Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

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

Band: 7 (1954)

Heft: 2

Artikel: Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroïdes. 4. Sur la structure probable de quelques stérols artificiels

Autor: Georg, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738921

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: 01.07.2025

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

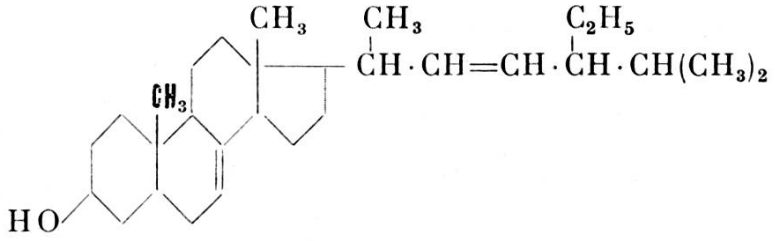
A. Georg. — *Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroïdes. — 4. Sur la structure probable de quelques stérols artificiels.*

γ-spinastérol et isospinastérol. — Un phytostérol particulier, le spinastérol, a été isolé des feuilles d'épinard [1], puis retrouvé dans la farine et l'huile d'alfalfa [2]. Le spinastérol initial put par la suite être séparé en trois isomères, qui ont reçu les noms de spinastérols α, β et δ [3]. Leur formule est $C_{29}H_{48}O$ [4] (auparavant, des formules en C_{27} et C_{28} leur avaient été attribuées par erreur). Seule la constitution de l'α-spinastérol a été complètement élucidée jusqu'ici: c'est le $\Delta^{7.22}$-stigmastadién-3β-ol (I) [5]; les isomères β et δ n'en diffèrent probablement que par la position de la double liaison située dans la chaîne latérale [6]. Un stérol isolé d'une cucurbitacée exotique *(Momordica Cochinchinensis)*, le bessistérol [7], a été identifié avec l'α-spinastérol [8].

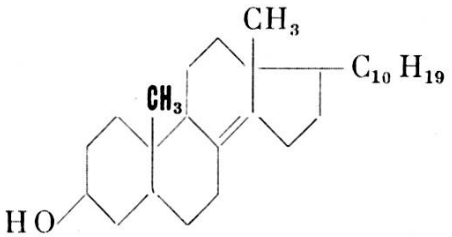
Un quatrième isomère de spinastérol, le γ-spinastérol, a été obtenu par l'hydrolyse acide d'un glucoside du spinastérol, isolé des feuilles d'épinard [9]. Aucune suggestion concernant sa structure n'a été émise jusqu'ici; on sait seulement que par hydrogénation catalytique en milieu acétique il donne le même dihydrure ($\Delta^{8(14)}$-stigmasténol) que les isomères α, β et δ. Pour cet isomère, contrairement aux trois autres, la différence des pouvoirs rotatoires moléculaires $[M]_{benzoate}$-$[M]_{stérol\ libre}$ est négative. Or, d'après une étude de Barton [6], seuls les stérols ayant une double liaison en position 8:14 présentent cette particularité. J'émets donc l'hypothèse que le γ-spinastérol est le $\Delta^{8(14).22}$-*stigmastadién*-3β-*ol* (II). Si cette hypothèse est exacte, on peut se demander si le γ-spinastérol préexiste dans le glucoside à partir duquel il a été isolé, ou bien si ce dernier n'est pas plutôt le glucoside de l'α-spinastérol, l'isomération de la double liaison ne se produisant que pendant l'hydrolyse, effectuée par HCl dans l'alcool amylique bouillant. (On sait, en effet, que sous l'influence d'HCl une double liaison stéranique en position 7 : 8 ou 8 : 9 passe successivement aux positions 8 : 14, puis 14 : 15, qui est stable) [10]. Personnellement, je crois que tel est bien le cas.

Un isomère certainement artificiel du spinastérol est l'isospinastérol, produit de la saponification du chloracétate de spinastéryle, obtenu lui-même en chauffant l'α-spinastérol avec le chlorure de chloracétyle, en l'absence d'un solvant [1]. Ici l'isomérisation a dû se produire pendant l'éthérification, sous l'influence du HCl dégagé par la réaction. L'isospinastérol, qui d'après ce qui précède devrait être identique au γ-spinastérol (F. 160°, $[\alpha]^{20}_{5461} \pm 0°$ dans le chloroforme), possède en réalité un point de fusion inférieur de 10° et un pouvoir rotatoire un peu plus dextrogyre ($[\alpha]_D + 5°$ dans le chloroforme); son benzoate n'ayant pas été préparé, une comparaison avec celui du γ-spinastérol n'est pas possible. Je suppose que les deux produits sont essentiellement identiques, leur différence provenant du fait que le γ-spinastérol pourrait contenir encore un peu d'α-spinastérol non isomérisé, tandis que la présence dans l'isospinastérol d'une certaine quantité de $\Delta^{14.22}$-stigmastadién-3β-ol (III), produit ultime de l'isomérisation sous l'action de HCl, ne paraît pas improbable.

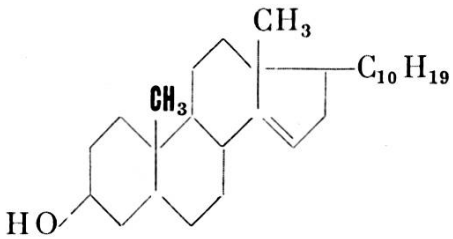
Je mentionne pour terminer que Kuwada [11] a préparé un ester azobenzène-p-carbonique cristallisé (F. 237,5-239,5°) à partir de son bessistérol (α-spinastérol) en le chauffant avec le chlorure de l'acide à 170-180°, alors qu'il n'a pas pu obtenir ces cristaux en effectuant la même réaction en solution pyridinique. J'en conclus que son ester cristallisé est celui de l'isospinastérol et non de l'α-spinastérol.



I



II



III

BIBLIOGRAPHIE

1. HART, HEYL, *J. Biol. Chem.*, *95*, 311 (1932).
2. KING, BALL, *Am. Soc.*, *61*, 2910 (1939); FERNHOLZ, MOORE, *Am. Soc.*, *61*, 2467 (1939).
3. HEYL, LARSEN, *J. Am. Pharm. Assoc.*, *22*, 510 (1933); KING, BALL, *Am. Soc.*, *64*, 2888 (1942).
4. LARSEN, *Am. Soc.*, *60*, 2431 (1938).
5. BARTON, COX, *Soc.*, *1948*, 1354; L. F. FIESER, M. FIESER, CHAKRAVARTI, *Am. Soc.*, *71*, 2226 (1949).
6. BARTON, *Soc.*, *1945*, 813; *1946*, 512.
7. KUWADA, YOSIKI, *J. Pharm. Soc. Japan* (résumé allemand), *57*, 155 (1937).
8. KUWADA, YOSIKI, *C.*, *1941*, I, 1038; *Chem. Abstr.*, *1941*, 461.
9. HEYL, LARSEN, *Am. Soc.*, *56*, 942 (1934).
10. WINDAUS, LANGER, *A.*, *508*, 105 (1934); WIELAND, GÖRNHARDT, *A.*, *557*, 248 (1947).
11. KUWADA, YOSIKI, *J. Pharm. Soc. Japan* (résumé allemand), *59*, 282 (1939).

A. Georg. — *Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroïdes.* — 5. *Sur la structure probable de quelques acides dérivés de stérols.*

Acide coprostanedioïque de Marker. — L'oxydation chromique de la coprostanone (I) fournit, par rupture du cycle A, un acide bibasique fondant à 250°. Préparé pour la première fois en 1913 par Gardner et Godden [1], il fut identifié en 1933 par Langer [2] comme acide coprostane-3||4-dioïque $C_{27}H_{46}O_4$ (II); dix ans auparavant, Windaus et Riemann [3] avaient cru pouvoir l'identifier comme acide coprostane-2||3-dioïque (III), vu que par oxydation ultérieure ils en avaient obtenu une faible quantité d'acide isolithobilianique, pour lequel la scission entre les atomes de carbone 2 et 3 est bien établie (Langer montra par la suite que cet acide provenait d'une impureté de l'acide de départ). Le véritable acide coprostane-2||3-dioïque ne fut obtenu qu'en 1937 par Windaus et Kuhr [4] par oxydation chromique de l'acide coprostanone-2-sulfonique; il fond à 212-4° [5].

En 1939, Marker et collaborateurs [6] obtenaient un acide coprostanedioïque, fondant à 217°, de la façon suivante: la monobromuration de la coprastanone donne la 4-bromocopros-