

# **GENERALITES SUR LES ALCALOIDES**

## I. DEFINITION

Le terme alcaloïde est généralement appliqué aux **substances organiques basiques, azotées et douées de propriétés biologiques.**

## II. ETAT NATUREL

Les alcaloïdes se trouvent dans le végétal sous formes de **sels solubles** ou alors sous formes de **complexes tanniques insolubles.**

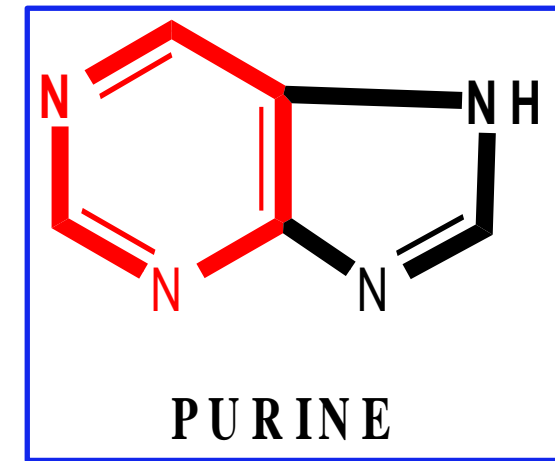
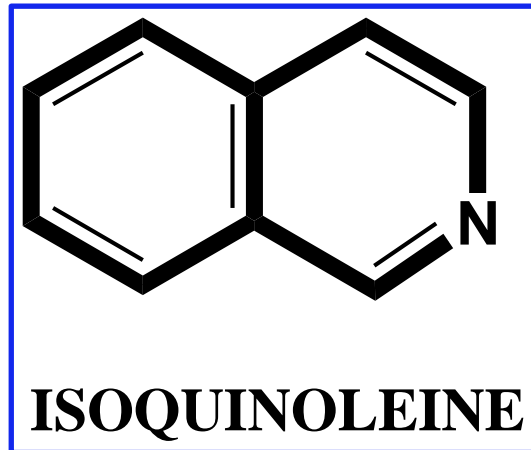
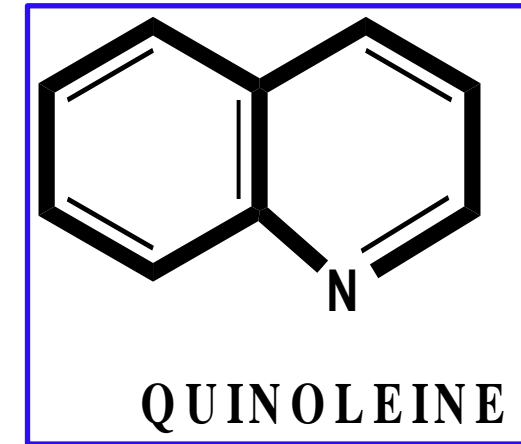
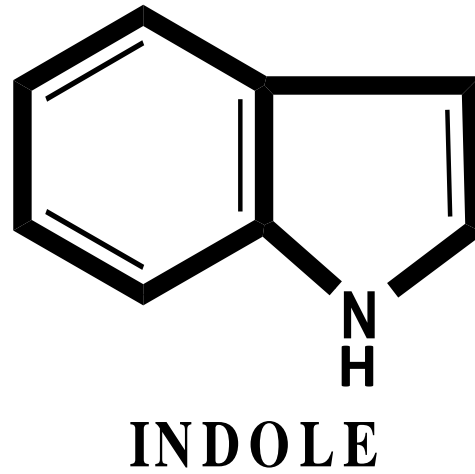
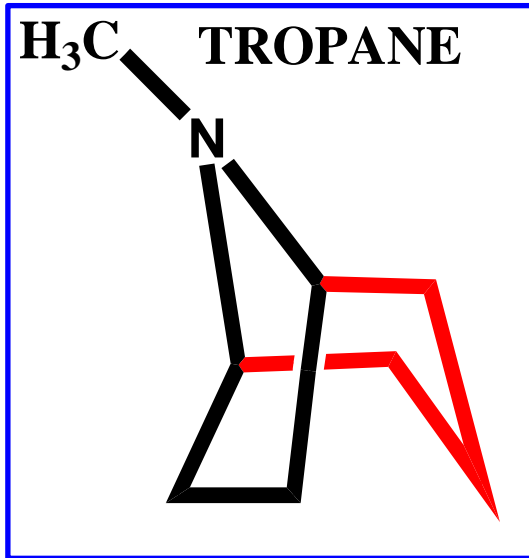
Tous les organes peuvent en contenir : écorces (quinquinas), racines (ipéca), feuilles (coca), graines (colchique).

### III. STRUCTURE

Les structures des alcaloïdes sont caractérisées par la présence d'un ou de plusieurs atomes d'azote déterminant ainsi des fonctions amines.

La classification se fait selon le noyau de base constitutif de la structure.

# Quelques noyaux de base des alcaloïdes



## IV. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

### Caractères physiques

- **Solides cristallisés: alcaloïdes oxygénés de poids moléculaire élevé.**
- **Liquides entraînaibles à la vapeur d'eau: alcaloïdes non oxygénés et de faible poids moléculaire.**
- **Leur saveur est amère**

**Solubilité**: elle est fonction du **pH**.

→ En **milieu alcalin** il se forme des **alcaloïdes bases** qui sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques apolaires (éther de pétrole, cyclohexane, dichlorométhane, etc...).

→ En **milieu acide**: formation d'**alcaloïdes sels** solubles dans l'eau, mais insolubles dans les solvants organiques apolaires.

→ **L'alcool** est capable de dissoudre les **alcaloïdes bases et les alcaloïdes sels**.

Ce comportement intéressant va engendrer **trois modes d'extraction**.

## Réactions de précipitation

Les sels d'alcaloïdes (milieu acide) donnent des réactions de précipitation avec certains réactifs:

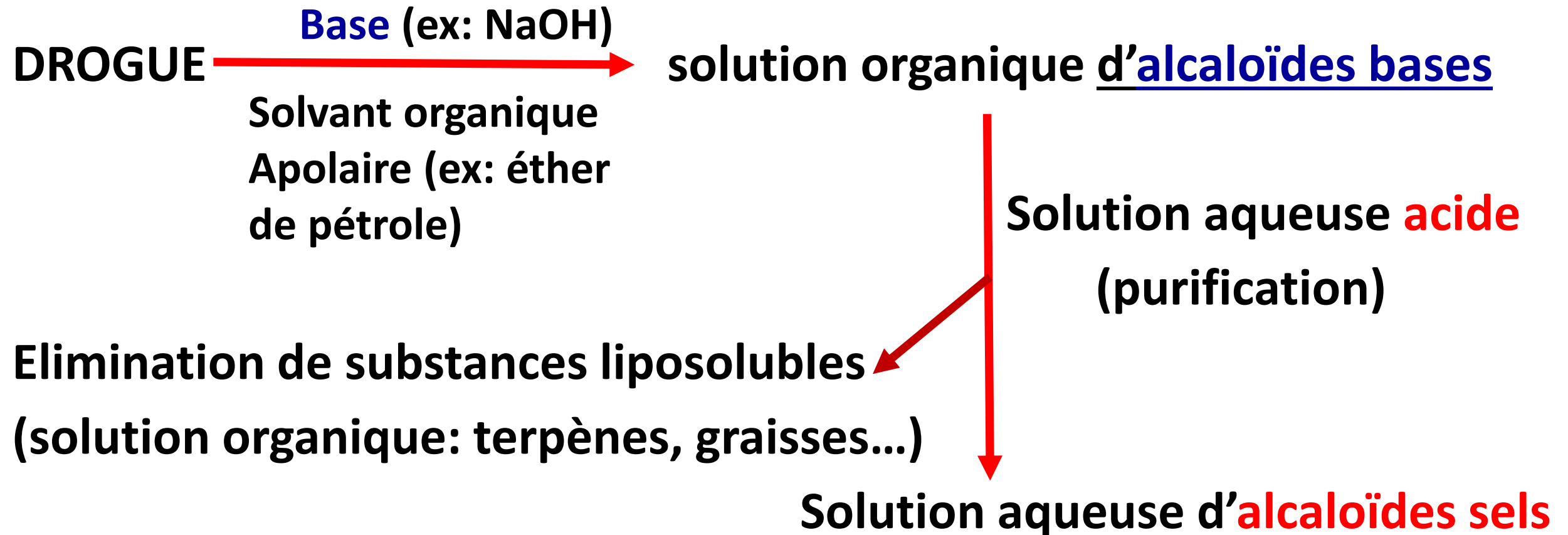
- ➔ les acides silicotungstique, phosphotungstique et picrique.
- ➔ les réactifs iodés appelés réactifs généraux des alcaloïdes:
  - iodo-ioduré (réactif de **Bouchardat**),
  - iodobismuthate de potassium (réactif **Dragendorff**)
  - iodomercurate de potassium (réactif de **Valser-Mayer**),

# V. EXTRACTION DES ALCALOÏDES TOTAUX

Il y a 3 méthodes d'extraction des alcaloïdes.

1.

## EXTRACTION PAR UN SOLVANT ORGANIQUE APOLAIRE



# V. EXTRACTION DES ALCALOÏDES TOTAUX (suite)

2. 

## EXTRACTION PAR L'EAU EN MILIEU ACIDE

Eau acidifiée

DROGUE



(Ex: eau+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

solution aqueuse d'alcaloïdes sels

base/solvant org. apolaire  
(purification)

Elimination de substances hydrosolubles

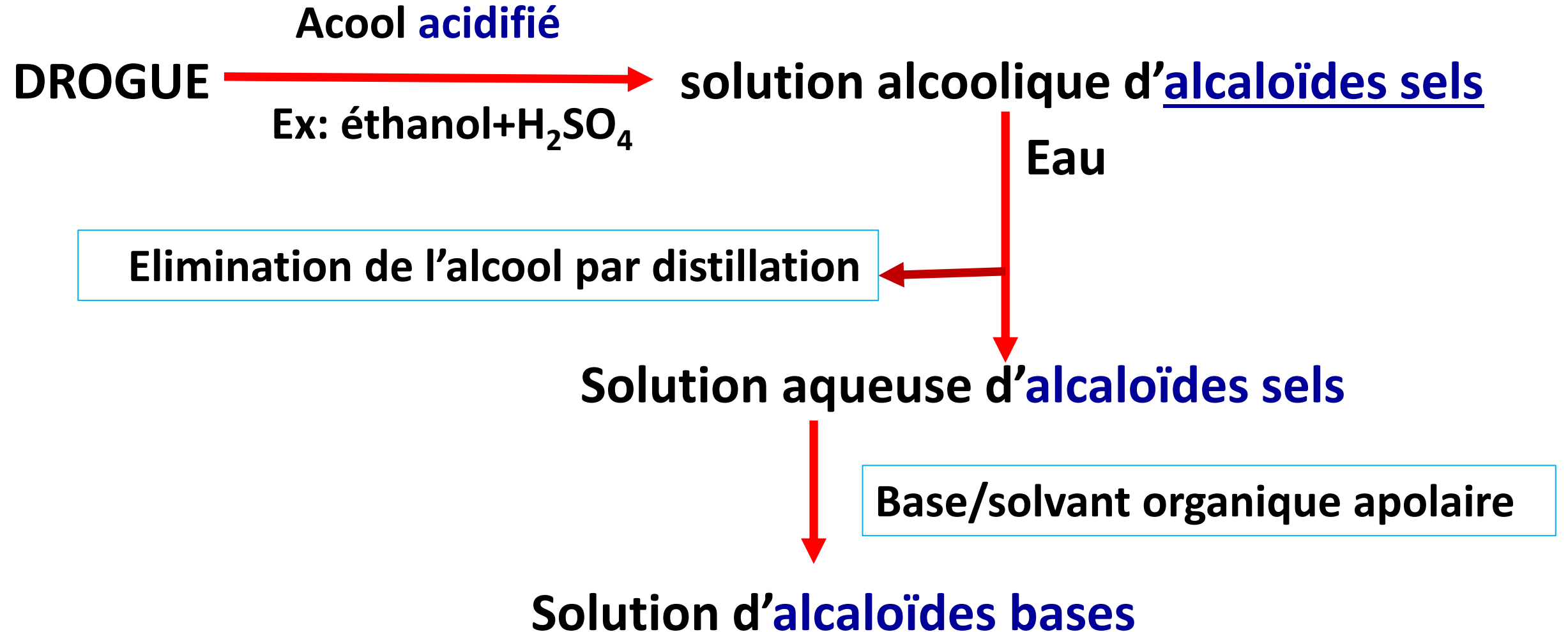
(Solution aqueuse: sucres, protides,  
sels minéraux...)



Solution organique d'**alcaloïdes bases**

# V. EXTRACTION DES ALCALOÏDES TOTAUX (suite)

## 3. EXTRACTION PAR L'ALCOOL



## **V. EXTRACTION DES ALCALOÏDES TOTAUX (suite et fin)**

### **OBTENTION D'ALCALOÏDES PURS**

**L'obtention d'un alcaloïde à l'état pur à partir d'un *totum* d'alcaloïdes bases se fait après séparation faisant appel à des méthodes variées parmi lesquelles les méthodes suivantes:**

- Précipitation des sels spécifiques**
- CLHP**
- Chromatographie d'adsorption sur colonne.**

## VI. CARACTERISATION DES ALCALOIDES

### 1. CARACTERISATION GENERALE

Elle se fait avec les extraits aqueux acides (contenant des alcaloïdes sels), par précipitation avec les réactifs généraux des alcaloïdes :

- avec le réactif de **Bouchardat** un précipité **brun** est obtenu
- avec le **Dragendorff** il se forme un précipité **rouge orangé**.
- avec le réactif de **Valsler-Mayer** il y a apparition d'un précipité **blanc-jaunâtre**

## VI. CARACTERISATION DES ALCALOIDES (suite)

### 2. CARACTERISATION SPECIFIQUE

L'identification des alcaloïdes est effectuée par :

- **CCM** en présence de témoins. La CCM est une méthode appliquée dans tous les cas pour apprécier la **pureté** d'un échantillon.

- **Réactions particulières de coloration**: certaines fonctions ou certains noyaux structuraux peuvent avoir des réactions de **coloration plus ou moins spécifiques** (noyaux tropane, indole, quinoléine ...etc.).

## **VII. DOSAGE DES ALCALOÏDES**

Le dosage s'effectue généralement sur le **résidu d'alcaloïdes bases totaux**.

### **1. DOSAGE GRAVIMETRIQUE**

Le résidu d'alcaloïdes bases obtenu ainsi que noté plus haut, est pesé et le poids est rapporté à 100 g de drogue.

### **2. DOSAGE COLORIMETRIQUE**

Lorsqu'on peut avoir une réaction colorée spécifique, on peut alors utiliser la spectro-colorimétrie.

### **3. DOSAGE VOLUMETRIQUE**

**Le résidu d'alcaloïdes bases totaux est titré par protométrie selon trois méthodes :**

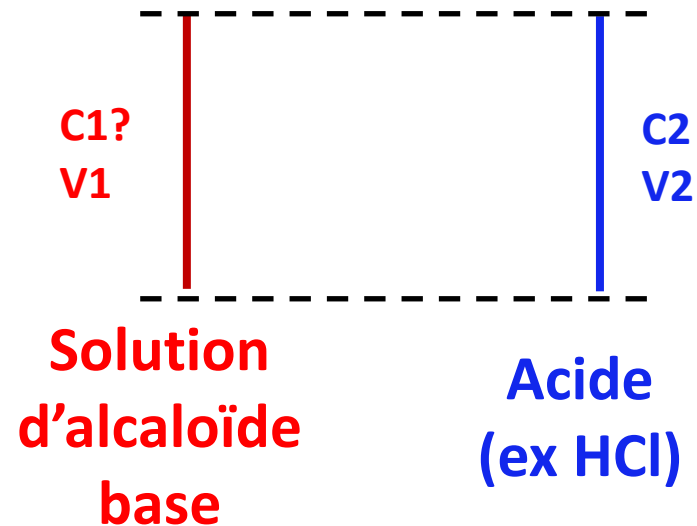
▲ **Méthode directe** : la solution acide titrée est déversée dans une solution méthanolique des alcaloïdes bases totaux .

▲ **Méthode par retour** (plus pratique) consiste à titrer l'acide en excès dans une solution ayant servi à neutraliser le résidu d'alcaloïdes bases totaux.

▲ **Dosage en milieu non aqueux** (les alcaloïdes sont dissous dans l'anhydride acétique par exemple). Dans ce milieu, la basicité faible des alcaloïdes est exaltée. Le dosage se fait alors par une solution non aqueuse d'acide fort.

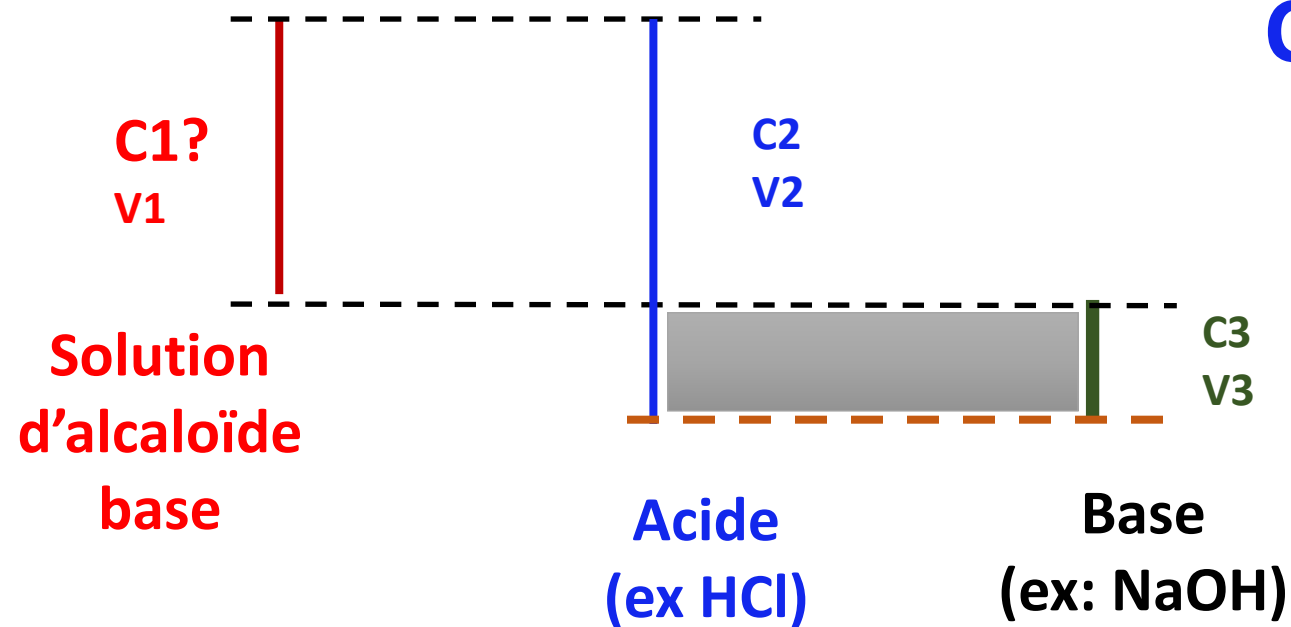
# Méthode directe

- Solution d'alcaloïde base:  $V_1$ ,  $C_1$ ?
- Acide (exemple HCl) :  $C_2$ ,  $V_2$



$$\underline{C_1} \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

# Méthode indirecte



$$C_2V_2 = \underline{C_1}V_1 + C_3V_3$$

## VIII. REMARQUES SUR L'EXTRACTION

Il existe des particularités et des exceptions relatives à l'extraction des alcaloïdes.

**1.** Certains alcaloïdes bases très faibles sont extractibles par les solvants organiques chlorés en milieu acide, ce qui est contraire à la règle générale. C'est le cas de la **réserpine** des Rauwolfias, des **bases puriques** (caféine, théobromine, théophylline).

Par ailleurs, ces bases puriques ne précipitent pas avec les réactifs généraux des alcaloïdes.

**2.** Les alcaloïdes sous forme **d'ammoniums quaternaires** ne sont pas extractibles en milieu alcalin par les solvants organiques apolaires, car ne peuvent être déplacés de leurs sels par aucun des alcalis usuels (NaOH, KOH...).

Ces ammoniums quaternaires sont des **bases plus fortes que ces alcalis.**

Ils sont extraits par l'eau acide et l'alcool. Exemple : la **serpentine** des *Rauwolfias*.

**3.**

**Les alcaloïdes phénoliques en milieu alcalin**

**donnent des phénates alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) qui rendent les alcaloïdes bases insolubles dans les solvants organiques apolaires, donc non extractibles dans ces conditions (c'est à dire en milieu alcalin par un solvant organique apolaire)**

**Ces phénates sont solubles dans l'eau./.**

## OBJECTIFS

- 1. Décrire l'extraction et la purification des alcaloïdes basée sur leur solubilité.**
- 2. Décrire les réactions générales de caractérisation des alcaloïdes.**
- 3. Décrire les méthodes de dosage volumétrique des alcaloïdes.**
- 4. Expliquer les particularités et exceptions aux règles de solubilité des alcaloïdes.**