

Sur la présence dans les végétaux d'un acide glycosuccinique : sa caractérisation comme acide mono-iodsuccinique

Autor(en): **Brunner, H. / Chuard, E.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **23 (1887-1888)**

Heft 96

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-261381>

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 présence dans les végétaux d'un acide glycosuccinique;
sa caractérisation comme acide mono-iodsuccinique,

PAR

H. BRUNNER et **E. CHUARD**

professeurs de chimie à l'Académie de Lausanne.

On sait que les fruits acides mal mûrs ne renferment généralement pas trace d'amidon, l'un des éléments les plus répandus de la cellule végétale.

En faisant des recherches sur cette absence de l'amidon, nous avons pu observer que si l'on ajoute au jus de n'importe quel fruit vert une solution d'iode, celle-ci est décolorée et l'iode absorbé dans une combinaison soluble et incolore. Cette décoloration ou cette absorption d'iode est d'autant plus considérable que le fruit est moins mûr. — On arrive facilement à déterminer la quantité d'iode absorbable, en ajoutant aux différents jus soit de l'empois d'amidon, soit du sulfure de carbone, comme indicateur, et en ajoutant la solution d'iode jusqu'à ce que l'amidon se colore en bleu ou le sulfure de carbone en violet, après agitation. Il était difficile d'admettre qu'un phénomène de ce genre n'ait pas encore été observé, et nous trouvâmes, en remontant à l'année 1861, que Buignet l'avait constaté et en avait fait une étude assez approfondie.

Buignet, dans un travail très intéressant et trop oublié: « Sur l'origine et les transformations du sucre dans les fruits acides ¹, » arrivait aux résultats suivants :

Dans les fruits mal mûrs se trouve une substance absorbant l'iode, analogue au tannin, dont la quantité diminue à mesure que la maturité s'avance, jusqu'à disparition complète. La combinaison iodée qui prend ainsi naissance est une masse jaune, amorphe, insoluble dans la plupart des dissolvants. Les acides et les ferments la transforment en un sucre dextrogyre, fermentescible, dont la quantité est déterminable par la solution de Fehling.

Lors même que la substance ne donnait aucune coloration avec les sels de fer, Buignet la considérait comme un tannin,

¹ Annales de chimie et physique, LXI, 282.

parce qu'elle se comportait comme un glycoside et qu'alors le tannin était rangé dans ce groupe de composés. Cette dernière hypothèse suffit déjà à montrer que les déductions de Buignet étaient erronées. Néanmoins nous avons jugé nécessaire de travailler d'après ses prescriptions et nous les avons appliquées aux jus de divers fruits mal mûrs, raisins, groseilles, pommes, bananes, etc. La solution d'iode employée était préparée par dissolution de 5 gr. d'iode dans l'alcool, qu'on diluait ensuite à 1000°.

Les jus de fruits étaient d'abord chauffés à l'ébullition ; puis filtrés, décolorés au charbon animal lorsque c'était nécessaire, et, après refroidissement à 15°, additionnés de la solution d'iode en excès (jusqu'à ce qu'un échantillon du jus, agité avec du sulfure de carbone, lui ait communiqué une coloration franchement violette). Il se formait au bout de quelques instants un précipité volumineux, floconneux, brun-jaune, qui augmentait graduellement. Après un repos de douze heures, on filtrait. Le liquide filtré renfermait de l'iode combiné, que le chlore, ou l'acide azotique concentré, mettait facilement en liberté. Le précipité était lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide filtré ne donnât plus la réaction de l'iode avec le chlore. Desséché, il formait une poudre brun-rouge, amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool, ne renfermant pas d'azote, et plus une trace d'iode ; la réaction de cet élément n'a pu être obtenue ni par traitement avec le chlore et le sulfure de carbone, ni par l'acide azotique fumant et le sulfure de carbone, ni par calcination préalable avec le potassium métallique et ensuite action du chlore.

La substance se dissout dans les alcalis caustiques avec une couleur rouge-brun ; cette coloration disparaît par addition d'un acide, en même temps que la substance est de nouveau précipitée.

Par chauffage avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué, elle ne donne pas de sucre. On doit donc probablement, d'après ces réactions, la ranger dans le groupe des matières pectiques. En tous cas, l'hypothèse de Buignet, considérant cette substance comme un glycoside, doit être écartée, et si cet observateur a obtenu du sucre par son traitement, on doit l'attribuer au fait que le précipité était incomplètement lavé, l'expérience nous ayant montré qu'un lavage répété, à l'eau chaude, pouvait seul extraire complètement les substances solubles retenues par le précipité. La combinaison formée par absorption de l'iode

n'est donc pas le précipité insoluble de Buignet. Elle doit être recherchée dans la solution filtrée, et c'est sur celle-ci qu'ont porté les recherches qui nous ont permis de l'isoler, après de nombreux tâtonnements. — Voici la méthode à laquelle nous nous sommes arrêtés.

Le jus exprimé des fruits était concentré au bain-marie, à la moitié de son volume, puis abandonné quelques heures pour faciliter le dépôt du précipité formé. Le liquide était ensuite décanté, additionné d'acétate de plomb neutre et filtré; le liquide filtré, débarrassé par l'hydrogène sulfuré de l'excès de plomb et par le chauffage de l'excès d'hydrogène sulfuré, était filtré de nouveau et additionné d'une solution d'iode jusqu'à ce que l'absorption soit terminée. Après un repos d'environ douze heures, on filtrait pour séparer le précipité formé. On obtenait ainsi un liquide limpide, coloré en brun-jaune, qui donnait avec l'eau de chlore et le sulfure de carbone une forte réaction d'iode, réduisait la liqueur de Fehling et donnait la réaction indiquée par l'un de nous pour les glycosides¹; le liquide fut traité par deux méthodes différentes :

1° Le liquide fut concentré au bain-marie, à consistance d'extrait, traité à plusieurs reprises par l'alcool absolu; l'alcool de ces extractions successives, distillé; le résidu repris par l'eau, décoloré par le charbon, filtré, et le liquide filtré évaporé, d'abord au bain-marie, puis sur l'acide sulfurique, dans le vide. Il restait un liquide sirupeux, légèrement jaunâtre, à réaction acide, réduisant la liqueur de Fehling, donnant avec la bile cristallisée la réaction des sucres, et capable de subir, en dilution convenable et par addition de levûre, la fermentation alcoolique. La solution déviait à droite le plan de polarisation. Elle renfermait donc encore de la glycose à côté d'un acide que nous avons trouvé être l'acide *mono-iodsuccinique*. Si l'on ajoute à la solution *concentrée* de l'acétate de plomb, il se dépose du iodure de plomb. Si l'on emploie une solution très diluée, l'acétate de plomb donne un précipité blanc de mono-iodsuccinate basique de plomb, un sel que l'on obtient encore plus facilement par la méthode suivante :

2° Le liquide iodé est chauffé à 90° et additionné d'acétate basique de plomb. Il se forme un précipité floconneux qu'on

¹ Brunner, Berichte VI, 97. Au lieu de la solution aqueuse de bile que l'on proposait alors, nous avons employé la bile cristallisée.

filtre rapidement, et lave à l'eau bouillante. Le liquide filtré et l'eau de lavage sont réunis et refroidis rapidement sous un courant d'eau froide. Il se forme un trouble assez abondant, qu'on filtre. Le liquide filtré est additionné de son volume d'alcool. Il se forme un précipité blanc cristallin, qu'on peut purifier par redissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool.

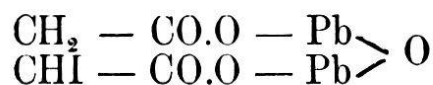
Le sel de plomb ainsi obtenu forme de petits cristaux blancs, prismatiques, très difficilement solubles dans l'eau froide, plus facilement solubles dans l'eau chaude, et qu'on peut dessécher à 100° sans décomposition. — Chauffé au tube fermé, ce sel donne un sublimé d'iodure de plomb. Une partie se carbonise.

L'analyse du sel desséché à 100° conduit à la formule $C_4H_3Pb_2IO_5$.

- 1) 0,4832 gr. substance ont donné 0,1345 gr. IO_2 et 0,0176 gr. H_2O .
- 2) 0, 209 » » » 0,0727 gr. iodure d'argent.
- 3) 0, 432 » » » 0,3860 gr. sulfate de plomb.
- 4) 0, 114 » » » 0,1030 » » »

Calculé pour		Trouvé				
$C_4H_3Pb_2IO_5$						p. %
C	7,14	7,59	—	—	—	»
H	0,44	0,39	—	—	—	»
I	18,80	—	—	18,8	—	»
Pb	61,40	—	—	60,88	61,4	»

Ces chiffres, de même que les propriétés du sel, le caractérisent comme un mono-iodsuccinate basique de plomb, $C_4H_3PbIO_4 + PbO$, de la constitution



En traitant par l'argent moléculaire l'acide mis en liberté de ce sel par l'hydrogène sulfuré, on obtient de l'acide malique, fait qui prouve que l'on a réellement affaire à un iodsuccinate, car si l'on était en présence d'un dérivé iodé de l'acide malique, le traitement par l'argent moléculaire le transformerait en acide tartrique.

Les essais tentés pour obtenir l'acide iodsuccinique libre n'ont pas réussi, à cause de la rapide décomposition de ce corps. Nous avons donc dû nous contenter de la caractérisation de l'acide malique obtenu par sa transformation.

Dans ce but, le sel de plomb, mis en suspension dans l'eau,

fut décomposé par l'hydrogène sulfuré, et la solution obtenue après filtration, évaporée dans le vide. On obtenait ainsi un sirop jaunâtre, contenant de l'iode libre, et ayant subi par conséquent une décomposition partielle, que nous n'avons jamais réussi à éviter. — Ce résidu a été dissout dans l'eau et mis en digestion avec l'argent moléculaire. On sépara par filtration l'iodure d'argent formé et évapora la solution dans le vide. On obtint ainsi une masse blanche, cristalline, déliquescence, à réaction acide, ayant toutes les propriétés de l'acide malique. La solution dans l'eau donne un précipité blanc avec l'acétate de plomb, devenant gommeux par l'ébullition. Le chlorure ferrique ne donne pas de précipité et ne précipite plus par l'ammoniaque, après mélange avec la solution de la substance. Le sel d'argent desséché à 100° a donné les résultats suivants à l'analyse :

0,462 gr. de sel desséché à 100° donnèrent 0,284 gr. argent.

	Calculé	Trouvé	
Argent	62,0	61,5	%

L'acide mono-iodsuccinique se transforme donc en acide malique, exactement comme le sel d'argent de l'acide mono-bromsuccinique.



La même décomposition s'accomplit par le traitement de l'acide mono-iodsuccinique avec le chlorure ferrique : le sel de plomb, en suspension dans l'eau, ayant été décomposé par l'acide sulfurique, et la solution filtrée, on obtenait, après neutralisation et addition de chlorure ferrique, une solution de couleur rouge-brun, qui déposait de l'iode par le chauffage. Une addition d'ammoniaque n'y occasionnait aucun précipité d'hydrate ferrique, réaction caractéristique pour le malate de fer.

La combinaison iodée étant connue, la question se posait maintenant de savoir quelle était la substance qui, dans les fruits verts, a la propriété d'absorber l'iode pour fournir cette combinaison. Les corps protéiques et le tannin, qui ont cette propriété absorbante, devaient être exclus, étant précipités par l'ébullition et le traitement par l'acétate de plomb; du reste, les jus expérimentés ne donnèrent jamais la réaction du tannin avec les sels de fer, et l'on n'a pu y constater, qualitativement, que des acides organiques et de la glycosé. Déjà avant d'avoir reconnu la formation de l'acide mono-iodsuccinique, nous avons essayé

l'action de l'iode sur les acides glyoxylique, glycolique, oxalique, succinique, malique, tartrique et citrique, sans jamais obtenir le phénomène d'absorption. Il en a été de même en faisant agir l'iode sur la glycose.

Ainsi donc, ni les acides organiques constatés dans le jus de fruit, ni la glycose, ne possèdent la propriété d'absorber l'iode. Comme l'on ne constatait pas d'autres corps que ceux-ci dans les jus essayés, nous nous sommes demandé si le pouvoir absorbant n'était pas dû peut-être à la présence d'un glycoside, dont le dérivé iodé se dédoublait, par traitement avec l'acétate de plomb basique, en acide mono-iodsuccinique et glycose. S'il en était ainsi, le pouvoir absorbant des jus de fruits devait disparaître après l'action d'un agent décomposant les glycosides. L'expérience a justifié nos suppositions. Si l'on chauffe quelques minutes un jus absorbant avec une solution même diluée de soude caustique, ou avec l'acide sulfurique dilué, après neutralisation, l'iode n'est plus absorbé par le liquide.

L'action de la levure de bière n'est pas aussi complète. Après fermentation d'un liquide absorbant, nous avons constaté une diminution du pouvoir absorbant, mais non une disparition totale.

En nous basant sur la décomposition du glycoside en acide succinique et glycose, nous devons l'envisager comme un acide glycosuccinique. Nos essais pour préparer ce nouveau corps à l'état de pureté n'ont pas réussi jusqu'à maintenant; c'est pourquoi nous ne mentionnerons que brièvement les principales recherches tentées dans ce but.

Le jus de groseilles mal mûres fut chauffé à l'ébullition, filtré et additionné d'acétate neutre de plomb jusqu'à précipitation complète, — filtré de nouveau, et le glycoside précipité, dans le liquide filtré, par l'acétate basique de plomb. On obtint ainsi un précipité jaunâtre, que nous n'avons pas réussi à débarrasser de sa matière colorante. Après décomposition de ce précipité par l'hydrogène sulfuré, et évaporation dans le vide de la solution filtrée, nous avons obtenu une masse jaune pâle, de consistance d'extrait, qui était un mélange de glycose et d'acide succinique.

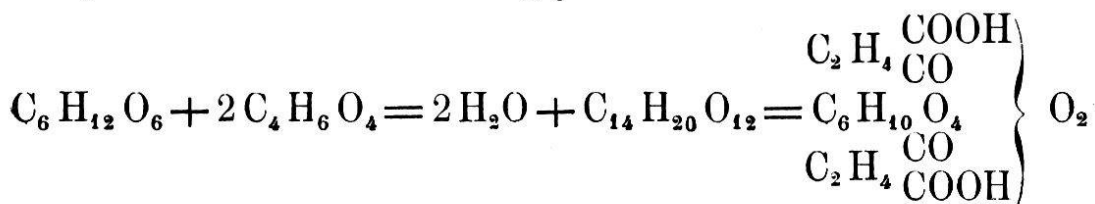
Cette substance ne possédait pas le pouvoir absorbant vis-à-vis de l'iode. L'acide glycosuccinique libre avait donc subi la même décomposition que son dérivé iodé, l'acide mono-iodglycosuccinique, qui se dédoublait en glycose et acide iodsuccinique.

Nous avons essayé d'arriver à la constitution de l'acide glyco-

succinique par l'analyse de son sel de plomb. Celui-ci n'ayant pu être obtenu entièrement pur, nous avons d'abord renoncé à l'analyse élémentaire, et entrepris la détermination de la quantité de sucre produite par le dédoublement. Le sucre a été reconnu comme dextrose. Deux analyses, l'une par la méthode Fehling, l'autre par la méthode gravimétrique, en recueillant et pesant l'oxydure de cuivre formé par réduction de la liqueur de Fehling, nous ont donné des chiffres assez différents, ne pouvant pas conduire à une constitution pour le sel de plomb.

La détermination du plomb permet, au contraire, l'établissement d'une formule.

0,3181 gr. du sel desséché à 100° donnèrent 0,3149 gr. PbSO_4 , correspondant à 67,3 % de plomb. Cette quantité de plomb correspondrait à un sel de la formule $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Pb}_4\text{O}_{14}$. Celui-ci proviendrait d'un acide glycosuccinique $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, qu'on pourrait considérer comme une combinaison de 2 molécules d'acide succinique avec une molécule de glycose.



Nous avons vu plus haut que l'acétate basique de plomb précipitait le sel basique de l'acide mono-iodsuccinique, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Pb}_2\text{IO}_5$, qui contient les éléments du sel neutre combiné à une molécule d'oxyde de plomb $\text{C}_4\text{H}_3\text{IPbO}_4 + \text{PbO}$. A ce sel correspondrait également l'acide glycosuccinique dont nous donnons plus haut la formule, sous toute réserve.

Cet acide fixe aussi un atome de plomb et une molécule d'oxyde de plomb pour chaque molécule d'acide succinique, et forme le sel basique.



dans lequel le plomb ne remplace pas seulement l'hydrogène du carboxyle, mais encore, partiellement, celui des hydroxyles alcooliques de la glycose.

