

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sublimation des alcaloïdes sous pression réduite*. Note (1) de MM. MAURICE-MARIE JANOT et MARCEL CHAIGNEAU, présentée par M. Paul Lebeau.

Dès 1833, Mein (2), en isolant l'atropine, et Geiger et Hesse (3) l'hyoscyanine, avaient remarqué que ces alcaloïdes se volatilisent presque sans altération. Thénard (4), en 1835, rapporte que la cinchonine se volatilise; Hlasiwecz (5) précise en 1851 qu'elle se sublime, fait confirmé et étudié par Hesse en 1862 (6).

Après les travaux de précurseurs comme Helwig (7), Guy (8), Behrens, la première étude assez générale sur la sublimation des alcaloïdes sous pression réduite (10 mm/Hg) est due à Eder (9) en 1913. Sur les 36 alcaloïdes expérimentés, 15 donnèrent des sublimateurs caractéristiques.

La microsublimation des alcaloïdes a été préconisée en pharmacognosie pour identifier certaines matières premières végétales utilisées en pharmacie, ainsi qu'en toxicologie (10). Ayant eu recours à ce procédé lors de l'extraction, de la purification ou de l'identification d'un assez grand nombre d'alcaloïdes, nous avons essayé de sublimer une soixantaine d'alcaloïdes dans les conditions suivantes :

Dans un tube de verre de 20 cm de long et de 0,5 cm de diamètre intérieur, fermé à une extrémité et rigoureusement propre et sec, on répartit au voisinage du fond 5 mg d'alcaloïde. Ce tube est introduit avec un thermomètre, dont l'ampoule est placée au niveau de l'alcaloïde, dans un tube de quartz transparent, relié à une trompe à mercure. Ce tube de quartz est lui-même engagé sur les 2/3 de sa longueur dans un four transparent en Pyrex dont le bobinage permet de suivre l'opération. Un deuxième thermomètre donne la température du four. On fait le vide en présence de P₂O₅ pendant 24 heures et l'on procède au chauffage assuré électriquement. La température est élevée de 1° par minute jusqu'au voisinage du point de sublimation qui a été déterminé dans un premier essai, puis de 1° en 5 minutes jusqu'à l'apparition du sublimat dans la partie du tube extérieure au four. On maintient cette température durant toute la sublimation. La pression mesurée au moyen d'une jauge de Brunner (11) a été choisie entre 0,01 et 0,02 mm/Hg, exceptionnellement à 0,03. *A aucun moment le corps ne doit fondre.*

(1) Séance du 10 décembre 1947.

(2) *Annalen der Pharmacie*, 5, 1833, p. 71-72.

(3) *Ibid.*, 7, 1833, p. 271 et 273.

(4) *Traité de Chimie élémentaire théorique et pratique*, 4, 1835, p. 262 et 277.

(5) *Ann. der Chem. Pharm.*, 77, 1851, p. 49.

(6) *Ibid.*, 122, 1862, p. 230.

(7) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 3, 1864, p. 43.

(8) *Pharmaceutical Journ.*, [2], 8, 1866-1867, p. 718; 9, 1867-1868, p. 370.

(9) *Schweiz. Woch. Chem. Pharm.*, 51, 1913, p. 228-231, 241-245.

(10) TUNMANN et ROSENTHALER, *Pflanzenmikrochemie*, 2^e éd. 1931.

(11) *Helv. chim. Acta.*, 13, 1930, 915.

Les résultats obtenus permettent de classer les alcaloïdes en deux groupes :
a. Alcaloïdes ne donnant pas de produits cristallisés par sublimation :
 berbérine, boldine cristallisée, cassaine, céphéline, chélidonine, colchicine cristallisée, corynanthéidine, corynanthéine cristallisée, corynanthine (monoacétyl- et diacétyl-), delphinine, émétine, éphédrine, hydrastine, narcéine, quinicine, trigonelline (et son chlorhydrate).

B. Alcaloïdes donnant des sublimats cristallisés.

Alcaloïdes.	Température de sublimation et pression (en mm/Hg).	Alcaloïdes.	Température de sublimation et pression (en mm/Hg).
Arécoline (BrH).....	127° (0,01)	Hordénine.....	102° (0,01)
Atropine.....	88 (0,03)	Hydrastinine.....	51 (0,03)
Brucine.....	148 (0,02)	Hyoscyamine.....	83 (0,02)
Caféine.....	75 (0,01)	Ibogaïne.....	131 (0,03)
Cicutine (BrH).....	132 (0,02)	Morphine.....	182 (0,025)
Cinchonamine.....	128 (0,01)	Narcotine.....	122 (0,015)
Cinchonidine.....	123 (0,01)	Papavérine.....	115 (0,01)
Cinchonine.....	129 (0,015)	Peyotline.....	74 (0,01)
Cocaïne.....	68 (0,02)	Pilocarpine (BrH).....	128 (0,02)
Codéine.....	96 (0,01)	Pipérine.....	104 (0,02)
Conessine (*).....	95 (0,01)	Quinidine.....	140 (0,01)
Coryline.....	74 (0,01)	Quinine.....	123 (0,01)
Corynanthidine (**).	156 (0,01)	Sempervirine.....	158 (0,01)
Corynanthine.....	173 (0,01)	Strychnine.....	125 (0,01)
Ecgonine.....	152 (0,025)	Thébaïne.....	51 (0,01)
Ecgonine (benzoyl).....	141 (0,025)	Théobromine.....	109 (0,01)
Eséridine.....	83 (0,02)	Yobyrine.....	34 (0,01)
β -Fagarine (***).....	77 (0,01)	Yobyrine (tétrahydro)...	102 (0,01)
Gelsémine.....	162 (0,001)	α -Yohimbéthylène (****). ..	146 (0,01)
Gramine.....	59 (0,001)	Yohimbine.....	159 (0,01)
Harmine.....	114 (0,01)		

(*) Échantillon donné par M. Paris, Professeur à la Faculté de Pharmacie; (**) ou α -yohimbine⁽¹²⁾, (***) ou skimmianine; (****) ester éthylique de l'acide α -yohimbique.

L'examen du tableau précédent montre qu'il est, par exemple, impossible de séparer par sublimation la yohimbine de la corynanthidine (α -yohimbine); l'hyoscyamine de l'atropine; la quinine de la cinchonidine et de la cinchonine.

Deux cas sont particulièrement intéressants : celui de la codéine (96°) et de la morphine (182°); celui de la cocaïne (68°) et de l'ecgonine (152°) et de son dérivé benzoylé (141°). C'est ainsi que sur des mélanges de morphine-codéine renfermant 50, 20 et 10 % de codéine, au cours de la sublimation, on voit nettement deux anneaux de cristaux que l'on peut séparer en sectionnant

(12) M.-M. JANOT et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 617; *Bull. Soc. Chim.*, [5], 12, 1946, p. 535.

le tube et analyser. Pour les teneurs de 20 et 10 % de codéine, on peut isoler cette dernière à l'état pur, F 155° (pas de réaction à l'acide iodique).

Conclusion. — Sur les 59 alcaloïdes examinés, naturels ou produits de leur transformation, 41 d'entre eux se sont sublimés à des températures qui, pour la méthode utilisée, sont caractéristiques et susceptibles de rendre des services en chimie extractive et analytique.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la composition de l'acidité organique du moût de Pommes.* Note de MM. JEAN TAVERNIER et PIERRE JACQUIN, présentée par M. Maurice Javillier.

D'après Warcollier ⁽¹⁾, l'acidité organique des Pommes à cidre françaises est constituée uniquement par l'acide malique. Franzen et Helwert ⁽²⁾ ayant signalé à côté de l'acide malique, la présence des acides citrique, lactique et succinique dans un moût de pommes de provenance non précisée, nous avons entrepris de dresser le bilan de l'acidité organique de variétés de pommes à cidre et de table, en déterminant qualitativement et quantitativement les acides rencontrés dans leurs jus.

L'analyse des moûts provenant de pommes brassées à complète maturité, a été effectuée dès la sortie du pressoir, avant tout départ de prolifération microbienne. Après avoir caractérisé les acides malique, citrique, lactique et succinique par les réactions classiques, nous avons procédé à leur dosage par les méthodes suivantes : l'acide malique par la méthode de Peynaud ⁽³⁾, l'acide citrique par la méthode de Kogan ⁽⁴⁾ suivant Peynaud ⁽³⁾, l'acide succinique d'après la méthode de Kunz ⁽⁵⁾ suivant Peynaud ⁽³⁾, l'acide lactique d'après la méthode de Fürth et Charnas ⁽⁶⁾ suivant la technique de Peynaud ⁽³⁾ modifiée par nous; la présence de sorbite dans le moût de pommes nous a contraints à extraire préalablement l'acide lactique par l'éther sulfurique avant de procéder à son oxydation par le permanganate de potassium.

En effectuant la balance des anions organiques, dans laquelle la somme des divers acides doit être égale à la somme de l'alcalinité des cendres et de l'acidité totale de titration, nous avons obtenu des résultats satisfaisants : cette méthode permet de s'assurer de la détermination complète des acides organiques du moût et de contrôler l'exactitude des méthodes analytiques utilisées.

(1) *Cidrerie*, Paris, 3^e édit., 1928, p. 44.

(2) *Zeits. Physiol. Chem.*, 127, 1923, p. 14.

(3) *Ann. Chim. anal.*, 28, 1946, p. 127.

(4) *Zeits. anal. Chem.*, 80, 1930, p. 112.

(5) *Zeits. für. Untersuch. d. Nahrungsmittel*, 1903, p. 721.

(6) *Biochem. Zeits.*, 26, 1910, p. 199.