Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 29 (1938)

Heft: 1-2

Artikel: Contribution au contrôle de la fabrication des stupéfiants : le dosage, dans les résidus de fabrication de la cocaine, [i.e. cocaïne] de l'ecgonine et de ses dérivés susceptibles d'être transformés en cocaine [i.e. cocaïne]

Autor: Torricelli, Alfred / Werder, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983348

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: 12.07.2025

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

Contribution au contrôle de la fabrication des stupéfiants.

Le dosage, dans les résidus de fabrication de la cocaine, de l'ecgonine et de ses dérivés susceptibles d'être transformés en cocaine.

Par Dr. ALFRED TORRICELLI.

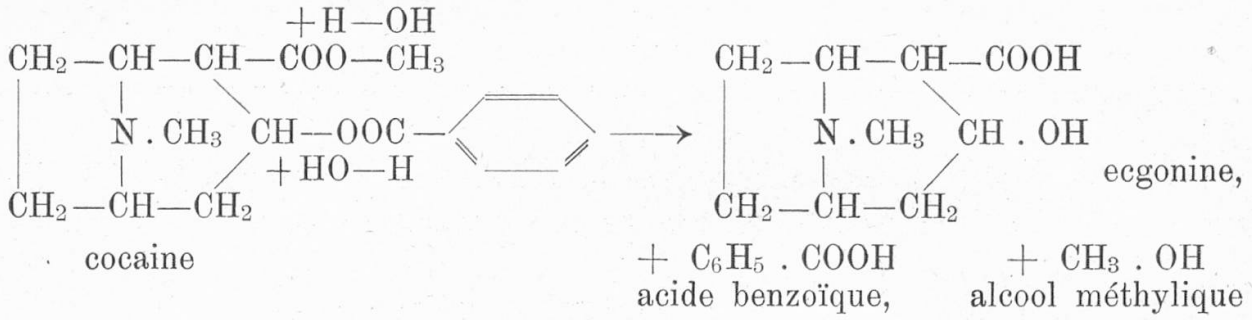
(Laboratoire du Service fédéral de l'Hygiène publique à Berne. Chef: Prof. Dr. J. Werder.)

La littérature ne fournit, à ma connaissance, aucune méthode de détermination quantitative de l'*ecgonine* pour le cas où cet alcaloide se présente mélangé à des substances organiques ou inorganiques qui possèdent des propriétés analogues de solubilité dans les solvants habituellement utilisés, rendant de ce fait leur élimination difficile.

L'ecgonine possède un caractère amphotère qui lui est conféré par ses deux groupes —OH et —COOH. Très soluble dans l'eau, les acides et les bases, insoluble dans l'éther, le chloroforme et autres solvants, elle ne peut être extraite de ses solutions acide ou alcaline, comme la cocaine, au moyen de ces solvants ordinairement employés. Sa faible solubilité à froid dans l'alcool absolu, et une solubilité plus grande dans ce même milieu à chaud, permettent bien son extraction et sa séparation de nombreux composés organiques et inorganiques, mais non pas de l'isoler quantitativement de toutes substances qui pourraient l'accompagner, comme le cas se présente lorsqu'on doit examiner les résidus de la fabrication de la cocaine.

Les feuilles de coca ainsi que la cocaine brute qui servent à la fabrication de la cocaine renferment à côté de la cocaine plusieurs bases secondaires dont les principales sont la benzoylecgonine, l'isatropylcocaine, la cinnamylcocaine et la cinnamylecgonine, la tropacocaine, l'hygrine et la cuscohygrine. A l'exception des trois dernières, toutes ces bases donnent, comme la cocaine, de l'ecgonine par saponification. Par voie synthétique l'ecgonine peut être transformée en cocaine, et l'on fait usage de cette possibilité dans l'industrie. Tandis que la cocaine brute provenant de l'Amérique du sud contient surtout de la cocaine (75—90% de cocaine et 10—25% de bases secondaires), celle des Indes néerlandaises renferme à côté d'une proportion relativement faible de cocaine (environ 25%) une quantité particulièrement élevée de bases secondaires, notamment de la cinnamylcocaine.

Par ébullition de sa solution aqueuse, la cocaine se dédouble en benzoylecgonine et alcool méthylique. Elle se décompose à chaud en ecgonine, acide benzoïque et alcool méthylique lorsque le milieu est alcalin ou acide, selon le schéma suivant:



Par ébullition au réfrigérant ascendant en milieu acide contenant 10% de HCl, durant plusieurs heures, la saponification est complète.

L'utilité d'une méthode permettant non seulement d'identifier, mais aussi de doser avec une précision suffisante pour la pratique l'ecgonine dans les résidus de la fabrication de la cocaine m'a paru justifiée.

Principe de la méthode de dosage.

On sait déjà que l'ecgonine donne avec NaJ et H_2PtCl_6 un précipité noir formé de petits cristaux cubiques ou de bâtonnets. Cette réaction est utilisée pour identifier l'alcaloide sous le microscope.

Le principe de la méthode de dosage que je vais décrire repose sur cette propriété. J'ai étudié de plus près la nature de ce précipité auquel j'ai pu attribuer la formule $(C_9H_{15}O_3N.HJ)_2PtJ_4$. Cette combinaison se présente sous forme de cubes et prismes tétragonaux noirs, presque insolubles dans l'acide acétique concentré. La faible solubilité de ce corps, l'iodoplatinate d'ecgonine, dans l'acide acétique glacial permet d'utiliser cette propriété pour un dosage gravimétrique qui donne de bons résultats.

La méthode est pratiquement utilisable pour des prises d'essai renfermant de 10 à 50 mg d'ecgonine.

La solution à doser ne doit pas contenir des alcaloides ou autres substances donnant un précipité avec H_2PtCl_6 et NaJ. Dans le cas d'application de la méthode aux résidus de la fabrication de la cocaine, et dans la plupart des autres cas qui se présentent, ces alcaloides peuvent facilement être éliminés au moyen de procédés de séparation connus.

Description de la méthode:

a) appliquée à une solution de chlorhydrate d'ecgonine pure de titre connu;

b) appliquée à un résidu de la fabrication de la cocaine.

a) On utilise à cet effet une solution aqueuse à 1% de chlorhydrate d'ecgonine. Il en est prélevé un volume déterminé qui correspondra à une quantité d'alcaloide comprise entre 10 et 50 mg. La solution est évaporée à siccité sur le bain-marie directement dans un tube à centrifuger de 30 cm^3 de contenance au moins, exactement taré après avoir été séché à l'étuve vers 100°. Le résidu d'évaporation est additionné de 0,75 cm^3 d'une solution à 30% de NaJ et de 2,5 cm^3 d'une solution aqueuse de H_2PtCl_6 à 2%. Il se forme immédiatement un précipité noir cristallin d'iodoplatinate d'ecgonine, $(C_9H_{15}O_3N.HJ)_2PtJ_4$. Après addition de 25 cm^3 d'acide acétique

glacial on laisse reposer une heure, puis l'on centrifuge fortement. La solution limpide est décantée, le précipité lavé deux fois à froid avec chaque fois 2,5 cm³ d'acide acétique à 90%, puis placé à l'étuve à 100° pour y être séché. On pèse. Le poids obtenu, multiplié par le facteur *0,42*, donne la quantité de chlorhydrate d'ecgonine contenue dans la prise d'essai. Le poids de cocaine (base) correspondant peut être calculé en multipliant par 1,371 la quantité de chlorhydrate d'ecgonine trouvée.

Le tableau ci-dessous, qui est un compte-rendu d'une série de dosages effectués au moyen d'une solution de chlorhydrate d'ecgonine de titre connu, donne un aperçu de la précision qui peut être atteinte lorsqu'on prend des quantités d'alcaloide variant de 10 à 25 mg.

No.	Quantité de chlorhydrate d'ecgonine prise pour l'essai (solution à 1%)	Poids de l'iodoplatinate d'ecgonine précipité		Quantité de chlorhydrate d'ecgonine correspondante		Teneur, obtenue au dosage, de la solution de chlorhydrate d'ecgonine à 1,00%	
		mg		mg		%	
1	1 cm³ = 10,0 mg	22,5	moyenne: 23,5	9,5	moyenne: 9,9	0,95	moyenne: 0,99
2	»	24,6		10,3		1,03	
3	»	23,9		10,0		1,00	
4	»	24,0		10,1		1,01	
5	»	22,1		9,3		0,93	
6	»	23,0		9,7		0,97	
7	»	24,5		10,3		1,03	
1	2,5 cm³ = 25,0 mg	59,0	moyenne: 59,5	24,8	moyenne: 25,0	0,99	moyenne: 1,00
2	»	61,1		25,7		1,03	
3	»	58,2		24,4		0,98	
4	»	57,5		24,0		0,96	
5	»	59,5		25,0		1,00	
6	»	63,0		26,5		1,06	

b) Le résidu de la fabrication de la cocaine qu'il me fallait contrôler était entièrement soluble dans l'eau et possédait une réaction acide. Une analyse préliminaire d'orientation m'indiqua une teneur en matières inorganiques d'au moins 80%, constitutée essentiellement par du chlorure de manganèse. Les matières composantes organiques, impuretés et alcaloides, forment le reste. On n'y trouve plus de cocaine et de bases pouvant être extraites par l'éther dans le résidu alcalinisé (isatropylcocaine, cinnamylcocaine, cinnamylecgonine, benzoylecgonine). Il ne reste plus que la possibilité d'y trouver une seule base pouvant servir à fabriquer de la cocaine, l'ecgonine. La présence de cet alcaloide peut en effet être mise en évidence qualitativement dans l'extrait alcoolique évaporé du résidu de fabrication, à l'aide des mêmes réactifs qui servent au dosage sous forme d'iodoplatinate d'ecgonine.

Si le résidu de la fabrication eut contenu de la cocaine ou d'autres bases pouvant être utilisées pour sa régénération par voie synthétique, il

eut été alors nécessaire de saponifier le tout par ébullition, durant plusieurs heures, au réfrigérant ascendant en présence d'acide chlorhydrique à 10%. On transforme ainsi ces alcaloides en ecgonine. Après l'opération, on peut éliminer l'acide isatropique, provenant du dédoublement de l'isatropylcocaine, car il se fige à la surface du mélange par refroidissement. L'acide benzoïque cristallise en aiguilles blanches, également par refroidissement, et peut être extrait à l'éther. L'acide cinnamique, presque insoluble à froid dans l'eau et très soluble dans l'éther, est facile à séparer au moyen de ce dernier solvant.

Lorsque la solution chlorhydrique du résidu de fabrication ne livre plus, après une nouvelle ébullition d'une heure, de produits pouvant être extraits par l'éther, on peut considérer la saponification comme terminée.

La solution, débarrassée des produits inutiles du dédoublement, par filtration après refroidissement et par extraction à l'éther, est évaporée à siccité sur le bain-marie. On procède alors pour le dosage comme suit:

D'une solution aqueuse du résidu, à 5% par exemple, on prélève pour le dosage un volume tel que la quantité d'ecgonine qui peut s'y trouver dissoute ne dépasse pas 50 mg. Dans le cas particulier on pourra prendre 6 cm^3 (= 0,3 g de résidu de fabrication). On rend alcalin par addition, goutte à goutte afin d'éviter un excès inutile de réactif, d'une solution à 5% de carbonate de soude qui précipitera Mn sous forme de carbonate. Après centrifugation, décantation et lavage à l'eau, le liquide limpide est concentré sur le bain-marie. Un précipité brun (MnO_2) se formant pendant la concentration est à éliminer par centrifugation. On évapore, pour finir, à siccité dans un tube à centrifuger de 30 cm^3 de contenance au moins, préalablement séché à 100° et exactement taré. Au résidu d'évaporation on ajoute 0,75 cm^3 de la solution à 30% de NaJ dans laquelle il doit se dissoudre entièrement, puis 2,5 cm^3 de la solution à 2% de H_2PtCl_6, et enfin 25 cm^3 d'acide acétique glacial. Après repos d'une heure au moins on centrifuge fortement durant 15 minutes, décante, et lave deux fois le précipité d'iodoplatinate d'ecgonine avec chaque fois 2,5 cm^3 d'acide acétique à 90%. Le tube est séché à l'étuve vers 100°, puis pesé. Pour obtenir le poids en chlorhydrate d'ecgonine, dans ces conditions de travail, on multiplie le poids de l'iodoplatinate d'ecgonine obtenu par le facteur 0,42.

Il peut être utile de vérifier au microscope la forme caractéristique des cristaux d'iodoplatinate d'ecgonine et la pureté du précipité. Cas échéant, si le précipité paraît amorphe ou que les cristaux sont trop petits pour être bien identifiés, on recristallisera une partie de la substance en la dissolvant dans une solution aqueuse étendue de iodure de soude que l'on évaporera ensuite à sec très lentement sur le bain-marie. On obtient de cette manière de très beaux cristaux noirs, des cubes et prismes tétragonaux, que l'on sépare facilement des cristaux de iodure de soude, auxquels ils sont mélangés, par un lavage à froid avec CH_3COOH à 90%.

Le dosage de l'azote, de l'iode et du platine dans le précipité obtenu, ou la détermination du point de fusion, permettent en définitive d'identifier cette substance avec l'iodoplatinate d'ecgonine que l'on obtient au moyen d'une solution de chlorhydrate d'ecgonine pure.

En ajoutant à une quantité déterminée de résidu de fabrication de la cocaine une quantité également connue de chlorhydrate d'ecgonine, et si l'on soumet ce mélange à toutes les opérations nécessitées par un dosage, on retrouvera à l'analyse la différence de teneur en ecgonine due à l'addition.

Constitution chimique de l'iodoplatinate d'ecgonine.

La formule chimique présumée, $(C_9H_{15}O_3N.HJ)_2PtJ_4$, pour l'iodoplatinate d'ecgonine obtenu par réaction de NaJ et de H_2PtCl_6 avec l'ecgonine, est confirmée par l'analyse:

Pt . . .	calculé	=	14,80 %
	trouvé	=	14,78 %
N . . .	calculé	=	2,10 %
	trouvé	=	2,10 %
J . . .	calculé	=	57,24 %
	trouvé	=	57,17 %

Pour 2 molécules d'ecgonine entrant dans la constitution de ce corps, nous avons 6 J et 1 Pt.

Le dosage du platine et de l'azote peuvent être effectués par les méthodes usuelles. Quant à l'iode, on opère le mieux en libérant cet élément par distillation en présence de $FeCl_3$ en solution aqueuse, utilisant pour cela de 0,005 —0,01 g de substance à analyser. Les vapeurs d'eau chargées d'iode sont reçues dans un tube de Péligot contenant une solution aqueuse de KJ, et l'on titre l'iode distillé au moyen de thiosulfate de soude $\frac{n}{100}$ en présence d'amidon comme indicateur. La distillation est poussée jusqu'à disparition des dernières traces d'iode dans le distillat, en ayant soin d'éviter les soubresauts dans le ballon de distillation qui pourraient projeter du chlorure de fer dans le distillat ($FeCl_3$ libérerait alors l'J de KJ, faussant ainsi le résultat du dosage). La solution $\frac{n}{100}$ de thiosulfate de soude utilisée pour la titration peut être contrôlée, et les causes d'erreur sont ainsi réduites, par un dosage parallèle de l'iode dans de l'iodure de potasse chimiquement pur et sec, effectué dans des conditions semblables.

L'iodoplatinate d'ecgonine cristallise en cubes ou en primes tétragonaux noirs, brillants. Il fond à 227° et se décompose à partir de 240° en dégageant des vapeurs d'iode. Sa solubilité dans de l'eau additionnée d'iodure de soude est très grande et la solution prend une teinte rouge-vineux intense. Dans l'eau pure il se produit une décomposition. Presque insoluble à froid dans l'acide acétique glacial et dans l'alcool absolu, sa solubilité est accrue un peu à chaud, surtout dans l'alcool absolu duquel où peut aussi le cristalliser.

Résumé.

1. Je donne une nouvelle méthode de dosage gravimétrique de l'ecgonine. Elle repose sur la propriété que possède cet alcaloide de former avec NaJ et H_2PtCl_6 une combinaison caractéristique, l'iodoplatinate d'ecgonine, presque insoluble dans l'acide acétique glacial.

2. La méthode indiquée est utilisable, dans le cas particulier, pour le dosage de l'ecgonine dans les résidus de la fabrication de la cocaine. Mais son application pourra être généralisée.

3. La constitution chimique présumée de l'iodoplatinate d'ecgonine, $(C_9H_{15}O_3N \cdot HJ)_2PtJ_4$, est confirmée par l'analyse.

Verhalten des 2,3-Butylenglykols bei der Essiggärung.

Von Priv.-Doz. Dr. H. MOHLER und Dr. W. HÄMMERLE.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich).

In unserer letzten Mitteilung[1]) haben wir Untersuchungen über die bei der Essigbildung sich abspielenden Vorgänge in Aussicht gestellt, wobei die Frage nach der Herkunft des Acetylmethylcarbinols, für dessen Auftreten im Weinessig allgemein 2,3-Butylenglykol verantwortlich gemacht wird, im Vordergrund stand. Schon bald nach der Bekanntgabe unserer ersten Mitteilung über diesen Gegenstand[1]) führten uns Beobachtungen dazu, diese Annahme in Zweifel zu ziehen. Bei Grossversuchen in einer Obstessigfabrik und bei Kleinversuchen mit Schützenbachbildner, die in unserem Laboratorium durchgeführt wurden, blieb der 2,3-Butylenglykolgehalt ziemlich konstant, während mit abnehmendem Alkoholgehalt die Acetylmethylcarbinolwerte stetig anstiegen. Die Entstehung von Acetylmethylcarbinol aus 2,3-Butylenglykol muss damit bei der Essiggärung ernsthaft in Frage gestellt werden. Als nächste Quelle war an Acetaldehyd, der als Zwischenprodukt der Essigsäurebildung aus Alkohol von *Neuberg* und *Nord* aufgefunden wurde[2]), zu denken, wobei die Carboligase die Kondensation von zwei Molekülen Acetaldehyd zu Acetylmethylcarbinol bewirken würde. Zur experimentellen Prüfung führten wir eine Essiggärung mit täglichen Acetaldehydgaben durch, ohne jedoch eine grössere Zunahme des Acetylmethylcarbinols zu beobachten als beim normalen Versuch. Trotz des negativen Ergebnisses möchten wir diese Frage noch offen lassen.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen und in einem Kurvenbild dargestellt.

Aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Werten ergibt sich, dass in den beiden Grossversuchen und im Kleinversuch das Acetylmethylcarbinol mit steigendem Säuregehalt zunimmt, während 2,3-Butylenglykol bei kleine-

---

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 297 (1937).

[2]) Biochem. Zeitschr. **96**, 158 (1919).