Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 6 (1953)

Heft: 6

Artikel: Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroïdes. 2. Produits de réaction du 5-cholestène : lactone «C26 H42 O2»

Autor: Georg, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740037

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

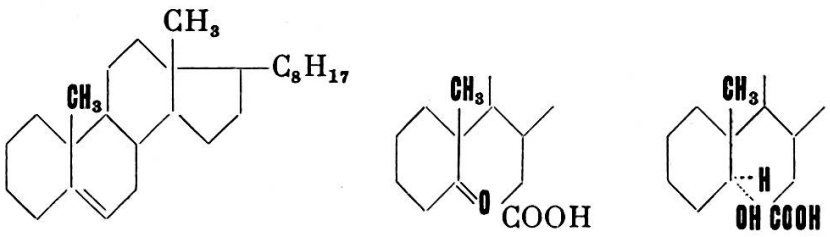
ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

5. Bose, Doran, *Soc.*, *1929*, 2244.
6. Steinkopf, *J. pr.* [2], *100*, 65 (1920).
7. Fantl, *M.*, *47*, 251 (1926).
8. Skau, W. Bergmann, *J. Org. Chem.*, *3*, 166 (1938).
9. Eck, Hollingsworth, *Iowa State Coll. J. Sci.*, *13*, 329 (1939).
10. Stavely, W. Bergmann, *J. Org. Chem.*, *1*, 575 (1937).
11. Spring, *Soc.*, *1941*, 83.
12. Ushakov, Kosheleva, *Ž. obšč. Chim.*, *11*, 203 (1941).
13. Diels, Gädke, Körding, *A.*, *459*, 1 (1927).
14. Diels, Rickert, *B.*, *68*, 267 (1935).
15. Cook, Hewett, Mayneord, Roe, *Soc.*, *1934*, 1727.
16. E. Bergmann, *Am. Soc.*, *60*, 2306 (1938).
17. Tschesche, *A.*, *498*, 185 (1932).
18. Bachmann, Cook, Hewett, Iball, *Soc.*, *1936*, 54.

A. Georg. — *Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroïdes. 2. Produits de réaction du Δ^5-cholestène. Lactone* « $C_{26}H_{42}O_2$ ».

Par oxydation du cholestène (I) au permanganate en solution acide, Windaus obtenait en 1914 [1] un produit neutre, cristallisé (F. 135°), qu'il montra être une lactone et auquel il attribua la formule $C_{26}H_{42}O_2$, et un produit acide amorphe, pour lequel il déduisit la formule $C_{26}H_{44}O_3$ par voie indirecte. (En 1914 Windaus supposait que le cholestérol et ses produits de réaction ayant conservé sa double liaison possédaient une chaîne vinylique, ce qui impliquait la perte d'un atome de carbone lors de l'attaque oxydative de cette double liaison.) La formule exacte de l'acide de Windaus, soit $C_{27}H_{46}O_3$, et sa structure (II : acide 5-céto-5||6-cholestan-6-oïque) furent établies en 1933 par Lettré [2], qui en obtint un ester méthylique cristallisé. Par contre la lactone de Windaus n'a pas été réexaminée, semble-t-il, depuis 1914. Sur la base de la structure exacte du cholestène (I), la lactone de Windaus, comme son acide, doit certainement être en C_{27}. Vu que, d'après ses réactions, elle est saturée, sa formule doit être, si elle possède 3 noyaux isocycliques (ce qui est infiniment probable), $C_{27}H_{46}O_2$ (et non $C_{27}H_{44}O_2$), ce qui est en excellent accord avec les résultats de son analyse publiés par Windaus. L'acide correspondant serait alors $C_{27}H_{48}O_3$. Je suggère qu'il s'agit de l'*acide 5-oxy-5||6-cholestan-6-oïqne* (III), dans lequel seule la

configuration du groupe OH en position 5 reste incertaine. Il y a plusieurs possibilités qui permettraient d'expliquer sa formation à partir de produits intermédiaires (non isolés) de l'oxydation du cholestène en acide 5-céto-5||6-cholestan-6-oïque.



I II III

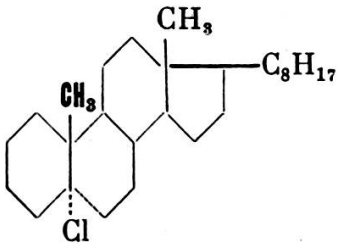
Chlorhydrates de cholestène. $C_{27}H_{47}Cl$.

Le Δ^5-cholestène, en solution dans le chloroforme ou dans un mélange d'alcool et d'éther, additionne HCl en donnant un chlorhydrate de cholestène cristallisé en prismes (F. 96-7°, $[\alpha]_D^{21} + 4{,}7°$ dans le chloroforme) [3]. Par analogie avec le cas du 3β.5-dichlorocholestane, obtenu de façon identique à partir du chlorure de cholestéryle, et dont la structure a été établie par l'étude des cristaux aux rayons X [4], on doit attribuer à ce premier chlorhydrate de cholestène la structure du 5-*chlorocholestane* (IV). Des eaux mères de ce produit, surtout s'il a été obtenu en solution chloroformique, Mauthner a isolé un chlorhydrate isomère, cristallisé en feuillets (F. 70-80°, $[\alpha]_D > + 22°$ dans le chloroforme), mais ne l'a pas obtenu à l'état pur. Les réactions de cet isomère étant pratiquement les mêmes que celles du 5-chlorocholestane (chlore très labile, s'éliminant facilement sous forme de HCl, par exemple par chauffage avec l'acétate de sodium en solution alcoolique, pour donner le Δ^4-cholestène ou coprostène) [3], il ne peut s'agir que d'un stéréoïsomère, soit du *5-chlorocoprostane* (V).

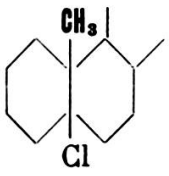
En 1918 Seng, un élève de Windaus, répéta les expériences de Mauthner. En suivant exactement les prescriptions de ce dernier (10 g de cholestène, dissous dans 200 cm³ d'éther, traités par 200 cm³ d'une solution à 40% de HCl dans l'alcool absolu), il obtenait le 5-chlorocholestane; mais en réduisant de moitié le volume de la solution alcoolique, il obtenait un nouvel

isomère, formant des cristaux tabulaires (F. 91°, $[\alpha]_D^{20}$ + 36°). Contrairement aux deux isomères précédents, le *chlorhydrate de cholestène de Seng* possède un atome de chlore très stable, résistant à l'ébullition avec l'acétate de sodium ou même avec la potasse alcooliques; par distillation sèche avec le premier de ces deux corps, il régénère le Δ^5-cholestène; par réduction au sodium dans l'alcool amylique bouillant, il donne le cholestane [5]. Ces réactions me conduisent à admettre que dans cet isomère, le chlore doit se trouver en position 6, c'est-à-dire que l'addition de HCl s'est faite dans le sens opposé à la règle de Markownikow. L'exemple suivant semble constituer un cas parallèle à celui envisagé ici: de Fazi [6], en faisant réagir sur le cholestérol un mélange d'o-crésol et de HCl aqueux concentré, a obtenu, à côté du chlorhydrate normal (5-chlorocholestanol), un isomère (F. 136-7°) à propriétés différentes, que Décombe et Rabinovitch [7] considèrent comme étant probablement identique au 6β-chlorocholestane qu'ils ont obtenu par une voie différente, ne laissant aucun doute quant à sa structure, et dont Barton [8] a spécifié la configuration. Le chlorhydrate de cholestène de Seng serait ainsi un *6-chlorocholestane* (VI).

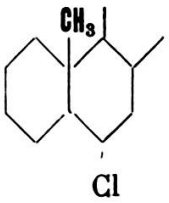
Une difficulté reste cependant à mentionner: les épimères α et β du 6-chlorocholestane sont tous deux connus (6α: F. 150-1°, $[\alpha]_D$ + 51°; 6β: F. 147°, $[\alpha]_D$ — 46°) [8] et aucun d'eux n'est identique au chlorhydrate de cholestène de Seng. Je crois néanmoins que ce dernier produit doit être essentiellement un



IV



V



VI

6-chlorocholestane, évidemment encore impur. (Le point de fusion bas pourrait du reste s'expliquer par l'existence d'une forme hydratée, qui a été observée dans le cas analogue du

6β-chlorocholestanol mentionné ci-dessus.) Si son pouvoir rotatoire a été correctement rapporté, il s'agirait essentiellement de l'épimère α, alors que d'après l'exemple d'addition « anti-Markownikow » mentionné (et d'autres, concernant des dérivés bromés), on s'attendrait plutôt à la formation de l'épimère β.

BIBLIOGRAPHIE

1. WINDAUS, RESAU, *B.*, *47*, 1229 (1914).
2. LETTRÉ, *Z. physiol. Ch.*, *218*, 67 (1933).
3. MAUTHNER, *M.*, *27*, 305, 421; *28*, 113 (1906-07).
4. BERNAL, CROWFOOT, FANKUCHEN, *Philos. Trans. Roy. Soc. London A.*, *239*, 135 (1940).
5. R. SENG, Thèse Univ. Göttingue.
6. R. DE FAZI, L. DE FAZI-GUERCI, *G.*, *62*, 118 (1932).
7. DÉCOMBE, RABINOVITCH, *Bl.* [5], *6*, 1510 (1939).
8. BARTON, MILLER, Am. Soc., *72*, 370 (1950).

M. Vuagnat et F. Jaffe. — *Observations sur quelques ophisphérites de la région des Gets (Haute-Savois).*

Les ophisphérites sont des structures en boules provenant de la chloritisation de roches pré-existantes, principalement de diabases. Elles se rencontrent, dans la région des Gets, entourées d'une purée de serpentine. On distingue généralement un cœur et une enveloppe. Les cœurs varient tant par leur structure que par leur composition; deux exemplaires ont été étudiés: une diabase à hornblende et une spilite albito-chloritique. L'enveloppe est caractérisée essentiellement par le remplacement du feldspath par de la chlorite. Des roches analogues sont connues dans les environs du Montgenèvre.

Le problème des ophisphérites de la région des Gets sera traité plus longuement dans un article à paraître dans le tome 7, fascicule 1, des *Archives des Sciences.*

André Rey. — *Dimension des images mentales visuelles:* I. *Technique d'objectivation, variations individuelles.*

Pour le sujet qui, les yeux fermés, s'astreint à maintenir en lui une image visuelle, la vue d'un pont embrassé dans sa totalité par exemple, la représentation aura en elle-même une