

DIFFÉRENCIATION ENTRE MORPHINE, MONOACÉTYLMORPHINE ET HÉROÏNE AVEC LA POLYRÉACTION PROPOSÉE POUR LA MORPHINE¹

par Salvatore GUARINO

de l'Institut de Médecine légale et des Assurances de l'Université de Naples.

Le problème de l'identification de la mono-acétylmorphine a suscité en France un grand intérêt. On a remarqué qu'avec les réactifs conseillés par Lefort pour la morphine (acide iodique + ammoniaque), la mono-acétylmorphine prend une teinte rougeâtre au lieu de celle brune de la morphine.

Il m'a alors été posé la question de savoir si la mono-acétylmorphine, qui réagit avec l'acide iodique, ne se comporte pas de la même manière que la morphine dans la polyréaction proposée par moi².

J'ai vu que celle-ci présente avec l'acide iodique la même couleur jaune que la morphine, la même couleur jaune d'or avec le carbonate d'ammoniaque; la même couleur rouge très violet avec le Fe... mais en acidifiant avec de l'acide acétique, on ne réussit pas à obtenir cette belle couleur verte que l'on a avec la morphine, mais seulement un vert plus pâle, qui disparaît avec un petit excès d'acide acétique; différence trop petite pour pouvoir être utilisée.

Poursuivant les expériences, j'ai réussi à établir un moyen plus sûr d'identification de la monoacétylmorphine, qui constitue également une amélioration des dernières réactions qui font partie de la polyréaction de la morphine.

Identification de la monoacétylmorphine.

Traitée avec l'acide iodique, elle est oxydée en donnant une couleur jaune qui avec du carbonate d'ammonium vire au jaune d'or; cette couleur, en présence d'une trace de chlorure de fer devient rouge très violet. A ce moment, si l'on ajoute de l'acide acétique, aux premières gouttes, le liquide devient vert; si l'on ajoute encore ce même acide, le liquide pâlit jusqu'à devenir à peine jaunâtre. Si l'on stratifie un volume d'ammoniaque, il se développe à la surface de contact un anneau rose au-dessus duquel la solution est également rose, mais plus pâle, et au-dessous duquel la solution reprend une couleur verte. En agitant l'éprouvette, toute la solution devient rose-violet.

Cette manière de procéder est plus sûre que celle déjà connue avec $\text{HIO}_3 + \text{NH}_3$. En fait les quatre premières

réactions de notre polyréaction (avec HIO_3 , $(\text{NH}_4)\text{CO}_2$, Fe..., et acide acétique) suffisent à déterminer la substance à analyser comme étant de la morphine ou un parent chimique de la morphine. En fait, le virage de la couleur rouge-violet au vert décèle la présence d'un orthodiphénol; mais les orthodiphénols ne donnent plus ce virage quand ils ont été oxydés avec l'acide iodique.

Donc, les quatre premières réactions ne peuvent être positives qu'avec des substances qui se transforment en orthodiphénols lorsqu'elles sont traitées avec l'acide iodique et l'ammoniaque. La morphine doit probablement sa capacité propre à l'atome d'oxygène lié aux deux atomes de carbone, en position 4 et 5 dans le noyau phénanthrénique, voisin de l'hydroxyde phénolique en position 3. Ainsi, si une substance réagit de la même manière que la morphine dans les quatre premières réactions, elle doit avoir le même groupement qui est spécifique à la morphine, c'est-à-dire la même construction moléculaire. Il est naturel qu'en faisant des réactions successives, il est possible de différencier encore mieux le comportement de la molécule. C'est à quoi sert l'adjonction d'ammoniaque à la solution verte déjà décolorée par un excès d'acide acétique; en fait on a une couleur rougeâtre dans le cas de la mono-acétylmorphine, bleu-violet dans le cas de la morphine.

La sensibilité est plus grande que lors de l'application de la réaction Lefort. En fait, la réaction avec NH_3 survient après les précédentes, qui ont eu comme une action accélératrice sur la réactivité de la molécule, qui réagit complètement et instantanément en présence du nouveau réactif.

Identification de l'héroïne.

Parmi les réactions connues jusqu'ici pour l'héroïne et qui sont spécifiques, la réaction à l' HNO_3 (Zernik), qui demande une quantité notablement grande de substance, ne peut pas s'appliquer pour des recherches toxicologiques, pas plus que la mise en évidence des groupes acétyliques avec les réactions adéquates; les résultats sont trop incertains. L'héroïne ne réagit pas avec HIO_3 , mais si on libère par saponification l'hydroxyde phénolique, on obtient la formation de mono-acétylmorphine qui réagit comme nous l'avons vu envers la poly-

¹ Publié dans le vol. XXII, fasc. 12, 1946 du Bulletin de la Société italienne de biologie expérimentale.

² Même Bulletin, 1945, 20, 754; Arch. Sc. Biol. 1946.

réaction. La nécessité de la saponification constitue l'élément différentiel en regard de la mono-acétylmorphine. La saponification s'obtient facilement en faisant bouillir durant quelques minutes la solution aqueuse d'héroïne.

Identification de la morphine.

Sur la base de nouvelles expériences, il est opportun de modifier les dernières phases de la polyréaction. Voici la nouvelle technique. Avec l'acide iodique, la morphine prend une couleur jaune qui avec du carbonate d'ammonium devient jaune d'or. Des traces de Fe... transforment cette couleur en rouge violet. On stratifie de l'acide acétique. A la surface de contact, anneau bleu, au-dessus, couleur verte; en mélangeant, tout le liquide prend une couleur verte, et en y ajoutant encore de l'acide acétique, il se clarifie en couleur jaunâtre.

On stratifie un volume d'ammoniaque; au-dessus, le liquide devient bleu, en-dessous, redevient vert; en mélangeant la solution, elle devient complètement bleue. Procédant ainsi on a: 1) que la réaction avec l'ammoniaque est plus sensible; 2) étant exécutée avec la même solution, elle demande une moins grande quantité de morphine; 3) on peut reconnaître simulta-

nément la présence de l'héroïne et de la monoacétylmorphine.

En conclusion, avec le procédé indiqué, il est possible de différencier la morphine de la mono-acétylmorphine et de l'héroïne. C'est-à-dire que l'adjonction d'ammoniaque à la solution déjà verte (4^{me} réaction) décolorée par l'acide acétique, développe une couleur bleue s'il s'agit de morphine, rougeâtre pour la mono-acétylmorphine, qui à son tour se différencie de l'héroïne parce que celle-ci ne réagit qu'après libération de l'OH phénolique.

Note: Au sujet de la polyréaction pour la morphine, nous devons ajouter, que, lorsqu'on doit rechercher des gammas d'alcaloïde, il est opportun d'employer les réactifs en substance, pour éviter une dilution. Par exemple, on ajoute à la solution à examiner quelques petits grains d'acide iodique, puis l'oxydation terminée, un peu de carbonate d'ammoniaque en substance, puis on procède normalement. Si on opère sur un résidu, on le dissout directement avec $\frac{1}{4}$ de cm³ d'acide iodique à 5^o/. De cette façon, la sensibilité est vraiment élevée; on a la possibilité de bien reconnaître même 10γ, en les dissolvant dans $\frac{1}{4}$ cm³ de HIO₃, et un dosage colorimétrique à 20γ devient possible, ce qui correspond à une dilution, respectivement, de 1/25000 et 1/125000.

Correspondance

RÉFLEXIONS ET SOUVENIRS D'UN POLICIER

par F. DARTIGUES

(Suite)¹

Dura lex... Les textes de nos procès-verbaux, les procédures officielles, expriment bien cette sévérité de la loi. Leur langage est celui d'un esprit au regard duquel tout le particulier s'efface devant la nécessité de s'appliquer à tous.

L'officier de police judiciaire qui rédige, en tant qu'auxiliaire de M. le Procureur de la République, dit « nous » en parlant de lui. Cette tournure héritée des rois représente la souveraineté de la loi. Elle éloigne le rédacteur de toute familiarité et lui fait un devoir de rester impersonnel. « Mandons et entendons », « Nous transportons sur les lieux », « Interpellons... » formules consacrées qui donnent à la prose des procès-verbaux leur éloquence contenue. Nous sommes loin de tout lyrisme.

Après cela, le drame doit s'inscrire en peu de mots, et cette concision rituelle ne prend tout son sens que pour les initiés.

Il s'agit de démontrer, ce qui est le contraire de distraire.

La dernière formule, celle qui clôture la déclaration, est: « Lecture faite, persiste et signe ». Nous savons, nous, combien le plus souvent cette persistance manque de conviction de la part du signataire.

Cette procédure est complétée dans nos usages par le rapport qui résume l'affaire, depuis les premières constatations jusqu'à son dernier épisode: l'envoi de celui qui n'est encore qu'un prévenu devant le magistrat instructeur qui fera de lui un inculpé. Ce document rédigé par l'enquêteur réunit les éléments dispersés dans les divers procès-verbaux, en fournit d'autres qui les complètent. Il est dénué de toute emphase, et raconte les choses les plus extraordinaires, cite les faits les plus extravagants, énonce les plus horribles tragédies avec le sang-froid de l'objectivité. C'est par sa façon de rédiger un rapport que l'enquêteur peut montrer son intelligence de l'affaire qu'il vient de terminer. Ici le style n'est pas inutile. Mais ses limites sont étroites. Il

¹ Voir vol. 1, n° 2, page 105, n° 3, page 166 et n° 4, page 222.