

004396998  
B5CB 1720/75

---

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation de bases pyridiques et isoquinoléiques à partir de la caséine.* Note de MM. AMÉ PICTET et TSAN QUO CHOU.

La question de la genèse des alcaloïdes dans les plantes est loin d'être résolue. On tend cependant de plus en plus à voir dans ces composés, non point des produits d'assimilation, représentant une étape dans l'édification des matières albuminoïdes, mais au contraire des produits de déchet résultant de la désagrégation de ces mêmes matières.

La principale objection qu'on ait faite à cette interprétation est que la molécule d'un grand nombre d'alcaloïdes contient certains groupements atomiques, et en particulier le noyau de la pyridine (ou le double noyau de la quinoléine ou de l'isoquinoléine) qui n'existent pas dans la molécule des albumines.

L'un de nous (1) a cherché à répondre à cette objection en émettant l'hypothèse que ce noyau pyridique se forme après coup, grâce à des condensations qui interviendraient entre les produits primordiaux de la décomposition des albumines et d'autres substances coexistant dans les tissus végétaux et dont la principale serait l'aldéhyde formique continuellement engendrée dans les feuilles. Ces condensations donneraient naissance au nouveau noyau, soit par élargissement du noyau pyrrolique des albumines, soit par cyclisation de chaînes azotées ouvertes.

Il nous a paru intéressant de rechercher si ces phénomènes pourraient être reproduits en dehors de la plante vivante; en d'autres termes si, en hydrolysant *in vitro* une albumine en présence d'aldéhyde formique, on obtiendrait des substances basiques renfermant dans leur molécule le noyau de la pyridine et se rapprochant en cela des alcaloïdes naturels.

Nous avons, dans ce but, chauffé au bain-marie, pendant environ 6 heures, 50<sup>g</sup> de caséine avec 150<sup>g</sup> d'acide chlorhydrique (densité 1,19), et pendant toute la durée de l'opération, nous avons fait tomber goutte à goutte dans le mélange 25<sup>g</sup> de méthylal. On sait que le méthylal est décomposé par les acides minéraux en aldéhyde formique

---

(1) A. PICTET, *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. 19, p. 329, et Conférence à la Société chimique de France, 2 juin 1906.

1071454725

1071167

et alcool méthylique. L'hydrolyse de la caséine s'effectuait donc en présence d'une source permanente d'aldéhyde formique.

Le produit de la réaction est très complexe; il nous aurait fallu beaucoup de temps et de travail pour en séparer et en caractériser tous les constituants. Nous avons été au plus pressé qui était d'y constater la présence de composés à noyaux pyridiques. Pour cela, après avoir réuni les solutions acides provenant de plusieurs opérations, nous les avons évaporées à sec, nous avons mélangé le résidu avec trois fois son poids de chaux vive, puis soumis le tout à la distillation dans une cornue de cuivre. Ce traitement devait éliminer certains groupes d'atomes (carboxyles, hydroxyles, chaînes latérales), mais laisser intacts les noyaux des molécules.

Le produit de cette distillation est une huile jaunâtre, dont le poids s'élève à 9 pour 100 de celui de la caséine mise en œuvre. Cette huile se dissout presque entièrement dans l'acide chlorhydrique étendu. On constate, dans la solution, la présence de bases primaires, secondaires et tertiaires. Ces dernières nous intéressant plus particulièrement, nous les avons débarrassées des autres par un traitement au nitrite de soude, puis, après les avoir remises en liberté, nous les avons soumises à la distillation fractionnée. Elles passent de 70° à 300°, en ne laissant qu'un résidu insignifiant.

Des différentes fractions ainsi obtenues nous avons isolé les bases suivantes, dont nous avons pu caractériser quelques-unes par leurs propriétés et les points de fusion de leurs sels :

1. *Pyridine*,  $C^5H^5N$  (en faible quantité). Point de fusion du picrate 165°-166°.

2. *2,6-diméthylpyridine*,  $C^7H^9N$ . Points de fusion du picrate 168°, du chloromercurate 188°, du chloraurate 124°.

3. Une seconde base de même formule  $C^7H^9N$ , décolorant le permanganate à froid et donnant de fort beaux sels, à points de fusion élevés : picrate 238°, chloraurate 225°, chloromercurate 235°, chloroplatinate 285°. Nous n'avons pu déterminer sa constitution.

4. *Isoquinoléine*,  $C^9H^7N$  (50 pour 100 du mélange basique). Point de fusion 24°, point d'ébullition 240°. Points de fusion du picrate 223°, du sulfate 205°-206°.

5. *4-méthylisoquinoléine*,  $C^{10}H^9N$ . Point d'ébullition 255°-257°. Points de fusion du picrate 193°, du chloroplatinate 255°.

6. Une base  $C^{11}H^{11}N$  (probablement une éthylisoquinoléine ou une diméthylisoquinoléine). Picrate fusible à 240°, chloraurate vers 195°, chloroplatinate au-dessus de 300°.

7. Une base  $C^{12}H^{13}N$ . Point de fusion du picrate 185°.

Chose curieuse, il ne nous a pas été possible de déceler dans le mélange des bases la moindre trace de quinoléine.

Il va de soi que nous avons effectué une expérience en tout semblable à la précédente, mais *sans addition de méthylal*; elle ne nous a fourni aucune des bases énumérées plus haut.

(Comptes rendus, t. 162, p. 127, séance du 17 janvier 1916.)