

Étude comparative de quelques constantes physico-chimiques du cholestérol et son ozonide

Autor(en): **Paillard, Henri / Berenstein, Moïse / Briner, Emile**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **26 (1944)**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742700>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Henri Paillard, Moïse Berenstein et Emile Briner. — *Etude comparative de quelques constantes physico-chimiques du cholestérol et de son ozonide.*

Nous donnons ici quelques résultats de mesures physico-chimiques faites sur des solutions de cholestérol et d'ozonide de cholestérol; par ces derniers termes nous désignons les produits obtenus par l'action de l'ozone sur le cholestérol et nous en préciserons le sens plus loin. Nous avons déterminé sur ces diverses solutions et dans deux dissolvants (tétrachlorure de carbone et chloroforme) les densités (D), indices de réfraction (n_D), tensions superficielles (γ), les pouvoirs rotatoires (α_D et $[\alpha]_D$) et coefficients de viscosité (η). A titre comparatif, nous avons également mesuré ces constantes sur les dissolvants seuls; en outre nous avons étudié les spectres d'absorption et de fluorescence.

Etude des solutions dans le tétrachlorure de carbone.

Le tableau ci-dessous résume nos observations.

TABLEAU 1.

Produits	Concentra- tions en millimol pour 100 cm ³ de dissolvant	$D_{\frac{18^\circ}{4^\circ}}$	$n_D^{18^\circ}$	γ_{18°	α_D
CCl ₄	—	1,5958	1,4619	26,4	—
Cholestérol .	20	1,5420	1,4679	23,6	— 3°,56
Cholestérol .	10	1,5760	1,4632	23,7	— 1°,36
Ozonide 35% ¹	10	1,5782	1,4642	24,3	— 0°,64
Ozonide 70%	10	1,5825	1,4641	25,8	— 0°,69
Ozonide 90%	10	1,5826	1,4649	27,0	+ 0°,52

¹ Ces produits ont été préparés de manière identique, mais proviennent chacun d'une préparation distincte.

Dans ce cas l'ozonide du cholestérol a été préparé par ozonation du cholestérol en solution dans le tétrachlorure de carbone. Le pourcentage de cholestérol transformé a été déterminé selon une technique mise au point dans nos laboratoires ¹. Pour les calculs nous avons admis qu'il se fixe une molécule O₃ sur la double liaison du cholestérol ainsi qu'il résulte d'autres études. Les chiffres inscrits dans ce tableau n'appellent que peu de commentaires; nous remarquerons simplement que le pouvoir rotatoire diminue en valeur absolue au fur et à mesure que l'ozonation est plus poussée et que pour l'ozonide à 90% il s'inverse et devient positif. Cependant nous avons constaté dans un autre essai où nous avons examiné un ozonide préparé dans des conditions identiques, mais « surozoné » ² que le pouvoir rotatoire mesuré (= - - 0°,40) restait encore négatif. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous étudierons les observations faites sur des solutions chloroformiques.

Etude des solutions dans le chloroforme.

TABLEAU 2.

Produits	Concentra- tions en millimol pour 100 cm ³ de dissolvant	D $\frac{18^\circ}{4^\circ}$	n $\frac{16^\circ}{D}$	γ_{18°	α_D	$[\alpha]_D$
CHCl ₃ . . .	—	1,4935	1,4479	26,2	—	—
Cholestérol .	20	1,4561	1,4534	24,9	— 2°,97	— 38°,5
Cholestérol .	10	1,4758	1,4484	26,4	— 1°,54	— 41°,0
Ozonide nor- mal . . .	10	1,4810	1,4483	26,0	— 0°,73	— 16°,8

¹ Emile BRINER et H. BIEDERMANN, *Helv.*, 16, 1119, 1933.

² Un produit « surozoné » est un produit qui a absorbé plus que la quantité théorique d'ozone par suite de réactions secondaires d'oxydation, par exemple. De telles constatations ont déjà été faites par Harriès, qui les avait attribuées à la présence dans l'ozone d'oxozone O₄.

Pour cette étude l'ozonide a été préparé comme suit: on soumet à l'ozonation une solution de cholestérol dans l'hexane; dans ces conditions l'ozonide de cholestérol peu soluble précipite à l'état solide et se trouve préservé dans une certaine mesure d'actions secondaires ultérieures. On sépare le produit du dissolvant et élimine les restes de ce dernier par dessiccation dans le vide. Dans ces conditions nous obtenons un ozonide dit *ozonide normal* du cholestérol dont les propriétés sont bien mieux définies que celles des substances préparées dans le tétrachlorure de carbone. En particulier l'analyse élémentaire donne des chiffres qui concordent mieux avec ceux fournis par l'ozonide théorique du cholestérol résultant de la fixation d'une molécule O_3 sur la double liaison de ce dernier.

Exemple d'analyse:

Trouvé . . .	C	73,50%	H	10,72%
Calculé . . .	C	74,59%	H	10,68%

Dans ces circonstances les conclusions que nous pouvons tirer de nos mesures se prêtent mieux à des commentaires; ici encore nous ne nous occuperons que des pouvoirs rotatoires.

Comme on le voit le pouvoir rotatoire de l'*ozonide normal* diminue en valeur absolue par rapport à celui du cholestérol, mais il reste négatif tandis que nous avons observé une valeur positive dans le cas du produit d'ozonation dans le tétrachlorure de carbone (ozonide 90% t. 1.); ce dernier est dextrogyre bien qu'il renferme environ 10% de cholestérol non transformé.

Les auteurs qui ont étudié l'ozonation du cholestérol, notamment Dorée¹ ont signalé une série d'« ozonides » tous dextrogyres mais qui n'étaient pas préparés comme notre *ozonide normal*. D'autre part il est connu que tandis que le cholestérol est lévogyre, la plupart de ses dérivés sont dextrogyres; c'est ainsi que certains² expliquent l'activité optique des pétroles par participation du cholestérol à leur genèse. Mais ces dérivés,

¹ Charles DORÉE et Lionel ORANGE, Soc., 109, 46, 1916.

² MARCUSSON, C. I, 400, 1905.

rappelons-le, proviennent de la décomposition du cholestérol à haute température ou de la saturation de sa double liaison par l'hydrogène.

En est-il forcément ainsi en cas de saturation de cette double liaison par l'ozone ? Comme nous l'avons déjà dit, nous avons obtenu un ozonide à 90% dextrogyre; cependant une autre expérience sur un produit d'ozonation « surozoné » dans le tétrachlorure de carbone nous a fourni un corps lévogyre, tandis qu'une autre préparation d'*ozonide normal* a livré, comme prévu, un produit également lévogyre. Comment expliquer les différences d'activité optique que l'on constate en comparant les tableaux 1 et 2 ? S'agit-il dans le premier cas (ozonide à 90% dans CCl_4 où l'ozonide reste dissous) d'un corps ayant subi une oxydation ? Ceci pourrait être vrai pour les produits préparés par nos devanciers. Mais une autre hypothèse basée sur la configuration du cholestérol et surtout celle de son ozonide pourrait peut-être mieux expliquer ce phénomène en admettant qu'il peut se former simultanément l'une et l'autre de deux formes stéréo-isomères de l'ozonide. Nous reviendrons sur ce point dans une note ultérieure.

Coefficients de viscosité.

L'expérience a montré que des solutions de divers ozonides abandonnées à elles-mêmes en vase clos subissent de fortes modifications de viscosité en fonction du temps; ce fait est dû à une évolution spontanée des ozonides avec modification de leurs propriétés chimiques¹. Pratiquement la viscosité d'une solution d'ozonide de cholestérol dans le tétrachlorure de carbone (ozonide à 90%) ne varie pas après plusieurs jours à la température ordinaire et à l'abri de la lumière.

$$1^{\text{er}} \text{ jour: } \eta_{18^\circ} = 0,01294 \quad 8^{\text{me}} \text{ jour: } \eta_{18^\circ} = 0,01294$$

Il en résulte que les produits d'ozonation du cholestérol en solution dans le tétrachlorure de carbone apparaissent comme stables.

¹ Emile BRINER, Marcel MOTTIER et Henri PAILLARD, *Helv.*, 13, 1030, 1930.

*Spectre d'absorption des solutions de cholestérol
dans l'ultra-violet.*

Le spectre d'absorption du cholestérol a été étudié par divers auteurs ¹. Il ne présente pas de bandes, mais une absorption généralisée commençant vers 3000 Å et augmentant vers l'ultra-violet lointain. Le spectre d'une solution d'*ozonide normal* est très analogue; l'absorption est déplacée vers les grandes longueurs d'onde et commence vers 3400 Å. On observe ce même phénomène sur d'autres ozonides ².

Spectres de fluorescence.

Le cholestérol et son *ozonide normal* en solution dans le chloroforme présentent une faible fluorescence verdâtre. Les spectres de fluorescence examinés selon une technique simplifiée inspirée des travaux de Ch. Dhéré ³ donnent une seule bande large; pour le cholestérol cette bande se trouve entre 4700 et 5300 Å environ; pour l'ozonide entre 5000 et 6100 Å; l'ozonation déplace le spectre vers les grandes longueurs d'onde comme pour le spectre d'absorption.

*Université de Genève.
Laboratoires de Chimie théorique, technique
et d'Electrochimie.*

¹ Charles E. BILLS, Edna M. HONEYWELL, Walter A. MACTAIN, J. Biol. Ch., 76, 251 (1928).

² Alfred RIECHE, Alhylperoxyde und Ozonide, Th. Steinkopff, Leipzig, 1931.

³ Charles DHÉRÉ, C. R., 108, 64, 1913.