Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 22 (1886)
Heft: 94

Artikel: Sur la présence de l'acide glyoxylique dans les végétaux
Autor: Brunner, H. / Chuard, E.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-260960

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.10.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Sur la présence de l'acide glyoxylique dans les végétaux,

par **H. BRUNNER et E. CHUARD**

professeurs de chimie à l'Académie de Lausanne.

Dans une communication « sur les acides des fruits »[1], l'un de nous exposait, il y a quelques années, une théorie chimique de la formation des acides que l'on rencontre ordinairement dans le règne végétal. D'après cette théorie, tous les acides végétaux peuvent être considérés comme les produits d'une série de phénomènes de réduction, s'opérant sous l'influence de la lumière dans les organes assimilateurs des plantes. — La réduction s'opérant en premier lieu sur l'acide carbonique hydraté donne naissance à l'acide oxalique :

$$2\,H_2CO_3 + H_2 = \underbrace{2\,H_2O + C_2H_2O_4}_{\text{acide oxalique.}}$$

Celui-ci subissant à son tour une nouvelle réduction, se transforme en acide glyoxylique

$$C_2H_2O_4 + H_2 = \underbrace{H_2O + C_2H_2O_3}_{\text{acide glyoxylique.}}$$

L'acide glyoxylique, enfin, par des transformations analogues, produit les acides glycolique, tartrique, malique, succinique, etc., que l'on rencontre dans un grand nombre de végétaux, et principalement dans les fruits verts.

Cette théorie est basée sur des faits expérimentaux. La transformation de l'acide carbonique en acide formique et acide oxalique, sous l'influence des agents réducteurs, a été obtenue par Kolbe et Drechsel et Kolbe et Schmidt. L'éther oxalique, soumis à l'action de l'amalgame de sodium, donne naissance aux acides désoxalique, glyoxylique, glycolique et tartrique. — Nous savons, d'autre part, que dans l'acte d'assimilation, les phénomènes de réduction prédominent, puisque les organes assimilateurs des plantes prennent leur carbone et leur hydrogène à l'état de combinaisons très oxygénées, l'acide carbonique et l'eau, et les

[1] Brunner. Bull. Soc. vaud. Sc. nat. XIII, p. 341-355.

transforment en combinaisons organiques moins riches en oxygène, tandis que le surplus de cet élément est mis en liberté et exhalé par la plante. La théorie qui vient d'être résumée est donc en harmonie avec ce que nous savons de plus positif sur la nature chimique des phénomènes d'assimilation.

Il restait encore à savoir si l'étude des acides dans les végétaux lui apporte également une confirmation. Or, au point où en était cette étude, une première et importante objection pouvait être soulevée.

Si l'acide oxalique, le premier produit des réductions successives donnant naissance aux acides végétaux, se trouve pour ainsi dire dans toutes les plantes où l'on en fait la recherche, il n'en est pas de même de l'acide glyoxylique, qui n'a pas encore été constaté dans le règne végétal, et dont la formation dans le travail d'assimilation était par conséquent absolument hypothétique.

De nouvelles recherches nous ont cependant permis d'arriver à cette constatation, et non-seulement nous pouvons dès maintenant ajouter l'acide glyoxylique à la série des acides végétaux, mais il semblerait même que ce composé soit, à un certain moment du développement des plantes, distribué d'une manière générale dans leurs parties vertes.

Le fait que les acides oxalique et glycolique ont été constatés avec certitude dans les raisins mal mûrs, nous a engagés à faire usage en premier lieu de ce matériel.

Les raisins, cueillis au commencement de leur développement, furent broyés et exprimés avec de l'eau; le jus ainsi obtenu, neutralisé à froid par la craie et filtré. Dans le liquide filtré, on constata la présence de l'acide succinique; l'acide glyoxylique devait se trouver dans la partie insoluble, à l'état de sel de calcium. Ce résidu fut extrait par l'eau chaude, la solution aqueuse décolorée par le charbon animal, filtrée, concentrée et additionnée d'une solution de carbonate de potassium, jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de précipité; le liquide séparé par filtration du précipité de carbonate de calcium fut évaporé jusqu'à cristallisation. On obtint de cette manière une masse cristalline, déliquescente, qui présentait toutes les propriétés du glyoxylate de calcium. La solution aqueuse réduisait à froid le nitrate d'argent, comme les aldéhydes, et produisait dans la liqueur de Fehling bouillante un précipité d'oxydule de cuivre. Après ébullition avec l'eau de chaux, ces propriétés réductrices avaient dis-

paru; il se formait un précipité d'oxalate de calcium et la dissolution renfermait du glycolate de calcium :

$$2\,C_2H_2O_3 + H_2O = \underset{\text{acide glycolique}}{C_2H_4O_3} + \underset{\text{acide oxalique}}{C_2H_2O_4}$$

La quantité de glyoxylate de calcium obtenue par ce traitement n'était pas suffisante pour qu'il fût possible de l'employer à des déterminations quantitatives.

On employa dès lors d'autre matériel et une autre méthode, dont les résultats se montrèrent plus favorables, et qui nous a permis de constater avec certitude la présence de l'acide glyoxylique aussi bien dans les raisins que dans les pommes et les prunes mal mûres, ainsi que dans les fruits et les feuilles de *Ribes grossularia* et de *Ribes rubrum*. Ces derniers fruits se montrèrent particulièrement appropriés à l'extraction de l'acide glyoxylique.

Les jeunes fruits, groseilles ou raisins de mars, étaient broyés avec addition d'un peu d'eau, et la pulpe ainsi obtenue exprimée plusieurs fois sous la presse, chaque fois avec addition d'une nouvelle quantité d'eau, jusqu'à ce que le liquide exprimé ne présentât plus la réaction acide. Tous ces liquides réunis étaient passés à travers une étamine. On portait ensuite à l'ébullition, pour précipiter les matières protéiques; en se plaçant dans les conditions nécessaires pour recueillir les produits volatils avec la vapeur d'eau, on obtint un liquide à odeur éthérée agréable, réaction faiblement acide, réduisant à froid la solution ammoniacale de nitrate d'argent, ou mieux le réactif de Tollens. Après neutralisation, le chlorure ferrique produisait une coloration rouge, que le chauffage à la température d'ébullition rendait plus apparente.

Ces réactions indiquent la présence dans le jus des fruits verts, de petites quantités d'acide formique libre. L'agent réducteur ne pouvait être l'acide glyoxylique; des essais nous ont permis de constater qu'il n'est pas volatilisé par un courant de vapeurs d'eau.

Après une ébullition d'environ deux heures, on filtre le liquide encore chaud, le concentre au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse et l'extrait à plusieurs reprises par l'éther.

Les solutions éthérées étant réunies, on les soumet à la distillation. On obtient comme résidu un liquide sirupeux, jaune-brun, à réaction acide. On le reprend par très peu d'eau chaude et fil-

tre pour séparer des matières colorantes et résineuses devenues insolubles. La solution encore jaunâtre est décolorée par le charbon animal, filtrée et enfin évaporée, d'abord au bain-marie, puis dans le vide, sur l'acide sulfurique. On obtient ainsi un résidu de la consistance d'un extrait, incolore ou légèrement jaune, à réaction fortement acide, présentant toutes les propriétés de l'acide glyoxylique : réduction à froid de la solution ammoniacale de nitrate d'argent, et à chaud de la liqueur de Fehling ; — après neutralisation à chaud par la craie et refroidissement, dépôt de glyoxylate de calcium, sous forme de petits cristaux incolores, solubles dans l'eau chaude et réduisant le nitrate d'argent ammoniacal ; — formation, par addition d'eau de chaux, d'un précipité de glyoxylate de calcium *soluble* dans l'acide acétique, tandis que par ébullition avec un excès d'eau de chaux, le précipité formé est de l'oxalate de calcium *insoluble* dans l'acide acétique.

La solution filtrée de ce dernier précipité et soumise à une lente évaporation sur l'acide sulfurique a fourni une cristallisation très nette de glycolate de calcium, en aiguilles dont le groupement est caractéristique et rappelle celui qu'on observe dans la wawellite.

Le sel de calcium obtenu par neutralisation avec la craie a servi au dosage de la chaux.

0,0746 gr. ont donné 0,0184 gr. de CaO.

Calculé pour	trouvé
$Ca\,(C_2\,HO_3)_2 + 2H_2O$	
Ca — 18,02 %	17,56 %.

L'acide obtenu par la méthode qui vient d'être décrite est donc incontestablement l'*acide glyoxylique*. Le même traitement a été appliqué à plusieurs reprises, soit sur les raisins de mars, soit sur les groseilles, et a constamment fourni des quantités toujours faibles, mais parfaitement appréciables d'acide glyoxylique. La quantité va diminuant à mesure que les fruits approchent de leur maturité. A la maturité complète, un essai fait sur les groseilles a montré que l'acide glyoxylique avait disparu ou du moins n'existait plus dans les fruits en quantité appréciable.

Dans les feuilles des végétaux indiqués plus haut, nous avons aussi pu observer les réactions de l'acide glyoxylique. A cet effet, les feuilles étaient hâchées, triturées avec de l'eau ; on

portait à l'ébullition avant de filtrer, et le liquide filtré à chaud était, après concentration, extrait par l'éther. Le résidu de l'évaporation de l'éther était essayé directement avec le nitrate d'argent en solution ammoniacale. Cette réaction seule suffit à caractériser l'acide glyoxylique dans les fruits; aucun autre acide végétal soluble dans l'éther aqueux ne la fournit.

L'acide glyoxylique existe donc dans les feuilles des quelques végétaux que nous avons étudiés, et il est probable que les recherches effectuées sur d'autres feuilles conduiront à la même constatation [1].

Ce fait, joint à celui déjà indiqué, que l'acide glyoxylique, constaté dans les fruits verts, disparaît dans les fruits mûrs, parle en faveur de la théorie dont le principe est rappelé au commencement de cette communication.

Une autre découverte dont il sera question dans un mémoire ultérieur, celle d'un glycoside de l'acide succinique que l'on constate abondamment dans les fruits verts, et qui disparaît à la maturité, nous force néanmoins à modifier cette théorie, dans un de ses développements. Il s'agit de la formation du sucre dans les végétaux.

Liebig considérait les acides végétaux comme les premiers produits de l'assimilation, et admettait leur transformation en sucre. Cette opinion souvent combattue, reprise encore dernièrement par Ballo [2], était également admise dans la théorie dont nous parlons [3]. Actuellement, en présence des faits que nous avons observés, l'on est forcé de revenir sur ce point et d'admettre une formation simultanée des acides et du sucre, qui en partie se combinent d'abord pour donner lieu aux glycosides; d'admettre, par conséquent, que les glycosides aussi bien que les acides et l'amidon appartiennent aux premiers produits d'assimilation. Ces vues seront développées lorsque nous exposerons nos recherches sur l'acide glyco-succinique. Il suffit, dans cette communication, de montrer de quelle façon l'on peut, en tenant compte des faits constatés, se représenter la série des phéno-

[1] De jeunes bourgeons de sapin que M. Seiler, assistant, a traités dernièrement par notre méthode, ont donné également la réaction de l'acide glyoxylique.

[2] Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, XVII, 11.

[3] Brunner. Bulletin XIII, p. 356, et Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, III, p. 976.

mènes chimiques qui se succèdent dans l'acte d'assimilation et de nutrition des végétaux.

Nous devons d'abord nous demander s'il est possible de supposer et de rechercher un *seul* produit primaire de l'assimilation, duquel dérivent, par des transformations continues, les principes immédiats multiples que l'on rencontre dans les végétaux. Il nous semble infiniment plus probable que la réduction de l'acide carbonique donne naissance simultanément à des composés différents.

Si nous considérons que l'acide carbonique est absorbé par la plante à l'état d'hydrate $CO(OH)_2$, on peut d'admettre que par sa réduction se forment les groupes caractéristiques des alcools, acides, aldéhydes, kétones, etc.

$$CO(OH)_2 + H = H_2O + \underset{\text{carboxyle}}{CO.OH} + H = \underset{\text{acide formique}}{HCO.OH}$$

$$CO(OH)_2 + H_2 = 2\,H_2O + \underset{\text{groupe aldéhydique}}{CO.H} + H_2 = \underset{\text{groupe alcooliq. prim.}}{CH_2OH}$$

ou

$$CO.H + H = \underset{\text{aldéhyde formique.}}{HCO.H}$$

$$CO(OH)_2 + H_2 = 2\,H_2O + \underset{\text{groupe kéton.}}{CO} + H_2 = \underset{\text{groupe alcool. sec.}}{CH.OH}$$

Il va sans dire que nous considérons l'eau comme la source de l'hydrogène pour les plantes, et que nous nous rangeons à l'idée émise par Erlenmeyer [1], que la molécule d'eau, sous l'influence de la lumière solaire et l'action de la chlorophylle, est scindée en hydrogène et peroxyde d'hydrogène, puis ce dernier en eau et en oxygène qui est expiré

$$2\,HOH = HO - OH + H_2 \text{ et } HO{-}OH = HOH + O.$$

Par combinaison de ces radicaux à l'état naissant, il peut se former simultanément les combinaisons les plus diverses, comme le feront voir quelques exemples pour lesquels on se limitera aux acides :

$$2\,CO.OH = \underset{\text{acide oxalique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CO.OH\end{matrix}}; \qquad CO.OH + CO.H = \underset{\text{acide glyoxylique.}}{\begin{matrix}CO.H\\ |\\ CO.OH\end{matrix}}$$

[1] Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, X, 634.

$$\begin{matrix} | \\ CO.OH \end{matrix} + \begin{matrix} | \\ CH_2.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

acide glycolique.

$$2\begin{matrix} | \\ CO.OH \end{matrix} + \begin{matrix} | \\ CH.OH \\ | \end{matrix} = \begin{matrix} CH.OH - CO.OH \\ | \\ CH.OH - CO.OH \end{matrix}$$

acide tartrique.

Avec ces réactions, il peut et doit vraisemblablement s'en passer d'autres encore, dont quelques-unes, parmi les plus probables, sont indiquées dans les équations qui suivent.

$$CO(OH)_2 + H_2 = CH_2O_2 + H_2O$$

acide formique.

$$2\,CO(OH)_2 + H_2 = C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$$

acide oxalique.

$$C_2H_2O_4 + H_2 = C_2H_2O_3 + H_2O$$

acide glyoxylique.

$$C_2H_2O_3 + H_2 = C_2H_4O_3$$

acide glycolique.

$$2\,C_2H_2O_3 + 3\,H_2 = C_4H_6O_4 + 2\,H_2O$$

acide succinique.

$$2\,C_2H_2O_3 + 2\,H_2 = C_4H_6O_5 + H_2O$$

acide malique.

$$\left(C_4H_6O_5 = H_2O + C_4H_4O_4\right)$$

acide fumarique.

$$2\,C_2H_2O_3 + H_2 = C_4H_6O_6$$

acide tartrique.

$$3\,C_2H_2O_3 + 3H_2 = C_6H_8O_7 + 2\,H_2O$$

acide citrique.

$$\left(C_6H_8O_7 = H_2O + C_6H_6O_6\right)$$

acide aconitique.

Lorsque l'un de nous [1] présentait une série analogue à celle-ci, l'acide glyoxylique, comme il a été dit, n'avait pas encore été constaté dans les plantes. Cette constatation est maintenant faite, et cet acide paraît même jouer un rôle prépondérant

[1] Brunner. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, IX, 984, et Bulletin XIII, 356.

parmi les produits qui contribuent à la synthèse des principes immédiats des plantes. Nous rappellerons à ce propos que l'acide désoxalique, obtenu par réduction de l'acide oxalique, donne naissance à l'acide glyoxylique, et, dans certaines conditions d'oxydation, à l'acide tartronique [1]; l'idée, émise d'abord, que l'acide tartrique doit se trouver parmi les produits accessoires de la préparation de l'acide désoxalique [2], a trouvé plus tard une confirmation expérimentale par les recherches de *Debus*. On sait les rapports qui existent entre les acides succinique, malique et l'acide tartrique. Puisque ce dernier peut prendre naissance par réduction de l'acide glyoxylique, on est autorisé à attribuer aux premiers un mode de formation analogue. Quant à l'acide citrique, si l'on se reporte à la constitution de cet acide tribasique, et que l'on sépare des trois carboxyles les radicaux qui y sont soudés

$$\begin{array}{l} CH_2.\,CO.OH \\ \vdots \\ C(OH).CO.OH \\ \vdots \\ CH_2.\,CO.OH \end{array}$$

on voit que par condensation et réduction de trois molécules de l'acide glyoxylique (qui, en sa qualité d'aldéhyde-acide, donne facilement des produits de condensation) l'acide citrique peut également, dans les plantes, provenir de l'acide glyoxylique.

Le rôle physiologique de l'acide glyoxylique paraît, du reste, aussi ressortir de son mode de répartition dans les végétaux que nous avons étudiés à ce point de vue. L'acide glyoxylique et en général les premiers termes de la série : acides formique, glycolique, oxalique, se trouvent essentiellement dans les fruits très jeunes, au premier stade de leur développement. Les autres acides apparaissent et augmentent peu à peu, au fur et à mesure que le fruit se développe et approche de la maturité, tandis que les premiers termes vont en diminuant, ou même disparaissent au moment de la maturité, ce qui est le cas, en particulier, pour l'acide glyoxylique. On ne le trouve plus dans les fruits mûrs (groseilles, raisins); mais nous avons constaté qu'à ce moment il existe encore dans les feuilles; il doit donc subir une réduction et condensation pendant son transport des feuilles au fruit.

[1] BRUNNER. Berichte XII, 547.
[2] BRUNNER. Id.