

LES ALCALOÏDES

DOSAGE DE LA QUININE DANS LES ECORCES DE QUINQUINA

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE VEGETALE

Dirigés par Mlle D. SCHEIDECKER

Assistée par Mlle M. BOULOUX

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire
N° : 29708 ex 1
Cote : B

LES ALCALOÏDES

DOSAGE DE LA QUININE DANS LES ECORCES DE QUINQUINA

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE VEGETALE

Dirigés par Mlle D. SCHEIDECKER

Assistée par Mlle M. BOULOUX

Les alcaloïdes sont un ensemble de substances organiques azotées complexes, à caractère alcalin plus ou moins net, que l'on trouve dans les végétaux.

terco- Ce sont de grosses molécules, pour la plupart de la série cyclique, présentant des réactions communes vis à vis de certains réactifs.

Les alcaloïdes sont le plus souvent doués d'une forte activité physiologique et pharmacodynamique.

Les réactifs de précipitation des alcaloïdes sont:

Réactif iodo-ioduré
Iodure de K et Hg
Iodure de K et Bi
Iodure de K et Cd
Cyanure de K et Pt
Ferrocyanure de K acétique
Chlorure d'or
Chlorure de Platine
Acide Silicotungstique
Acide phosphomolybdique
Acide picrique

Propriétés générales.

Il y a deux sortes d'alcaloïdes: oxygénés et non oxygénés. Ces derniers sont le plus souvent liquides à température ordinaire, volatils et odorants.

Les alcaloïdes sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et parfois le benzène. Ils sont en général insolubles ou peu solubles dans l'éther de pétrole. Il faut faire des réserves sur la solubilité des sels d'alcaloïdes. Ils sont en général solubles dans l'eau et l'alcool et insolubles dans l'éther, le chloroforme et le benzène.

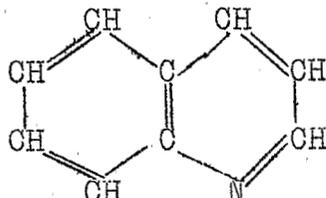
Les alcaloïdes qui possèdent la fonction phénol libre sont solubles dans les alcalis (morphine,...)

Constitution chimique.

La structure est souvent très complexe. Les alcaloïdes sont classés d'après la nature de leur noyau fondamental. On trouve

notamment: le noyau pyrrol ou un de ses dérivés
le noyau pyridine - -
le noyau pyrrol soudé à un noyau benzène
le noyau pyridine - - -

Ce dernier constitue la quinoléïne qui existe dans la quinine et les divers autres alcaloïdes des Quinquinas.



quinoléïne

Formation des alcaloïdes dans les plantes.

On connaît très peu de faits d'ordre physiologique, qui puissent nous renseigner sur la genèse des alcaloïdes. On admet généralement qu'ils dérivent des matières protéïques.

"Si l'on considère certaines structures de formes primitives comme inutiles, les alcaloïdes peuvent être des produits de déchet, mais ils se forment à la suite de synthèses complexes et non cataboliquement comme le gaz carbonique et l'alcool". (W.O. James. Endeavour. Avril 1953 p.76)

Localisation des alcaloïdes.

Ils sont localisés dans certaines régions, dans certaines cellules. On peut mettre ces cellules en évidence par une méthode générale due à Errera:

Précipiter "in situ" les alcaloïdes par un réactif approprié comme le réactif iodo-ioduré. Plonger les coupes quelques minutes dans ce réactif et examiner au microscope: on observe un précipité granuleux de couleur brune.

Certains facteurs importants influent sur le taux alcaloïdique de la plante: germination, floraison, croissance; conditions extérieures.

D'après diverses expériences, l'utilisation éventuelle des alcaloïdes par la plante se ferait au moment de la grande période de végétation.

....

Les alcaloïdes se forment dans la feuille, puis émigrent dans la tige et la racine pour s'accumuler finalement dans les grosses écorces du tronc, qui sont toujours les plus riches.

Réactions générales des alcaloïdes.

Réactif de Bouchardat: Iode: 2,5 g.
IK : 5 g.
Eau : q.s.p. 100cc

Donne un précipité dont la couleur varie du brun chamois au brun noir. En solution acide, il précipite tous les alcaloïdes, mais dans certains cas les précipités sont solubles dans un excès de réactif.

Réactif de Mayer:

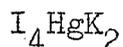
Cl_2Hg : 1,35 g.
IK : 4,9 g.
Eau : q.s.p. 100cc

Donne un précipité blanc jaunâtre.

Réactif de Valser:

IK : 10 g.
Eau : q.s.p. 100cc
excès de I_2Hg

I_2Hg se solubilise en présence d'un excès d'IK et donne



Donne un précipité blanc jaunâtre.

Le réactif de Valser est plus sensible que le précédent. Le précipité est soluble dans un excès de réactif.

DOSAGE DE LA QUININE DANS LES ECORCES DE QUINQUINA

Les écorces de Quinquina renferment un grand nombre d'alcaloïdes (26, dont 9 isolés à l'état pur et cristallisé), la quinine étant le principal.

La Quinine, cristallise en fines aiguilles incolores, fondant à 57°, inodores mais de saveur très amère. Elle est à peu près insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, l'alcool amylique, le chloroforme, l'éther, le benzène, le pétrole, les essences, etc... On l'isole à l'état de sulfate. C'est une base très voisine de la cinchonine et de la cupréine.

La cupréine est une oxycinchonine possédant un OH phénolique et la quinine est une méthylcupréine.

La quinine et la cinchonine ont l'une et l'autre un stéréoisomère: la quinidine et la cinchonidine

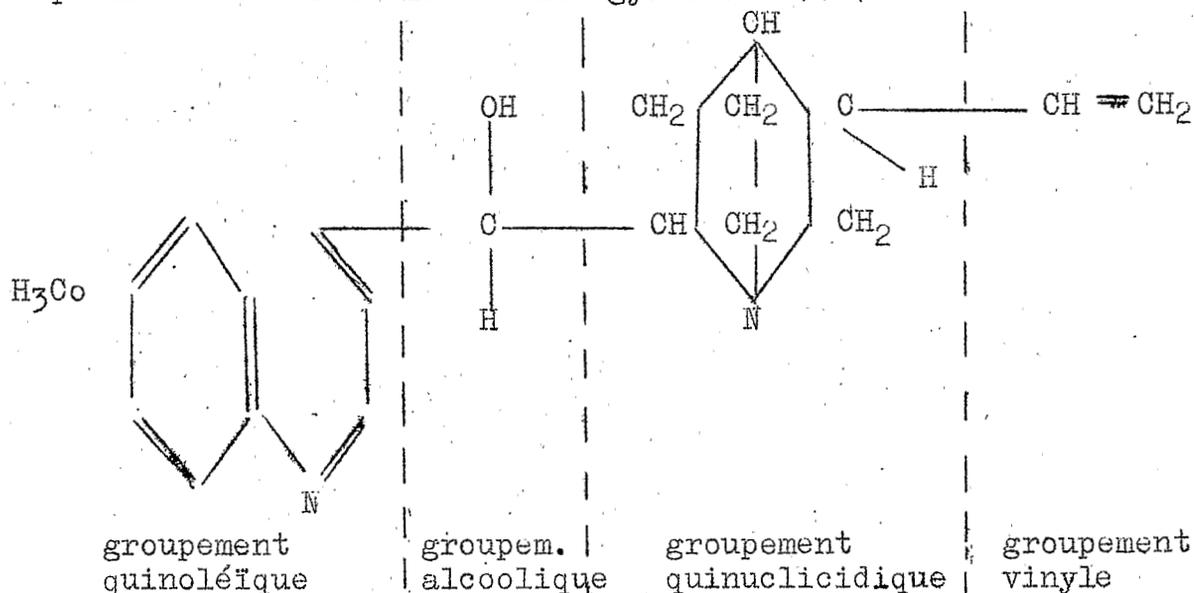
quinine et quinidine : $C_{19}H_{21}N_2O_2CH_3$

cupréine: $C_{19}H_{21}N_2O(OH)$

Cinchonine et cinchonidine: $C_{19}H_{22}N_2O$

La quinine est fortement lévogyre: $- 163^{\circ}4$

La quinidine est fortement dextrogyre: $+ 274^{\circ}7$



Formule de la quinine

La quinine est biacide, c'est-à-dire, qu'elle demande pour être saturée, 2 molécules d'acide monobasique ou une molécule d'acide bibasique, aussi forme-t-elle deux séries de sels: des sels basiques (peu solubles dans l'eau) et neutres au tournesol et des sels neutres au tournesol et des sels neutres (solubles dans l'eau) de réaction acide.

Extraction.

Elle est basée sur les considérations suivantes:

1° - Les alcaloïdes se trouvent chez la plante sous forme de combinaisons salines faibles qui peuvent être déplacées par des bases fortes. Ils sont, sous cette forme, solubles dans les solvants organiques .

2° - Les alcaloïdes peuvent être extraits, au moyen d'une solution aqueuse acide; ils passent sous forme de sels.

3° - Après purification par passages successifs en milieux aqueux et organiques, le ou les alcaloïdes sont obtenus à l'état pratiquement pur et pesés après évaporation du solvant.

Méthode rapide de dosage.

(Réf. R.Tondeur. Bull. Agric. Congo Belge. mars 1948- p.199)

Réactifs nécessaires.

- Chaux éteinte
- HONa N titrée
- Réactif de Mayer (Cl_2Hg : 1,35 g.
(IK : 4,9 g.
(Eau: q.s.p. 100cc
- SO_4H_2 N titré
- Benzène

Mode opératoire.

- Dessécher l'écorce jusqu'à poids constant à 40-50°. Broyer et passer au tamis 0,5 mm.

...

- Mélanger au moyen d'une spatule en porcelaine
 - 20 g de poudre
 - 6 g de chaux éteinte
 - 20 cc de HONa N

- Laisser en contact quelques heures.

Les bases ainsi libérées sont extraites au benzène chaud.

- Transférer le mélange homogène dans une capsule de Soxhlet. Placer cette capsule dans l'appareil contenant du benzène.

- Mettre le ballon extracteur dans un bain de vapeur. Poursuivre l'extraction pendant 7 heures environ.

- Vérifier l'absence d'alcaloïdes dans l'extrait en fin d'extraction (test de Mayer (1)).

- Filtrer la solution benzénique sur filtre plissé dans un ballon de 500cc contenant 20 cc de SO_4H_2 N titré.

- Distiller C_6H_6 au bain-marie bouillant.

- Filtrer la solution sulfurique des alcaloïdes, sur filtre plissé et dans une fiole conique ~~de 250 cc~~ de 250 cc.

- Laver ballon et filtre à plusieurs reprises par de petites quantités d'eau bouillante jusqu'à la fin de réactions des alcaloïdes dans le filtrat.

- Neutraliser à la soude N titrée, la solution maintenue à une température inférieure à l'ébullition. Déterminer la neutralité par des essais à la touche sur papier tournesol.

1cc SO_4H_2 N \longrightarrow 0,3092 g. d'alcaloïdes totaux (2)

- Amener la solution à 100cc (~~avec addition~~), par addition d'eau distillée bouillante.

Justier le volume

- Laisser refroidir la solution. Les cristaux de sulfate basique de quinine, pratiquement insolubles, se forment.

- Laisser reposer une nuit. Filtrer sur creuset en verre poreux (IG_4).

- Sécher à poids constant à 100°.

- Peser le sulfate de quinine anhydre.

Ce poids multiplié par 1,05 donne le poids de sulfate de quinine à 2 molécules d'eau de cristallisation.

$$\frac{\text{SO}_4\text{H}_2, (\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)_2, 2\text{OH}_2}{\text{SO}_4\text{H}_2, (\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)_2} = 1,05$$

Il convient aussi d'ajouter à ce poids une correction de solubilité de 0,100g. (On a constaté que 100cc d'eau, à température ordinaire, dissolvait 100 mg de sulfate de quinine anhydre).

P = Poids de sulfate de quinine anhydre.

20 : Poids de poudre utilisé au départ.

Tous les poids sont exprimés en grammes.

$$\frac{(P \times 1,05) + 0,1}{20} \times 100 = \text{SO}_4\text{H}_2, (\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2)_2, 2\text{OH}_2 \%$$

Pour de faibles teneurs, il est nécessaire de réduire le volume final de la solution à 50 ou même à 25 cc. Il est évident que dans ce cas, il faut modifier en conséquence la correction de solubilité.

Cette méthode n'a pas la prétention d'être absolue; elle a été établie pour permettre de nombreux dosages journaliers destinés à diriger la sélection du quinquina.

(1) Test de Mayer: - Prélever une partie du mélange contenu dans la capsule ou quelques cc de benzène au moment du dernier syphonage.

- Acidifier légèrement avec $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ N}$

- Ajouter 2 ou 3 gouttes de réactif iodo-mercure de K dans la liqueur surnageante. S'il y a un précipité brun, continuer l'extraction.

(2) 0,3092 est le coefficient moyen de tous les alcaloïdes contenus dans le Quinquina et dosés par cette méthode.

...

Réactions colorées.

- Dissoute dans l'eau acidulée par SO_4H_2 la quinine donne une belle fluorescence bleue qui disparaît par⁴addition de ClH .

- Une solution d'un sel de quinine, traitée par l'eau de chlore récente jusqu'à disparition de la fluorescence, puis additionnée de HONH_4 en excès donne une belle coloration vert émeraude (on donne un précipité vert): c'est la réaction de la thalléioquinine. Par addition de ClH , on obtient une coloration rouge.

- Une solution alcoolique du sulfate de quinine, additionnée à chaud d'un léger excès de teinture d'iode, abandonnée au refroidissement des cristaux mordorés d'iodo-sulfate de quinine, dits cristaux d'Hérathite.
