carbone $\begin{array}{c} | \\ \text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ dont une se combine avec l'oxygène du groupe aldéhyde de la troisième molécule ; cette réaction donne de nouveau une valence libre de carbone de la troisième molécule, qui se sature avec l'autre de la deuxième molécule :



Cette formule est plausible et elle exprime clairement la formation de l'acide uvique et glyoxylique de l'acide désoxalique.

Une autre formation et formule est encore plus plausible, surtout parce qu'il semble qu'il existe encore une autre modification de l'acide désoxalique, qui forme, non un éther cristallin, mais syrupeux. La formation serait :

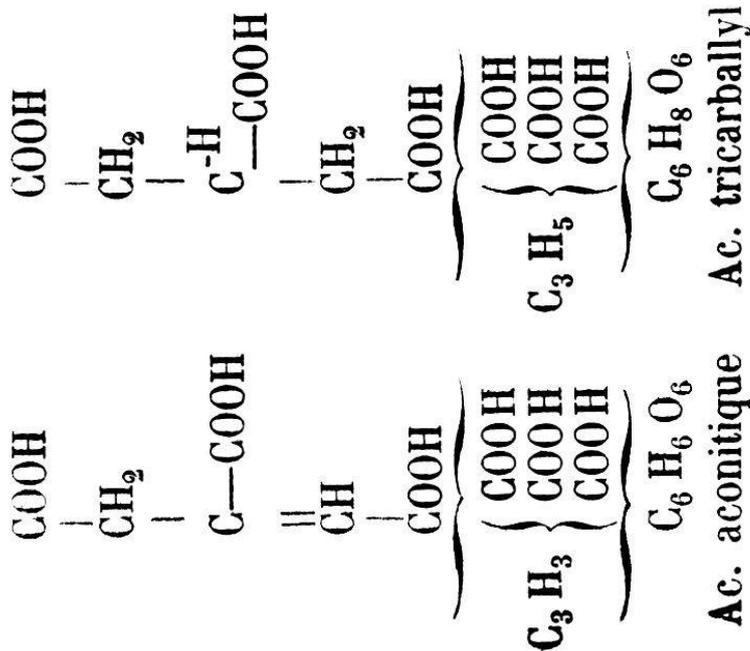
Avant, ou peut-être en même temps, qu'il se forme par réduction du groupe $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$ de l'acide oxalique, le groupe aldéhyde $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$ quelques molécules sont transformées d'abord en $\begin{array}{c} \text{C}-\text{OH} \\ || \end{array}$ et les deux valences libres de carbone qui se forment sont employées pour fixer les deux valences libres de deux autres molécules qui possèdent déjà les groupes $\begin{array}{c} \text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$ par addition de l'hydrogène :



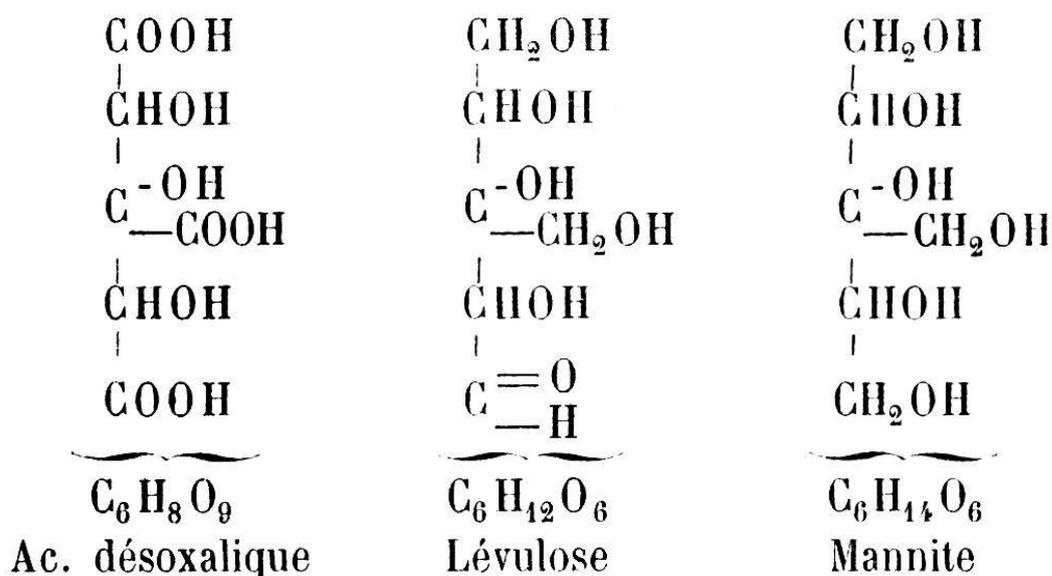
Si l'acide désoxalique a cette formule, il est en relation très intime avec un autre acide des fruits, avec l'acide citrique; dans ce cas on peut regarder l'acide désoxalique comme un acide dioxycitrique. De là découlent les relations suivantes avec l'acide tricarballoylique, car ce dernier est un produit d'addition d'hydrogène à l'acide acotique, un acide qui se trouve aussi dans quelques plantes comme *Aconitum napellus*, *Delphinium consolida*, etc., et on sait qu'on peut obtenir l'acide acotique en chauffant l'acide citrique.



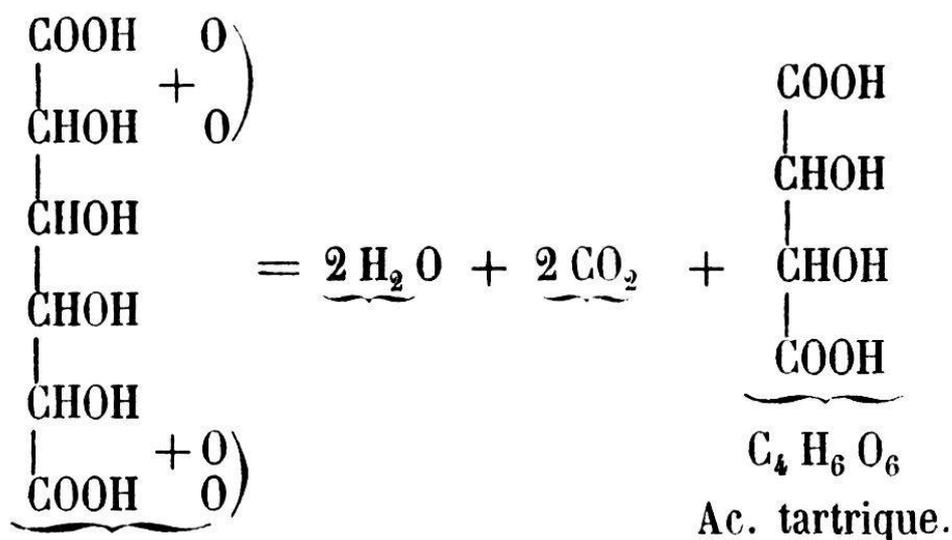
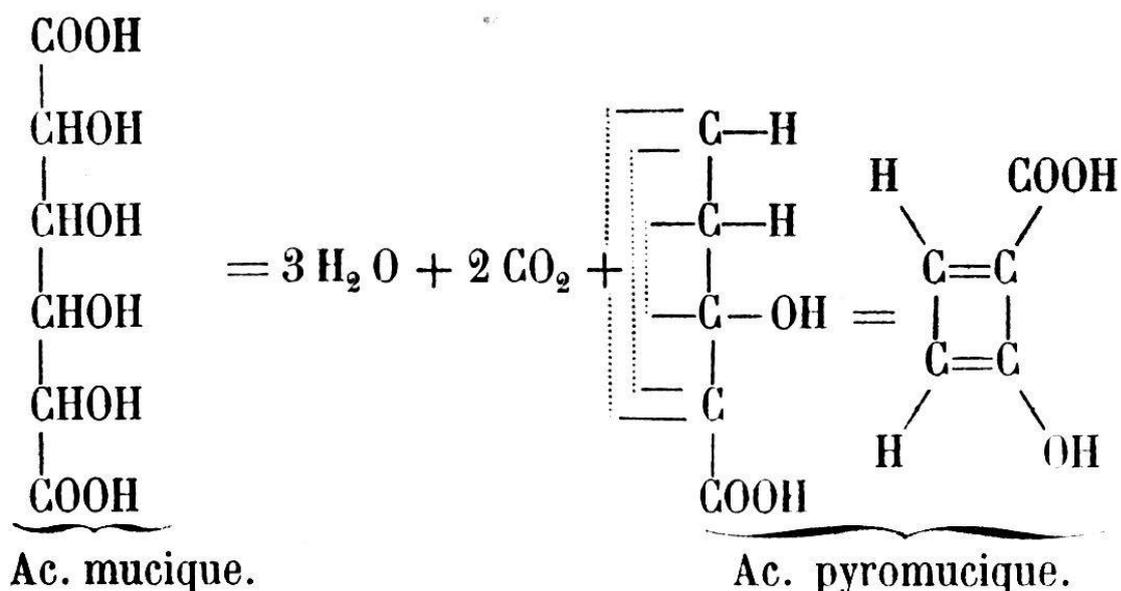
Nous aurions les relations :



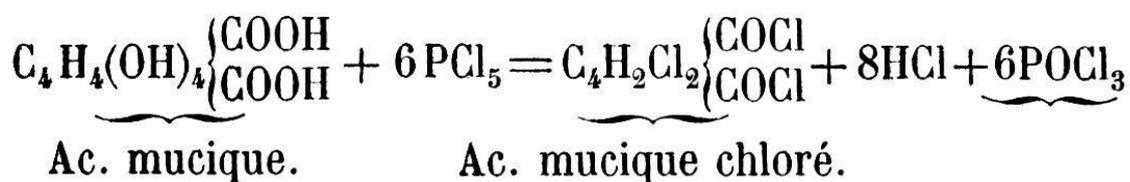
Cette dernière formule de l'acide désoxalique nous donne aussi peut-être des éclaircissements importants sur la constitution et sur la formation des hydrates de carbone : ces derniers se formeraient par réduction de l'acide désoxalique. La lévulose ou le sucre des fruits, par exemple, serait le premier aldéhyde, la mannite serait l'alcool de l'acide désoxalique :



Pour attribuer cette formule à la lévulose, nous nous appuyons sur la réaction qu'elle donne en la traitant par le chlore et l'oxyde d'argent hydraté : elle forme de l'acide glycolique, qui est, comme nous l'avons vu, en relation avec l'acide désoxalique. La lévulose doit avoir une chaîne latérale, puisqu'elle donne par l'oxydation avec l'acide azotique de l'acide saccharique, qui doit aussi avoir une chaîne latérale, parce que son acide isomérique, l'acide mucique a, dans tous les cas, une chaîne droite, ce qui se démontre par les réactions : l'acide mucique $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ donne par la distillation à sec l'acide pyromucique $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$, par la réduction avec l'hydrogène ou l'acide iodhydrique l'acide adipique $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, et par l'oxydation l'acide tartrique :



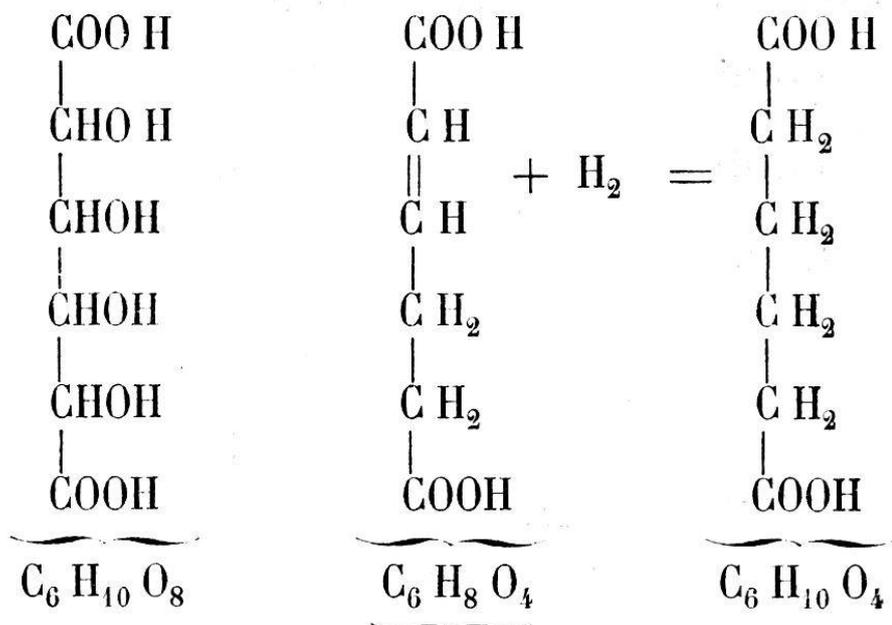
Par le perchlorure de phosphore, l'acide mucique est d'abord transformé dans un chlorure cristallin :



Ce chlorure donne avec de l'eau de l'acide chlorhydrique et de l'acide muconique chloré $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$, ce dernier avec l'amalgame de sodium ⁽¹⁾ se transforme d'abord en

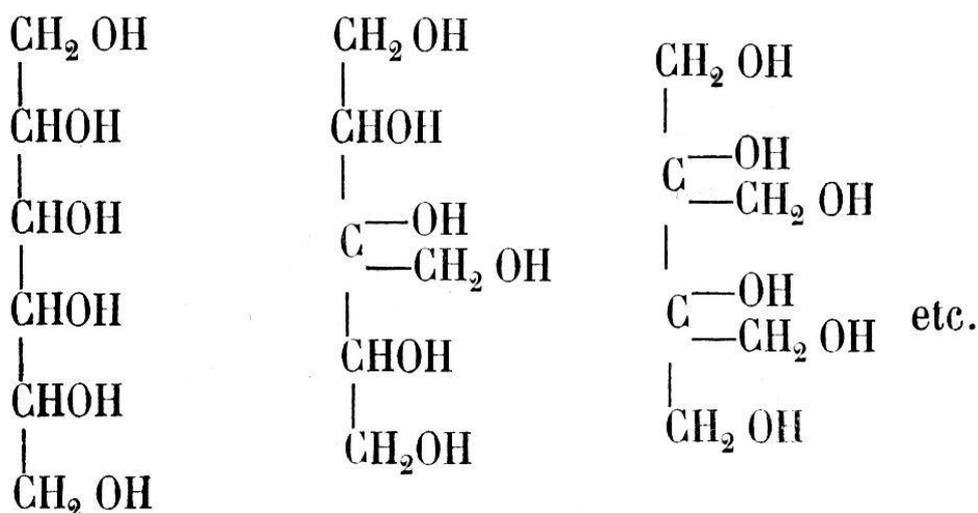
(1) Berliner Berichte, Limpricht 1871, page 805.

acide hydromuconique et celui-ci à la fin en acide adipique :



Ac. mucique. Ac. hydromuconique. Ac. adipique.

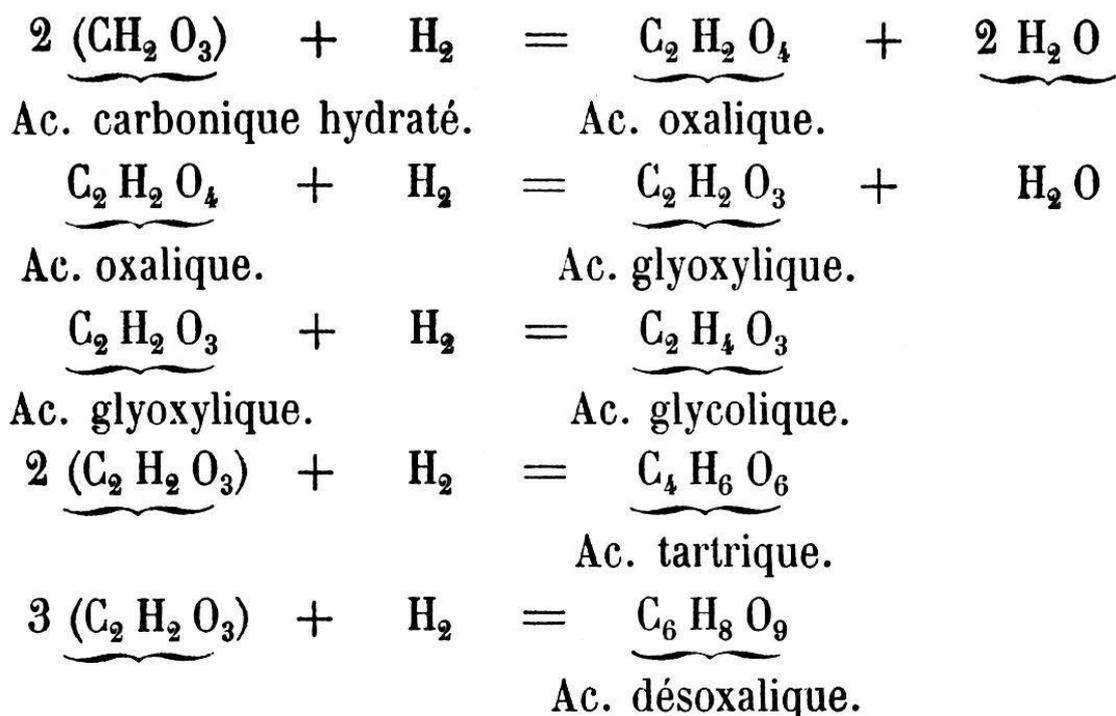
Puisque la mannite donne par oxydation avec de l'acide azotique aussi l'acide saccharique, elle doit aussi avoir la chaîne latérale. En réalité, c'est une supposition gratuite d'attribuer à la mannite une chaîne droite, parce que le groupe C_6 est un des plus variables, par exemple :



La constitution de la dulcité, isomère de la mannite, représente très probablement la chaîne droite, parce que la dulcité se transforme sous l'action de l'acide azotique

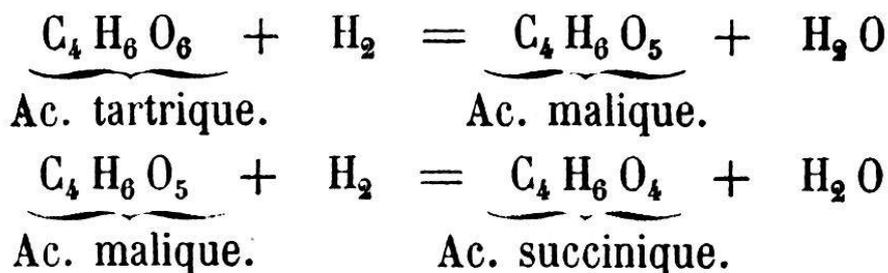
Il me semble évident que l'acide désoxalique est un des termes intermédiaires de la série des formations des matières végétales. D'un côté les rapports de constitution qui le lient aux hydrates de carbone, d'un autre côté sa liaison intime, constatée, avec les acides des fruits, à la formation desquels il contribue, tout cela vient à l'appui de l'opinion déjà ancienne de Liebig, que l'existence des végétaux dépend d'actions de réduction successives, et qu'on peut en général regarder la vie animale comme vie analytique et la vie végétale comme vie synthétique. La nature effectue ces phénomènes de réduction par l'action combinée de la lumière et de la chaleur, ce qui produit une augmentation de matières nutritives et de matières en réserve dans les plantes qui sont exposées à beaucoup de lumière. Si nous nous souvenons que la plante ne peut absorber l'acide carbonique que sous l'influence de la lumière, fonctionnant comme agent de réduction, et que l'acide carbonique, comme les expériences remarquables et instructives de Kolbe et Schmidt et de Kolbe et Drechsel l'ont prouvé, se transforme en acide formique et en acide oxalique par des agents de réduction, tels que le potassium et le sodium, on ne peut presque plus douter que l'acide carbonique, en présence de l'eau, par des procédés réductifs continus, forme les matières les plus importantes des plantes.

De l'acide oxalique, formé par réduction de l'acide carbonique, il se forme, par réduction continue, de l'acide glyoxilique; ce dernier, suivant qu'une, deux ou trois molécules se combinent avec une molécule d'hydrogène, se transforme en acide glycolique, tartrique ou désoxalique :



J'ai publié cette théorie il y a quelques années ⁽¹⁾, espérant pouvoir en donner les preuves; mais d'autres travaux m'ont arrêté. Aujourd'hui Debus ⁽²⁾, qui avait connaissance de mon travail, a constaté, suivant mes prévisions, la formation de l'acide glycolique et tartrique dans les produits secondaires du traitement de l'éther oxalique en solution alcoolique par l'amalgame de sodium.

Pour compléter ce qui a trait à la série des acides des fruits qui se forment par réduction et qui sont aussi en relation avec l'acide désoxalique, je rappelle que, par réduction de l'acide tartrique, on obtient d'abord l'acide malique et enfin l'acide succinique



(1) Berliner chemische Berichte 1870.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie 1873, Heft I.

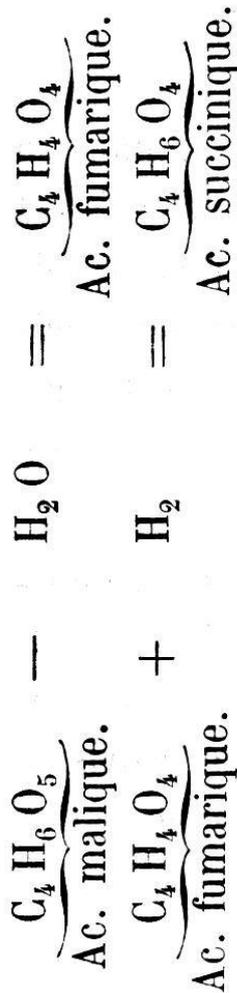
L'acide malique, en perdant une molécule d'eau, se transforme en acide fumarique $C_4H_4O_4$, qui se trouve aussi dans différentes plantes (*Corydalis*, *Fumaria*, *Glaucium*), et l'acide fumarique, par addition d'hydrogène, se transforme en acide succinique :

(Voir page 357.)

Ce qui précède nous fournit une vue d'ensemble sur la formation des acides des fruits, on voit donc qu'ils dérivent tous de l'acide carbonique et de l'eau directement, ou pour quelques-uns peut-être, comme, par exemple, l'acide citrique, indirectement.

A l'exception de l'acide glyoxylique et désoxalique, on a trouvé dans les plantes tous les acides nommés; il est d'un grand intérêt pour la physiologie des plantes de voir si on réussira à y constater la présence de ces deux acides, ainsi que la présence de l'acide citrique dans les résidus du traitement de l'éther oxalique par l'amalgame de sodium.

Ce travail m'occupe actuellement et je dois ici remercier mon honorable collègue, M. le professeur H. Carrard, de l'obligeance avec laquelle il a bien voulu, pour faciliter mon travail, me faire parvenir une fort grande provision de raisins, parvenus à un point de développement convenable pour y rechercher les acides.



En répétant le tout nous avons les relations suivantes :

