

CONTRIBUCION AL ESTUDIO ANALITICO DE LOS ALCALOIDES

Resumen del trabajo de tesis presentado por
ISABEL ARENAS DE CASTAÑO
Y GLORIA STELLA VELOZA.

Presidente de tesis: Q. F. JULIO GRAJALES

INTRODUCCION

Dado que los métodos de análisis cualitativo de alcaloides no siempre son aplicables a cantidades mínimas de sustancia, especialmente en problemas forenses y de práctica analítica común, hemos decidido realizar un estudio cristalográfico de algunos de ellos con el fin de contribuir con un sistema práctico y económico a la identificación de los alcaloides vegetales más comunes.

Los métodos microquímicos y cristalográficos (1), son bastante exactos y claros, evitándose posibles confusiones como las que pueden presentarse con los métodos tradicionales de análisis de alcaloides (2).

La cantidad de muestra necesaria es mínima en comparación con la empleada en otros métodos y una vez examinada bajo el punto de vista cristalográfico, puede usarse para la determinación de otras características, tales como el espectro infrarrojo o para reacciones de coloración y precipitación.

Los estudios adelantados con este nuevo método analítico, han sido esporádicos y se encuentran dispersos. En la literatura científica el de mayor relieve fue el efectuado por Keenan (3) en 1950 sobre la Berberina, Brucina y Cinconidina.

En la selección de los alcaloides objeto de este estudio tuvimos en cuenta su importancia terapéutica y toxicológica y la frecuencia de su empleo.

Constituye este trabajo una base para ulteriores estudios en campos específicos de aplicaciones analíticas, especialmente en medicina forense y en control de medicamentos.

METODOS DE CRISTALIZACION

(1, 2, 4, 5, 12)

1. ATROPINA

Clorhidrato de atropina (6).

Se pesan 3 mgrs. de atropina y se disuelven en etanol caliente; la solución se enfría a -5°C durante 10 minutos, (se mezclan 3 partes de hielo molido y una de cloruro de sodio) luego se adiciona 0.1 ml. de ácido clorhídrico 0.1N, se agita y se deja 5 minutos más en la mezcla frigorífica. Se retira la solución y se deja a temperatura ambiente para facilitar la cristalización. Se recristaliza en agua destilada.

Sobre una lámina portaobjeto, se coloca una gota de agua destilada caliente y se satura con el clorhidrato de atropina. La solución se agita y se deja en reposo hasta que cristalice.

Sulfato de atropina.

Bromhidrato de atropina.

Yohidrato de atropina.

La preparación de estas sales se efectúa con la misma técnica empleada para el clorhidrato de atropina, utilizando ácidos sulfúrico, bromhídrico y yohídrico 0.1N.

Picrato de atropina (7).

Se coloca en un tubo de ensayo 0.1 ml. de solución concentrada de sulfato de atropina y 0.1 ml. de una solución saturada de ácido pícrico; el precipitado que se forma se deja decantar, luego se lava cuidadosamente con agua destilada y se disuelve en etanol

caliente; de esta solución se coloca una gota en un portaobjeto y se deja cristalizar. La solución restante de etanol se lleva al 50% con agua destilada, se coloca una gota de esta solución en otro portaobjeto y se deja cristalizar.

Silicotungstato de atropina (8)

Se disuelven 2 mgrs. de clorhidrato de atropina en 1 ml. de agua destilada y se adiciona 1 ml. de una solución al 5% de ácido silicotúngstico; se produce un precipitado blanco y fino, que se filtra, se lava con una solución de ácido clorhídrico al 1% y se seca a 30°C.

2. CAFEINA

Clorhidrato de cafeína (9).

Se disuelven 10 mgrs. de cafeína en etanol caliente y se adicionan 0.5 ml. de una solución 0.1N de ácido clorhídrico; la solución se agita suavemente, se filtra y se deja en reposo. Se recristaliza en agua destilada.

Sulfato de cafeína.

Bromhidrato de cafeína.

Yohidrato de cafeína.

Estas sales se preparan con la misma técnica del clorhidrato de cafeína, neutralizando con el correspondiente ácido 0.1N.

Picrato de cafeína (10).

En un portaobjeto se coloca una gota de una solución concentrada de clorhidrato de cafeína acidulada con ácido clorhídrico diluido y una gota del reactivo de Hager. Se agita suavemente y se deja cristalizar.

Silicotungstato de cafeína (8).

Se disuelven 2 mgrs. de clorhidrato de cafeína en 1 ml. de agua destilada y se precipita con 0.5 ml. de una solución al 5% de ácido silicotúngstico. El precipitado se filtra, se lava con una solución al 1% de ácido clorhídrico y se seca a 30°C.

3. COCAINA

Sulfato de cocaína (6).

Se disuelven 3 mgrs. de cocaína en etanol caliente y se neutralizan con 0.1 ml. de una solución 0.1N de ácido sulfúrico. La solución se coloca a -15°C durante 20 minutos. Se retira y se deja en reposo a 20°C para que cristalice. Se recrystaliza en agua destilada.

Clorhidrato de cocaína.

Bromhidrato de cocaína.

Yohidrato de cocaína.

Estas sales se preparan en forma similar al sulfato de cocaína. La microcrystalización se hace en portaobjetos.

Picrato de cocaína (10).

Se coloca sobre un portaobjeto una gota de una solución concentrada de clorhidrato de cocaína, acidulada con ácido clorhídrico; se agrega una gota de una solución concentrada de ácido pícrico, se agita y se deja crystalizar.

Silicotungstato de cocaína (8).

Se precipita 1 ml. de una solución al 0.1% de clorhidrato de cocaína con 1 ml. de una solución al 5% de ácido silicotúngstico. El precipitado se filtra, se lava con una solución de ácido clorhídrico al 1% y se seca a 30°C .

4. CODEINA

Clorhidrato de codeína (9).

Se disuelven 5 mgrs. de codeína en etanol del 80% en caliente y se adicionan 0.2 ml. de ácido clorhídrico 0.1N, se agita la solución, se filtra y se deja en reposo hasta que cristalice. La macrocrystalización se hace en portaobjetos.

Sulfato de codeína.

Bromhidrato de codeína.

Yohidrato de codeína.

Estas sales se elaboran con la misma técnica empleada para el clorhidrato de codeína.

Picrato de codeína (10).

Se coloca una gota de una solución concentrada de clorhidrato de codeína en una lámina portaobjeto; se adiciona una gota de solución reactivo de Hager, se agita suavemente y se evapora a sequedad en baño de maría.

Silicotungstato de codeína (8).

Se precipita 1 ml. de una solución al 0.1% de clorhidrato de codeína con una solución al 5% de ácido silicotúngstico. El precipitado se filtra, se lava con una solución de ácido clorhídrico al 1% y se seca a 30°C.

5. EMETINA

Sulfato de emetina (11).

Se obtiene en atmósfera inerte, partiendo del extracto clorofórmico; éste se lleva a pH ligeramente ácido (5.5) con solución 0.1N de ácido sulfúrico. Se separa la fase acuosa y se deja cristalizar en atmósfera inerte.

Clorhidrato de emetina.

Bromhidrato de emetina.

Yohidrato de emetina.

Estas sales se preparan en forma similar al sulfato de emetina.

Picrato de emetina (10).

Sobre una lámina portaobjeto se coloca una gota de una solución concentrada de clorhidrato de emetina, se adiciona una gota del reactivo de Hager, se agita suavemente y se deja cristalizar.

Silicotungstato de emetina (8).

Se prepara a partir del clorhidrato de emetina precipitando con ácido silicotúngstico al 5%. El precipitado se lava con una solución de ácido clorhídrico al 1%, previa filtración y se seca a 30°C.

6. ESTRICNINA

Clorhidrato de estricnina (6, 9).

En un vaso de precipitados se colocan 5 mgrs. de estricnina, 10 ml. de agua destilada y se calienta al baño de maría; se adiciona lentamente y con agitación ácido clorhídrico diluido, hasta que la solución sea claramente ácida al rojo congo. Se filtra y se enfría rápidamente para facilitar la cristalización. Se recrystaliza en agua destilada. La microcristalización se hace en portaobjetos.

Sulfato de estricnina.

Bromhidrato de estricnina.

Yohidrato de estricnina.

La preparación de estas sales corresponde a la del clorhidrato de estricnina.

Picrato de estricnina (10).

En una lámina portaobjeto se coloca una gota de una solución concentrada de clorhidrato de estricnina acidulada con ácido clorhídrico y se le agrega una gota de solución reactivo de ácido pícrico, se agita suavemente y se deja cristalizar.

Silicotungstato de estricnina (8).

Se colocan 2 mgrs. de clorhidrato de estricnina en 1 ml. de agua destilada, se le adiciona 1 ml. de una solución al 5% de ácido silicotúngstico. El precipitado se filtra, se lava con una solución 0.1N de ácido clorhídrico y se seca a 30°C.

7. HIOSCIAMINA

Clorhidrato de hiosciamina (6).

Se disuelven 5 mgrs. de hiosciamina en etanol caliente; la solución se coloca durante 10 minutos a una temperatura de —5°C; pasados los 10 minutos se adicionan 0.2 ml. de ácido clorhídrico 0.1N y se agita suavemente. La solución se deja 5% a más baja temperatura, se retira, se filtra y se deja en reposo a temperatura ambiente para que cristalice. Se recrystaliza en agua destilada.

Sulfato de hiosciamina.

Bromhidrato de hiosciamina.

Yohidrato de hiosciamina.

Estas tres sales se preparan con una técnica semejante a la del clorhidrato de hiosciamina.

Microcristalización.

Picrato de hiosciamina (7).

Se prepara una solución concentrada de bromhidrato de hiosciamina; a 0.1 ml. de esta solución se le adiciona 0.1 ml. de una solución concentrada de ácido pícrico, se agita y se deja decantar el precipitado. Se sacan unos cristales y se disuelven en 0.3 de etanol caliente. De esta solución se coloca una gota en una lámina portaobjeto y se deja cristalizar.

Silicotungstato de hiosciamina (8).

Se precipita 1 ml. de una solución al 0.1% de bromhidrato de hiosciamina con 1 ml. de una solución al 5% de ácido silicotúngstico. El precipitado se filtra al vacío, se lava con una solución al 1% de ácido clorhídrico y se seca a 30°C.

8. MORFINA

Sulfato de morfina (13).

Se suspende en agua 1 mgrs. del alcaloide, se calienta al baño de maría y se neutraliza con 0.1 ml. de una solución 0.1N de ácido sulfúrico. Se deja en reposo para que cristalice. Se recrystaliza en agua destilada.

Microcristalización

Clorhidrato de morfina.

Bromhidrato de morfina.

Yohidrato de morfina.

Estas tres sales se preparan con la misma técnica empleada para el sulfato de morfina.

Picrato de morfina (10).

Se coloca sobre un portaobjeto una gota de una solución concentrada de clorhidrato de morfina acidulado con ácido clorhídrico diluido; se le adiciona una gota del reactivo de Hager. Se agita suavemente y se deja cristalizar.

Silicotungstato de morfina (8).

Se disuelve 1 mgrs. de clorhidrato de morfina en 1 ml. de agua destilada y se le adiciona 1 ml. de ácido silicotúngstico en solución al 5%. El precipitado se filtra, se lava con una solución de ácido clorhídrico al 1% y se seca a 30°C.

9. PAPAVERINA

Bromhidrato de papaverina (9).

La solución alcohólica del alcaloide se neutraliza con una solución 0.1N de ácido bromhídrico. Se filtra y se deja en reposo. La sal se recrystaliza en agua destilada.

Clorhidrato de papaverina.

Sulfato de papaverina.

Yohidrato de papaverina.

La preparación de estas sales corresponde a la del bromhidrato de papaverina.

Picrato de papaverina (7).

Se precipita 0.1 ml. de solución concentrada de clorhidrato de papaverina en medio ácido, con 0.1 ml. de una solución concentrada de ácido pícrico. El precipitado que se forma se deja decantar, se lava cuidadosamente con agua destilada; luego se disuelve el precipitado en etanol caliente y se coloca una gota de esta solución sobre un portaobjeto.

Silicotungstato de papaverina (8).

Se precipita 1 ml. de una solución al 0.1% de clorhidrato de papaverina con 1 ml. de una solución al 5% de ácido silicotúngstico. El precipitado se filtra, se lava con una solución al 1% de ácido clorhídrico y se seca a 30°C.

10. QUININA

Sulfato de quinina (9).

En un vaso de precipitados se colocan 20 mgrs. de bisulfato de quinina en solución; de una bureta se deja caer gota a gota con agitación y calentando a 90°C, 2.5 ml. de una solución al 0.1%

de carbonato de calcio; se acidula débilmente con una gota de ácido sulfúrico diluido. Luego se adicionan 5 grs. de carbón activado, se agita manteniendo la temperatura a 90°C durante 5 minutos, sustituyendo el agua que se evapora. Se filtra la solución y se lava con agua destilada caliente. El filtrado se deja en reposo durante la noche y se coloca en hielo por 30 minutos. El sulfato se recristaliza en agua destilada.

Clorhidrato de quinina (9).

Se disuelven 3 mgrs. de quinina en etanol caliente; se adiciona 0.1 ml. de una solución 0.1N de ácido clorhídrico caliente, el contenido se agita y se deja en reposo. Se recristaliza en agua destilada.

Bromhidrato de quinina.

Yohidrato de quinina.

Estas sales se preparan en forma similar al clorhidrato.

Picrato de quinina (10).

Sobre un portaobjeto se coloca una gota de una solución concentrada de bisulfato de quinina y se le adiciona una gota de S.R. de ácido pícrico. Se agita suavemente y se deja cristalizar.

Silicotungstato de quinina (8).

Se disuelven 2 mgrs. de bisulfato de quinina en 1 ml. de agua destilada y se adiciona 1 ml. de una solución al 5% de ácido silicotúngstico. El precipitado se filtra, se lava con una solución de ácido clorhídrico al 1% y se seca a 30°C.

11. RESERPINA

Clorhidrato de reserpina (12).

Se solubilizan 5 mgrs. de reserpina en 0.1 ml. de alcohol benéfico y 0.2 ml. de propileno glicol; luego se adiciona 0.1 ml. de ácido clorhídrico 0.1N y se deja en reposo.

Sulfato de reserpina.

Bromhidrato de reserpina.

Yohidrato de reserpina.

Estas sales se preparan en forma similar al clorhidrato de reserpina.

FOTOGRAFÍAS DE LOS CRISTALES DE ALGUNAS DE LAS SALES
DE LOS ALCALOIDES ESTUDIADOS

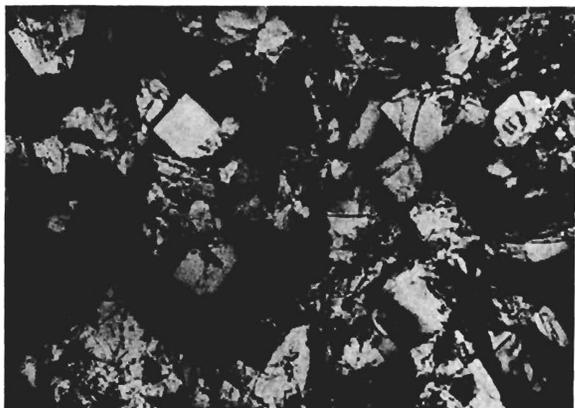


Figura No. 1

ATROPINA PICRATO

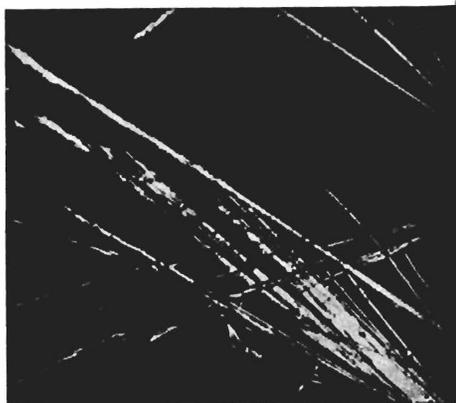


Figura No. 2

CAFEINA SULFATO



Figura No. 3

COCAINA PICRATO

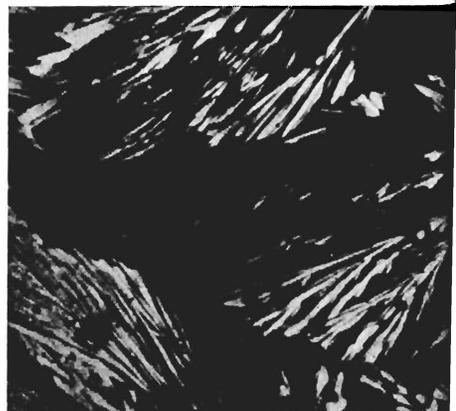


Figura No. 4

CODEINA CLORHIDRATO



Figura No. 5
ESTRICNINA PICRATO

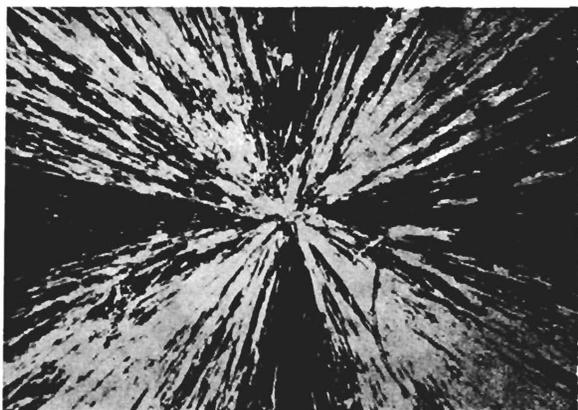


Figura No. 6
HIOSCIAMINA CLORHIDRATO



Figura No. 7
MORFINA PICRATO

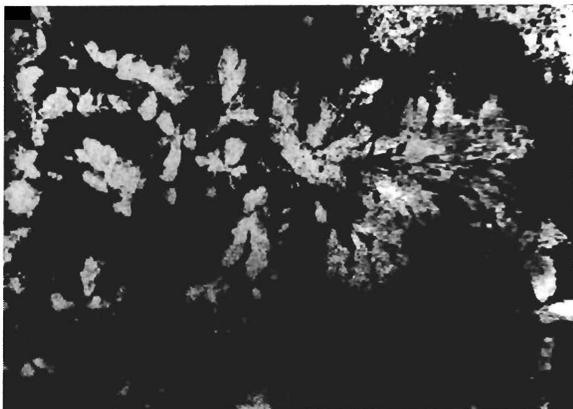


Figura No. 8
PAPAVERINA CLORHIDRATO

RESULTADOS - ANALISIS MICROSCOPICO

C L O R H I D R A T O S
LUZ ORDINARIA

| Alcaloide | Forma | Color | Tamaño | Orientación y estructura |
|-------------|---------------------------|--------------|----------------------|--------------------------|
| Atropina | Agregados | — | — | Central fibrosa compacta |
| Cafeína | Arborescente | Transparente | 0.015 mm. | — |
| Cocaína | Arborescente | Transparente | — | Fibrosa |
| Codeína | Plumas en ramillete | Transparente | 0.012 — 0.027 mm. | — |
| Emetina | Clástica | Transparente | — | — |
| Estricnina | Tabletas largas dispersas | — | — | — |
| Hiosciamina | Agregados | — | — | Central fibrosa grande |
| Morfina | Agujas pequeñas estelares | Transparente | — | — |
| Papaverina | Arborescente pequeña | Transparente | — | — |
| Quinina | Ascicular dispersa | — | — | — |

C L O R H I D R A T O S
LUZ POLARIZADA PARALELA

| Alcaloide | Elongación | Extinción | Birrefringencia | Colores de interferencia |
|-------------|------------|-----------|-----------------|--------------------------|
| Atropina | Lenta | Paralela | — | — |
| Cafeína | Rápida | Oblicua | — | Brillantes |
| Cocaína | Neutra | Paralela | — | Orden medio |
| Codeína | Rápida | Oblicua | En el azul | Brillantes |
| Emetina | Rápida | Oblicua | — | — |
| Estricnina | Rápida | Paralela | Alta | Brillantes |
| Hiosciamina | Lenta | Paralela | — | Brillantes |
| Morfina | Rápida | — | En el gris | — |
| Papaverina | — | — | — | — |
| Quinina | Lenta | Paralela | — | Brillantes |

C L O R H I D R A T O S
LUZ POLARIZADA CONVERGENTE

| Alcaloides | Figura de interferencia | Signo | 2V |
|-------------|-------------------------|----------|-----|
| Atropina | Biaxial | Negativo | — |
| Cafeína | Biaxial | — | 52° |
| Cocaína | Biaxial | Positivo | 40° |
| Codeína | Biaxial | Positivo | — |
| Emetina | Uniaxial | Negativo | — |
| Estricnina | Biaxial | Negativo | — |
| Hiosciamina | Biaxial | — | — |
| Morfina | No se observa | — | — |
| Papaverina | — | — | — |
| Quinina | Biaxial | Positivo | 70° |

S U L F A T O S
LUZ ORDINARIA

| Alcaloide | Forma | Color | Tamaño | Orientación y estructura |
|-------------|-------------------------------|--------------|-----------|--------------------------|
| Atropina | Agregados | — | — | Central fibrosa |
| Cafeína | Agujas en ramillete abanicado | — | 0.016 mm. | — |
| Cocaína | Compacta | — | — | Fibrosa |
| Codeína | Haces de agujas finas | Transparente | 0.012 mm. | — |
| Emetina | Clástica bastones pequeños | Transparente | — | — |
| Estricnina | Tabular larga | — | — | — |
| Hiosciamina | — | — | — | Fibrosa |
| Morfina | Estelar | — | — | — |
| Papaverina | Prismas irregulares | — | — | — |
| Quinina | Agujas | — | — | Fina aislada |

S U L F A T O S

LUZ POLARIZADA PARALELA

| Alcaloide | Elongación | Extinción | Birrefringencia | Colores de interferencia |
|-------------|------------|-----------|------------------------|--------------------------|
| Atropina | Neutra | Paralela | En el gris | Brillantes |
| Cafeína | Lenta | Paralela | — | Brillantes |
| Cocaína | Neutra | Paralela | — | Brillantes |
| Codeína | Rápida | Paralela | En el gris | — |
| Emetina | Rápida | Paralela | — | — |
| Estricnina | Rápida | Paralela | — | Brillantes |
| Hiosciamina | Lenta | Paralela | — | Opacos |
| Morfina | Rápida | Paralela | Gris y amarillo pálido | — |
| Papaverina | Rápida | Paralela | — | Brillantes |
| Quinina | Lenta | Paralela | — | — |

S U L F A T O S

LUZ POLARIZADA CONVERGENTE

| Alcaloide | Figura de interferencia | Signo | 2V |
|-------------|-------------------------|----------|-----|
| Atropina | — | — | — |
| Cafeína | Biaxial | Negativo | 27° |
| Cocaína | Biaxial | Positivo | — |
| Codeína | Uniaxial | Positivo | — |
| Emetina | — | — | — |
| Estricnina | Uniaxial | Positivo | — |
| Hiosciamina | — | — | — |
| Morfina | Biaxial | — | — |
| Papaverina | Biaxial | Positivo | — |
| Quinina | Biaxial | Positivo | — |

BROMHIDRATOS

LUZ ORDINARIA

| Alcaloide | Forma | Color | Tamaño | Orientación y estructura |
|-------------|--------------------------------|-----------------------|-----------|--------------------------|
| Atropina | Agregados densos | — | — | Fibrosa irregular |
| Cafeína | Agujas abanicadas | Transparente | 0.014 mm. | Reticular |
| Cocaína | Ramillete | Transparente | — | Fibrosa |
| Codeína | Acicular tabletas en ramillete | — | — | Fina |
| Emetina | Clástica | Transparente colorada | — | — |
| Estricnina | Agregados | — | — | Columnas |
| Hiosciamina | Plumas | Transparente | — | Abanicadas |
| Morfina | Acicular | Transparente | — | — |
| Papaverina | Cristales aislados | Amarillento | — | Prismática |
| Quinina | Agujas | — | — | — |

BROMHIDRATOS

LUZ POLARIZADA PARALELA

| Alcaloide | Elongación | Extinción | Birrefringencia | Colores de interferencia |
|-------------|------------|-----------|--------------------------------|--------------------------|
| Atropina | Lenta | Paralela | — | Orden medio |
| Cafeína | Rápida | Paralela | — | Brillantes |
| Cocaína | Rápida | Paralela | — | Brillantes |
| Codeína | Rápida | Paralela | Máxima en 610 A° | — |
| Emetina | — | — | — | — |
| Estricnina | Rápida | Paralela | — | Brillantes |
| Hiosciamina | Lenta | Paralela | Alta | — |
| Morfina | Rápida | Paralela | — | Brillantes |
| Papaverina | Lenta | Oblicua | Bajo predominancia el amarillo | — |
| Quinina | Lenta | Paralela | — | Brillantes |

BROMHIDRATOS
LUZ POLARIZADA CONVERGENTE

| Alcaloide | Figura de interferencia | Signo | 2V |
|-------------|-------------------------|----------|-----|
| Atropina | Uniaxial | Positivo | — |
| Cafeína | Biaxial | Positivo | — |
| Cocaína | Biaxial | Negativo | — |
| Codeína | Biaxial | Negativo | — |
| Emetina | Biaxial | Positivo | — |
| Estricnina | Biaxial | Positivo | — |
| Hiosciamina | Biaxial | Negativo | 25° |
| Morfina | — | — | — |
| Papaverina | Biaxial | Positivo | — |
| Quinina | — | — | — |

YOHIDRATOS
LUZ ORDINARIA

| Alcaloide | Forma | Color | Tamaño | Orientación y estructura |
|-------------|--------------------------------|--------------|--------|--------------------------|
| Atropina | Masa | — | — | Fibrosa celular |
| Cafeína | Ramillete de agujas | Transparente | — | Reticular |
| Cocaína | Ramillete de agujas | Gris | — | Fina |
| Emetina | Clástica | — | — | — |
| Estricnina | Tabular | — | — | Dispersa |
| Hiosciamina | Dendritas agrupadas en rosetas | — | — | — |
| Morfina | Acicular | Transparente | — | Abanicada |
| Papaverina | Prismas | Amarillento | — | Prismática Irregular |
| Quinina | Filiformes Dispersos | — | — | — |

YOHIDRATOS

LUZ POLARIZADA PARALELA

| Alcaloide | Elongación | Extinción | Birrefringencia | Colores de interferencia |
|-------------|------------|-----------|-----------------|--------------------------|
| Atropina | Lenta | Paralela | Alta | — |
| Cafeína | Rápida | Paralela | — | — |
| Cocaína | Lenta | Paralela | Media | — |
| Codeína | Rápida | Paralela | — | Brillantes |
| Emetina | Lenta | Paralela | Media | — |
| Estricnina | Rápida | Paralela | — | Brillantes |
| Hiosciamina | Lenta | Paralela | Alga gris | — |
| Morfina | Rápida | Paralela | — | Brillantes |
| Papaverina | Lenta | Oblicua | — | — |
| Quinina | Lenta | Paralela | — | Brillantes |

YOHIDRATOS

LUZ POLARIZADA CONVERGENTE

| Alcaloide | Figura de interferencia | Signo | 2V |
|-------------|-------------------------|----------|----|
| Atropina | — | — | — |
| Cafeína | Uniaxial | Positivo | — |
| Cocaína | Biaxial | — | — |
| Codeína | Biaxial | Positivo | — |
| Emetina | — | — | — |
| Estricnina | Uniaxial | Positivo | — |
| Hiosciamina | — | — | — |
| Morfina | Biaxial | — | — |
| Papaverina | — | — | — |
| Quinina | Biaxial | Negativo | — |

PICRATOS

LUZ ORDINARIA

| Alcaloide | Forma | Color | Tamaño | Orientación y estructura |
|-------------|---------------------|-----------------|--------|--------------------------|
| Atropina | Tabular corta | Amarillo | — | — |
| Cafeína | Agregados | — | — | Rosetas |
| Cocaína | Plumosa | Amarillo vítreo | — | — |
| Codeína | Haz | Amarillo | — | — |
| Emetina | — | — | — | — |
| Estricnina | Capilar | Amarillo | — | — |
| Hiosciamina | Tabular | Amarillo | — | — |
| Morfina | Tabletas y bastones | Amarillo | — | Irregular |
| Papaverina | Bastones | Amarillo | — | Rosetas |
| Quinina | Haces | — | — | Regular |

PICRATOS

LUZ POLARIZADA PARALELA

| Alcaloide | Elongación | Extinción | Birrefringencia | Colores de interferencia |
|-------------|------------|-----------|-------------------|--------------------------|
| Atropina | Rápida | Oblicua | En el amarillo | Brillantes |
| Cafeína | Rápida | Oblicua | — | Opacos |
| Cocaína | Rápida | Paralela | En el amarillo | Brillantes |
| Codeína | — | — | Verde amarillento | Orden medio |
| Emetina | — | — | — | — |
| Estricnina | Rápida | Oblicua | Alta | — |
| Hiosciamina | Rápida | Paralela | Alta verde | — |
| Morfina | Neutra | Paralela | — | — |
| Papaverina | — | — | — | — |
| Quinina | Rápida | Paralela | En el amarillo | Brillantes |

P I C R A T O S
LUZ POLARIZADA CONVERGENTE

| Alcaloide | Figura de interferencia | Signo | 2V |
|-------------|-------------------------|----------|-----|
| Atropina | Biaxial | Positivo | — |
| Cafeína | — | — | — |
| Cocaína | Biaxial | Positivo | 70° |
| Codeína | Biaxial | Positivo | 40° |
| Emetina | — | — | — |
| Estricnina | — | — | — |
| Hiosciamina | Uniaxial | Negativo | — |
| Morfina | Biaxial | Positivo | 60° |
| Papaverina | — | — | — |
| Quinina | Uniaxial | Positivo | — |

C O N C L U S I O N E S

1. El método microcristalográfico ofrece numerosas ventajas que facilitan la identificación de sustancias cristalizables.
2. Permite trabajar con mínimas cantidades de los compuestos.
3. La elaboración de los cristales es rápida y sencilla.
4. Trabajando en condiciones similares el hábitus de los cristales, es característico e invariable.
5. Siendo un método comparativo exige que las condiciones de trabajo: temperatura, pureza de los reactivos y reaccionantes, concentración y rata de cristalización sean idénticas a las establecidas para los patrones que se dan en la investigación.
6. Se establecen tablas de las características cristalográficas más importantes.
7. Facilidad de establecerse como método cualitativo de rutina.
8. Una vez analizada la muestra bajo el punto de vista cristalográfico, puede emplearse para otras determinaciones.
9. Es aconsejable obtener el espectro infrarrojo de los compuestos para emitir conceptos definitivos.

GLOSARIO DE CRISTALOGRAFIA

Acicular: Compuesta de delicados y finos cristales en forma de aguja.

Amorfo: Desprovisto de cristalinidad.

Capilar: Compuesto de cristales muy finos o en forma de cabellos.

Arborescente: Agregados de cristales en forma de árbol o rama.

Celular: Poroso como una esponja.

Clástica: Hecho de fragmentos.

Compacto: Intimamente unidos.

Cristal: Sustancia total o parcialmente limitada por superficies planas naturales.

Cristalización: proceso de solidificación en forma de cristales bien desarrollados.

Dendrítico: Estructura en forma de rama o de helecho.

Estelar: Cristales o fibras radiantes en forma de estrella.

Fibroso: Compuesto de fibras o filamentos finos.

Filiforme: Compuesto de alambres finos, con frecuencia retorcidos o curvados.

Forma de haz: Agregados que se parecen a un haz de trigo.

Hábitus: Desarrollo o forma de cristales.

Hojoso: Estructura tabular o en lámina. Las partes individuales se parecen a hojas de cuchillo o a hierba. Las hojas pueden ser paralelas o divergentes.

Reticulado: Compuesto de fibras que se cruzan en malla como en una red.

Roseta: Parecido a una rosa.

Plumoso: Estructura de pluma.

Tabular: Compuesto de superficies anchas y lisas en forma de tabletas.

Transparente: Que deja pasar suficiente luz de manera que se pueden distinguir los objetos.

Traslúcido: Que deja pasar la luz, aunque no se distinguen los objetos.

2V: Angulo óptico.

Angulo óptico: Distancia entre dos ejes ópticos.

RESUMEN

A partir de los clorhidratos de cocaína, emetina, morfina y papaverina, el bisulfato de quinina y el sulfato de atropina, el bromhidrato de hiosciamina y el fosfato de codeína se obtuvieron las bases libres. Con ellas se prepararon cinco sales cristalizables para cada alcaloide: bromhidrato, clorhidrato, picrato, sulfato y yohidrato y una que no cristaliza: el silicotungstato.

Una vez cristalizadas las sales, se analizaron sus propiedades ópticas a la luz natural, a la luz polarizada paralela y a la luz polarizada convergente. Se analizaron también las bases y algunas de las sales de estos alcaloides mediante su espectro infrarrojo, determinando para cada uno sus bandas características.

Se pudo comprobar la reproducibilidad de los métodos empleados y su alto grado de exactitud.

SUMMARY

The free bases of alkaloids were obtained from cocaine hydrochloride, emetine hydrochloride, morphine hydrochloride, papaverine hydrochloride, quinine bisulphate, atropine sulphate, hyoscyamine hydrobromide and codeine phosphate. Five crystallizable salts of each alkaloid were obtained: Hydrobromide, hydrochloride, picrate, sulphate, hydroiodide and non-crystallizable silicotungstate salt.

The optical properties of the crystallized salts were examined und parallell polarized light and convergent polarized light. The I. R. spectra of the free bases were determined. High degrees of reproducibility and exactitud were observed.

RÉSUMÉ

A partir des chlorhydrates de cocaine, emetine, morphine, et papaverine, le bisulfate de quinine et le sulfate d'atropine, le bromhydrate de hiosciamine et le phosphate de codeine ils on été obtenues les bases libres. Avec elles ils ont été préparées cinq sels cristallisables pour chaque alcaloide, le bromhydrate, le chlorhydrate, le picrate, le sulfate et le yohhydrate et une qui ne cristallise pas: le silicotungstate.

Avec les sels cristallisés, il a été faite l'analyse des propriétés optiques à la lumière naturelle, à la lumière polarisée parallèle et à la lumière polarisée convergente, pour chaque une d'elles. Aussi il a été faite l'analyse de chaque une des bases et de quelques sels de ces alcaloïdes au moyen de son spectre à l'infrarouge et en les déterminant ses bandes caractéristiques.

On a pu constater la reproductibilité des méthodes employées et ses hautes degrés d'exactitude.

BIBLIOGRAFIA

1. C. P. STEWART and A. STOLMAN. — *Toxicology Mechanis and Analytical Methods*. Academic Press, New York. Vol. II, 1961.
2. U. S. P. XVI., Pharmacopoeia of the United States Revision 1960. p. p. 107, 621, 445, 903, 326, 489, 924.
3. KEENAN, G. — *The Chemist Analyst*. 39, N° 4 dic. 1950.
4. CHAMONT Y MASON. — *Hand Book of Chemical Microscopy*. 2ª Ed. John Wiley & Sons, Inc. London Chopenan & Mall Limited, 1938, Vol. I., p. 311.
5. WEISSBERGER, A. — *Tecniqe of Organic Chemistry*. Interscience Publishers, Inc., New York and London, 1950.
6. HAMERSLAG, F. E. — *The Tecnology and Chemistry of Alcaloid*. D. Van Nostrand Company, Inc., Toronto, New York, London, 1950.
7. BURT, E. N. and LEONARD, H. — *Jcurnal Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 369.
8. SHELL and SHELL. — *Colorimetric Methods of Analysis*. D. Van Nostrand Company Inc. Princeton, New Jersey, Vol. IV, p. 428.
9. SCHWYZER, J. — *La fabricación de los Alcaloides*. 1ª Ed. México, 1941.
10. BUZZO, A. — *Toxicología*. Aniceto López, Editor. Buenos Aires, 1938, p. 247.
11. JENKIS, DUME, CHRISTIAN, HAGER — *Química Farmacéutica Cuantitativa*. Editorial Atlante, S. A., 1951, p. 408.
12. L. ALBANUS, A. SANDWAL, B. VANGHO and B. WINBLADH. — *Acta Pharmacologica et Toxicologica*, 1968, 26; p. p. 571-582.
13. Sadler Standard Spectra. Sadler Research Lab., Spring Garden Street, Philadelphia, P. A. 1968.