

# Contribution à la classification des glucosides-tannoïdes (Glucotannoïdes)

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

Objektyp: **Article**

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

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

Heft 115

PDF erstellt am: **10.08.2024**

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.

## CONTRIBUTION

A LA

## Classification des glucosides-tannoïdes (Glucotannoïdes)

par le D<sup>r</sup> H. KUNZ-KRAUSE

Privat-Doctent 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 cristallisés 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 diphénylènekéto*.

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 ( $\delta$ -lactones) existant dans les végétaux comme produits de dédoublement des glucosides.	GLUCOSIDES	OBSERVATIONS
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \quad 2 \ 3 \ 4 \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}} \right\} 1 \ 1 \ 1$ <p>Acides coumariques :</p> <p>1: 2 dans melilotus officinalis. 1: 4 identique avec l'acide naringique (produit du dédoublement du glucoside « Naringine »).</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH} \\ \text{O} \\ \text{CH} \\ \text{C} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ <p>Coumarine (<math>\delta</math>-lactone de l'ac. coumarinique dans <i>Dipterix odorata</i> » melilotus officinalis, etc.</p>	<p>Un Glucoside dérivant directement de la coumarine ne peut pas exister.</p>	<p>1: 2 avec les alcalis : produit dissolution colorée en jaune avec fluorescence bleue.</p> <p>Fond entre 200—202° en se décomposant :</p> $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array} - \text{CO}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array} (?)$ <p>NB. — Cette réaction sera l'objet d'une étude expérimentale ultérieure.</p>
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OH} \ 4 \\ \text{OH} \ 3 \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}} \right\} 1$ <p>ac. dioxycinnamique (cafféique).</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} \\ \text{CH} \\ \text{O} \\ \text{CH} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ <p>pourrait être la Skimmétine (?)</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_4\text{O}_5^* \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>ac. cofféo- (tannique (ac. glucosyl- maté- (dioxycinnamique ou glucosyl- (sylcafféique))</p> $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OC}_6\text{H}_4\text{O}_5 \\ \text{CH} \\ \text{O} \\ \text{CH} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ <p>pourrait être la « Skimine » dans <i>Skimmia japonica</i> (?)</p>	<p>L'ac. cofféique fond à 200° en se décomposant en m-p-Dioxystyrol :</p> $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OH} \ 4 \\ \text{OH} \ 3 \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array} - \text{CO}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_5 < \begin{array}{l} \text{OH} \ 4 \\ \text{OH} \ 3 \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}} \right\} 1$ <p>(H. Kunz-Krause)</p> <p>D'après les résultats obtenus jusqu'ici il est fort probable que de tous les Glucotannoïdes l'acide glucosylcafféique soit le plus fréquent dans les végétaux.</p>
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \ 3 \ 4 \\ \text{OH} \ 4 \ 3 \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}} \right\} 1 \ 1$ <p>ac. férulique dans la résine de <i>Ferula Asa foetida</i>. 1: 3: 4 ac. isoférulique dans le glucoside « Hespéridine ».</p>			<p>1: 3: 4 se décompose en Hespérotol :</p> $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array} - \text{CO}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array}$ <p>(Tiemann et Will)</p>
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>ac. trioxycinnamiques.</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OH} \ 4 \ 5 \\ \text{OH} \ 3 \ 4 \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{O} \\ \text{CH} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ <p>1:2:3:4 = Daphnéline. 1:2:4:5 = Aesculéline.</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_4\text{O}_5 \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{O} \\ \text{CH} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ <p>1: 2: 3: 4 = Daphinne. 1: 2: 4: 5 = Aesculine.</p>	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>ac. méthoxy-dioxy-cinnamiques</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{O} \\ \text{CH} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ <p>ac. chrysotropique (<math>\beta</math>-méthoxycoumarol) Scopolétine</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_6\text{H}_4\text{O}_5 \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{O} \\ \text{CH} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ <p>Glucoside : Acide fabiano-tannique (?) Scopoline (?)</p>	<p>ac. chrysotropique :</p> <p>+ alcalis : jaune, fluorescence bleue-verdâtre + <math>\text{Fe}_2\text{Cl}_6</math> : vert (à chaud) + <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> : jaune-rougeâtre avec fluorescence bleue + Pb : précipité jaune</p> <p>Glucoside :</p> <p>+ alcalis : jaune sans fluorescence + <math>\text{Fe}_2\text{Cl}_6</math> : vert + <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> : rouge + Pb : précipité jaune</p>
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>ac. méthoxy-trioxy-cinnamiques</p>	<p>Le lactone pourrait être la Fraxétine (?) <math>\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5</math></p>	<p>Le glucoside pourrait être la Fraxine <math>\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_{10}</math> (?)</p>	<p>Fraxine :</p> <p>+ Alcalis : fluorescence. + <math>\text{Fe}_2\text{Cl}_6</math> : vert.</p> <p>Fraxétine :</p> <p>+ <math>\text{Fe}_2\text{Cl}_6</math> : vert.</p>

\*) En considérant les Glucotannoïdes comme véritables esters, le groupe « glucosyle  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$  » devait être combiné au groupe « Carboxyle  $\text{COOH}$  :  $-\text{COOC}_6\text{H}_4\text{O}_5$ . La possibilité d'existence de glucotannoïdes « lactoniques » de la formule supposée pour la Skimine conduit à les considérer comme « Phénoléthers -  $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$  ». Cependant il se pourrait aussi que les deux formes : les esters et les Phénoléthers existent les uns à côté des autres dans les végétaux.