Contribution à la classification des glucosides-tannoïdes (Glucotannoïdes)

Autor(en): **Kunz-Krause, H.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **30 (1894)**

Heft 115

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-263975

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

CONTRIBUTION

A LA

Classification des glucosides-tannoïdes (Glucotannoïdes)

par le Dr **H. KUNZ-KRAUSE**

Privat-Docent à l'Université de Lausanne.

Cet essai de classification comprend seulement les soi-disant tannins ou acides tanniques qui sont des *glucosides amorphes*. Une telle restriction est nécessaire, vu que l'on rencontre dans certains végétaux des glucosides cristallisés, par exemple la *datiscine*, qui donnent quelques réactions semblables à celles des acides tanniques amorphes.

Ces glucosides cristalisés diffèrent des Glucotannoïdes amorphes, soit par leur constitution, soit par la nature du sucre qu'ils renferment.

L'*aesculine* donne par dédoublement pyrochimique du glucosane, la *datiscine* du rhamnose. La première est en rapport par la constitution du noyau aromatique avec les acides tanniques amorphes, tandis que la datiscine paraît, selon des recherches récentes de MM. Schunck et Marchlewski, être un dérivé de l'*oxyde du diphénylènekétone*.

Les gluco-tannoïdes amorphes se divisent en deux groupes :

1. Ceux qui forment des poudres jaunes ou brun-clair et dont la dissolution aqueuse est colorée en jaune d'or par les alcalis;

2. Ceux qui sont des poudres brunes ou rougeâtres et qui ne donnent pas la réaction sus-citée.

Quant au premier groupe, il nous semble permis d'établir, en nous basant sur la comparaison de leurs propriétés, les thèses suivantes:

1. Les gluco-tannoïdes, qui forment avec le plomb des sels plombiques jaunes et qui sont colorés ou précipités en jaune par les terres alcalines, constituent un groupe spécial des glucosides.

2. Ils dérivent de l'acide cinnamique, substitué dans le noyau

benzoïque. La constitution de ce dernier détermine le caractère de chaque terme de cette série.

Ces glucosides se composent de molécules égales d'acide aromatique (appartenant à la série du styrol : $C_{10}H_8$) et d'un sucre.

Le premier terme dérive de l'acide cinnamique. Dans quelques cas l'acide aromatique n'existe pas dans le glucoside comme tel, mais sous la forme de son anhydride (lactone).

4. Ceux qui renferment deux groupes « oxhydriles » ou « alkoxyles » dans le noyau benzoïque en position « ortho » se colorent en vert par le chlorure ferrique, coloration qui passe au violet ou rouge-violet par l'addition de soude. Cette réaction justifie la désignation de « glucosides-*tannoïdes* » ou « gluco-*tannoïdes*.

5. Tous les glucosides de cette constitution sont, déjà à froid, dédoublés par l'eau de brôme en un dérivé aromatique brômé et en glucose, et donnent — traités en dissolution alcoolique avec du sodium métallique — un précipité jaune, amorphe.

6. Les acides aromatiques présents dans ces glucosides sont dédoublés par l'acide nitreux (réactif de Liebermann) déjà à froid, en acide oxalique, acide prussique et le phénol qu'ils renferment.

Le tableau ci-annexé contient les dérivés faisant partie de ce groupe de gluco-tannoïdes de même que les glucosides cristallisés à constitution analogue.

Les gluco-tannoïdes du second groupe subissent le même dédoublement par l'acide nitreux (formation d'acide prussique à froid), mais ne donnent point de sels jaunes. A ce groupe appartient entre autres le tannin de la racine d'ipéca.

Nous donnons ces résultats, tant qu'ils sont encore hypothétiques, avec toute réserve, et nous nous proposons d'étendre cette étude sur les autres soi-disant « tannins » dont un grand nombre ont été isolés et examinés par M. Rochleder et ses élèves.

ACIDES	Anhydrides intérieurs (δ-lactones) existant dans les végetaux comme produits de dédoublement des glucosides.	GLUCOSIDES	OBSERVATIONS
C_6H_4. OH 2 3 4 CH ‖ } 1 1 1 CH COOH Acides coumariques: 1 : 2 dans melilotus officinalis. 1 : 4 identique avec l'acide naringique (produit du dédoublement du glucoside « Naringine »).	C_6H_4 CH \ ‖ O CH / C — C=O Coumarine (δ-lactone de l'ac. coumarinique dans Dipterix odorata » melilotus officinalis, etc.	Un Glucoside dérivant directement de la *coumarine* ne peut pas exister.	1 : 2 avec les alcalis : produit dissolution colorée en jaune avec fluorescencé bleue. Fond entre 200—202° en se décomposant : C_6H_4. OH — CO_2 = C_6H_4.OH CH.COOH — CH ‖ CH_2 (?) NB. — Cette réaction sera l'objet d'une étude expérimentale ultérieure.
C_6H_3<OH 4 OH 3 CH ‖ } 1 CH COOH ac. dioxycinnamique (cofféïque).	C_6H_3 — OH CH O ‖ \ CH — C=O pourrait être la Skimmétine.(?)	C_6H_3<$OC_6H_{11}O_5$*) OH CH ‖ CH COOH ac. cofféo-maté- {tannique (ac. glucosyl-dioxycinnamique ou glucosylcofféïque) C_6H_3 — $OC_6H_{11}O_5$ CH O ‖ \ CH. C=O pourrait être la « Skimmine » dans Skimmia japonica (?)	L'ac. cofféïque fond à 200° en se décomposant en m-p-Dioxystyrol : C_6H_3<OH — CO_2 = CH_3<OH 4 CH OH 3 ‖ } 1 CH — CH ‖ CH_2 COOH (H. Kunz-Krause) D'après les résultats obtenus jusqu'ici il est fort probable que de tous les Glucotannoïdes l'acide glucosylcofféïque soit le plus fréquent dans les végétaux.
C_6H_3<OCH_3 3 4 OH 4 3 CH ‖ } 1 1 CH COOH ac. férulique dans la résine de Ferula Asa fœtida. 1 : 3 : 4 ac. isoférulique dans le glucoside « Hespéridine ».			1 : 3 : 4 se décompose en Hespérétol : C_6H_3<OCH_3 OH CH ‖ — CO_2 = C_6H_3<OCH_3 OH CH ‖ CH_2 COOH (Tiemann et Will)
C_6H_2<OH OH OH CH ‖ CH COOH ac. trioxycinnamiques.	<OH 4 5 C_6H_2—OH 3 4 CH O 2 2 ‖ \ CH — C=O 1 1 1:2:3:4 = Daphnétine. 1:2:4:5 = Aesculétine.	<$OC_6H_{11}O_5$ C_6H_2—OH CH O ‖ \ CH — C=O 1 : 2 : 3 : 4 = Daphinne. 1 : 2 : 4 : 5 = Aesculine.	
<OH C_6H_2—OH OCH_3 <OH C_6H_2—OCH_3 OH <OCH_3 C_6H_2—OH OH CH ‖ CH COOH ac. méthoxy-dioxy-cinnamiques	<OCH_3 C_6H_2—OH CH O ‖ \ CH — C=O ac. chrysatropique (β-méthoxycoumarol) Scopolétine	<OCH_3 C_6H_2—$OC_6H_{11}O_5$ CH O ‖ \ CH — C=O Glucoside : Acide fabiano-tannique (?) Scopoline (?)	ac. chrysatropique : + alcalis : jaune, fluorescence bleue-verdâtre + Fe_2Cl_6 : vert (à chaud) + Na_2CO_3 : jaune-rougeâtre avec fluorescence bleue + Pb : précipité jaune *Glucoside :* + alcalis : jaune sans fluorescence + Fe_2Cl_6 : vert + Na_2CO_3 : rouge + Pb : précipité jaune
C_6H<OCH_3 $(OH)_3$ CH ‖ CH COOH ac. méthoxy-trioxy-cinnamiques	Le lactone pourrait être la Fraxétine (?) $C_{10}H_8O_5$	Le glucoside pourrait être la Fraxine $C_{16}H_{18}O_{10}$ (?)	Fraxine : + Alcalis : fluorescence. + Fe_2Cl_6 : vert. Fraxétine : + Fe_2Cl_6 : vert.

*) En considérant les Glucotannoïdes comme véritables esters, le groupe « glucosyle $C_6H_{11}O_5$ » devait être combiné au groupe « Carboxyle COOH : —$COOC_6H_{11}O_5$. La possibilité d'existence de glucotannoïdes « lactoniques » de la formule supposée pour la Skimmine conduit à les considérer comme « Phénoléthers — O.$C_6H_{11}O_5$ ». Cependant il se pourrait aussi *que les deux formes :* les esters et les Phénoléthers existent les uns à côté des autres dans les végétaux.