

Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroïdes

Autor(en): **Georg, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **6 (1953)**

Heft 6

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740036>

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.

duits de cette désagrégation sous la forme d'une brèche de pente; dans la période d'immersion qui a suivi, cette brèche a été cimentée, puis se sont déposés les premiers quartzites de la Mpioka. Les mouvements épirogéniques accompagnés de l'érosion des horst locaux et de la formation d'un niveau de brèche ont pu se répéter à plusieurs reprises, constituant les intercalations bréchiformes observées à la base des quartzites de la Mpioka. L'effritement des calcaires a dû être parfois considérable, occasionnant d'épaisses accumulations de brèche et justifiant la superposition directe des formations gréseuses aux calcaires de l'étage moyen C_4 .

Cette hypothèse nous semble rendre pleinement compte des caractères particuliers de la brèche du Bangu-Niari: Epaisseur très variable entre des points très voisins, éléments anguleux abondants, substratum calcaire appartenant à des horizons différents de l'étage C_5 , parfois même de l'étage C_4 , concordance angulaire approximative des calcaires et des formations schisto-gréseuses.

*Université de Genève.
Institut de Minéralogie.*

A. Georg. — *Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroïdes.*

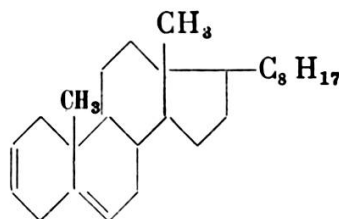
Les deux communications qui suivent, et celles que l'auteur compte faire ultérieurement sous ce titre, sont destinées à attirer l'attention des chimistes spécialisés en la matière sur un certain nombre de corps, connus pour la plupart de longue date, mais pour lesquels aucune structure n'a encore été établie, ou dont la structure proposée s'est révélée fautive. Des formules de structure sont suggérées pour ces substances.

1. *Hydrocarbures dérivés de stérols.*

β -Cholestérylène ou $\Delta^{2.5}$ -cholestadiène, $C_{27}H_{44}$.

Le cholestérylène, obtenu (sous un autre nom) en 1849 déjà par Zwenger, a été étudié en particulier par Mauthner dès 1895 [1]. Il s'obtient par de nombreuses méthodes, dont la

plupart consistent en une déshydratation du cholestérol ou en l'élimination d'acide à partir d'un de ses éthers-sels. Selon le mode d'obtention, il fond entre 75 et 80° et présente un $[\alpha]_D$ de — 50° à — 110° environ. Sa non-homogénéité, déjà entrevue par Mauthner, a été nettement affirmée en 1910 par Tschugaeff [2] qui obtenait, par cristallisation fractionnée du produit de pyrogénéation à environ 200° du méthylxanthogénate de cholestéryle, deux substances: l' α -cholestérylène (F. 77°, $[\alpha]_D$ — 109,3° dans le toluène) et le β -cholestérylène (F. 59°, $[\alpha]_D$ — 76,7° dans le toluène). La structure du premier a été définitivement prouvée en 1937 par Stavely et W. Bergmann [3]: c'est le $\Delta^{3.5}$ -cholestadiène; ses constantes, à l'état pur, sont F. 79,5-80°, $[\alpha]_D$ — 123,2° (CCl₄) [4]. Quant au second, Tschugaeff supposait qu'il s'agissait d'un isomère dans lequel la double liaison se serait établie, à partir de l'atome de carbone portant le groupe OH dans le cholestérol, en direction opposée à celle qu'elle occupe dans l'isomère α . Sur la base de la formule actuelle du cholestérol, il s'agirait donc du $\Delta^{2.5}$ -choles-



I

tadiène (I). Reprenant en 1929 les travaux de Tschugaeff, Bose et Doran [5] les confirmèrent expérimentalement, mais en contestèrent l'interprétation. Ils montrèrent que le β -cholestérylène de Tschugaeff était impur et contenait encore du méthylxanthogénate non transformé (un peu moins de 10% d'après la teneur en soufre); débarrassé de cette impureté par un traitement approprié, son point de fusion atteignait celui de l'isomère α ; Bose et Doran en conclurent que l'isomère β n'était qu'une forme impure de l'isomère α .

Cette conclusion, très généralement acceptée, ne résiste cependant pas à un examen attentif. En effet, en se basant sur les pouvoirs rotatoires donnés par Tschugaeff, le β -cholestéry-

lène débarrassé des 10% de produit de départ non transformé, n'aurait toujours qu'un pouvoir rotatoire de -81° environ; s'il contient de l' α -cholestérylène — ce qui est probable —, il doit donc contenir autre chose encore. (Bose et Doran ont malheureusement omis de prendre le pouvoir rotatoire de leur β -cholestérylène purifié.)

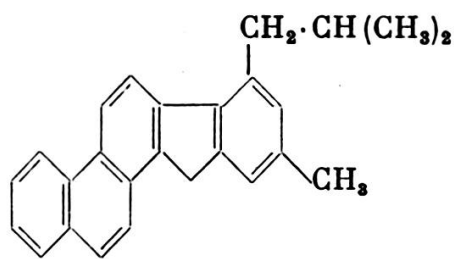
On pourrait supposer que le β -cholestérylène, et avec lui d'autres échantillons de cholestérylène à pouvoir rotatoire bas ($[\alpha]_D$ — 45 à -65° environ) obtenus par divers procédés [6, 7, 8, 9], sont des mélanges en proportions variables de $\Delta^{3.5}$ -cholestadiène et de $\Delta^{2.4}$ -cholestadiène (F. 68° , $[\alpha]_D + 158,6^\circ$) [9], ce dernier s'obtenant en chauffant le cholestérol à une température pas trop élevée en présence d'oxyde d'aluminium activé [9, 10], mais cette hypothèse ne suffit pas à rendre compte de tous les faits. Un mélange de ces deux diènes possédant un pouvoir rotatoire de -55° devrait en effet contenir environ 25% de l'isomère $\Delta^{2.4}$, alors qu'un pareil échantillon, examiné par Skau et W. Bergmann [8] ne pouvait en contenir, de par son coefficient d'absorption à 270 $m\mu$, que moins de 2%, tandis qu'il contenait près de 80% d'un diène possédant un spectre d'absorption pareil à celui du $\Delta^{3.5}$ -cholestadiène (maximum à environ 235 $m\mu$) [11]. Comme d'autre part le titrage à l'acide perbenzoïque de l'échantillon de Skau et W. Bergmann indiquait la présence de 1,99 double liaison par molécule, force est d'admettre qu'il contenait environ 20% d'un diène ne possédant pas de doubles liaisons conjuguées. L'hypothèse la plus simple est d'admettre que ce diène est le $\Delta^{2.5}$ -cholestadiène, le véritable β -cholestérylène.

Cette hypothèse a l'avantage de fournir une explication plausible de certains comportements curieux observés avec des cholestérylènes à $[\alpha]_D$ bas: 1° Certains échantillons, dont la rotation a été portée, par recristallisations successives, d'une valeur faiblement dextrogyre à -50 à -60° environ, rétrogradent fréquemment sans raison apparente, vers des valeurs beaucoup moins lévogyres lorsqu'on continue la recristallisation dans le même solvant, alors que ce phénomène ne s'observe guère pour des produits à $[\alpha]_D$ plus fortement lévogyre [7, 9]; on peut supposer qu'il s'agit là d'une isomérisation spontanée,

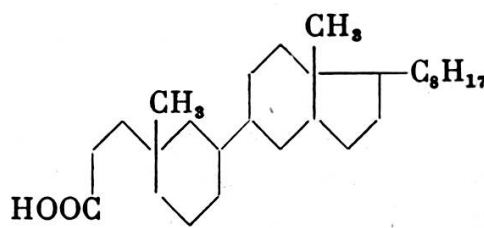
dans des conditions encore mal connues, du $\Delta^{2.5}$ -cholestadiène que contiennent ces échantillons en l'isomère $\Delta^{2.4}$. 2° Par séjour à l'air, le cholestérylène absorbe de l'oxygène et se transforme partiellement en un peroxyde $C_{27}H_{44}O_2$ amorphe; or cette peroxydation s'effectue beaucoup plus aisément et rapidement pour des échantillons à $[\alpha]_D$ environ -80° que pour ceux à $[\alpha]_D > -100^\circ$ [9]; on peut donc supposer que c'est le $\Delta^{2.5}$ -cholestadiène qui est essentiellement affecté par la peroxydation (l'isomère $\Delta^{2.4}$ donne un peroxyde cristallisé de propriétés toutes différentes [8]). 3° Enfin, il est permis de penser que le bi- $\Delta^{2.5}$ -cholestadiényle(4), obtenu par Ushakov [12] avec un faible rendement par irradiation du cholestérylène en solution alcool-benzène et en présence de fluorescéine par la lumière solaire, provient lui aussi du $\Delta^{2.5}$ -cholestadiène contenu dans le produit de départ.

Hydrocarbure « $C_{24}H_{26}$ » de Diels.

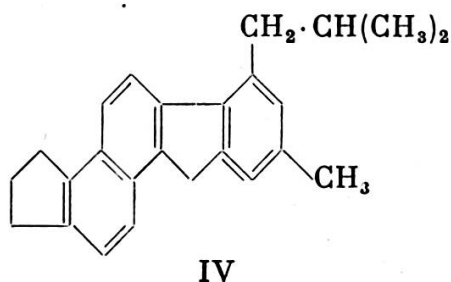
Par déshydrogénation au sélénium à environ $320-340^\circ$ du cholestérol ou du chlorure de cholestéryle, Diels [13] obtenait en 1927 deux hydrocarbures cristallisés, $C_{18}H_{16}$ et « $C_{25}H_{24}$ », souvent désignés sous les noms de premier et deuxième hydrocarbure de Diels. Le premier a été identifié comme γ -méthylcyclopenténophénanthrène [14]. L'identification du second n'est pas encore parfaite; il s'agit certainement d'un corps pentacyclique dérivé du 2'.1'-naphto-1.2-fluorène [15], le cinquième anneau provenant d'une cyclisation de la longue chaîne latérale du cholestérol. La structure la plus plausible, proposée en 1939 par E. Bergmann [16], est celle du 7-méthyl-5-isobutyl-2'.1'-naphto-1.2-fluorène, $C_{26}H_{24}$ (II).



II



III



En même temps que le cholestérol, Diels [13] soumettait à la déshydrogénation au sélénium (mêmes conditions) un acide obtenu à partir du cholestérol de la manière suivante: le cholestérol, chauffé avec CuO à 300° , donne la Δ^4 -cholesténone, dont l'oxydation au KMnO_4 fournit un céto-acide $\text{C}_{26} \text{H}_{44} \text{O}_3$, dont la réduction par la méthode de Clemmensen donne l'acide $\text{C}_{26} \text{H}_{46} \text{O}_2$ (III) [17]. La déshydrogénation de ce dernier acide a fourni à Diels un hydrocarbure « $\text{C}_{24} \text{H}_{26}$ » (F. 171°) pour lequel aucune formule de constitution n'a été proposée, et qui ne semble avoir fait l'objet d'aucune étude depuis sa découverte. En supposant correcte la formule de E. Bergmann pour l'hydrocarbure « $\text{C}_{25} \text{H}_{24}$ » (voir ci-dessus), on peut, me semble-t-il, attribuer à l'hydrocarbure « $\text{C}_{24} \text{H}_{26}$ » la structure du 7-méthyl-5-isobutyl-5'.4'-indano-1.2-fluorène, $\text{C}_{25} \text{H}_{26}$ (IV), en supposant que la cyclisation de la grande chaîne latérale se soit faite comme dans le cas du cholestérol, et que la chaîne portant le groupe carboxylique se soit cyclisée en un noyau à 5 atomes. Une cyclisation analogue, impliquant un groupe carboxyle, a en effet été observée dans le cas de la déshydrogénation de l'acide cholique [18], et le cas du γ -méthyl-cyclopenténophénanthène montre que les noyaux à 5 atomes ne sont pas déshydrogénés par le sélénium. Les réactions décrites et les données analytiques de l'hydrocarbure « $\text{C}_{24} \text{H}_{26}$ » de Diels s'accordent parfaitement avec l'hypothèse que je viens d'émettre.

BIBLIOGRAPHIE

1. MAUTHNER, SUIDA, *M.*, 17, 29 (1896); 24, 648 (1903).
2. TSCHUGAEFF, FOMIN, *A.*, 375, 288 (1910).
3. STAVELY, W. BERGMANN, *J. Org. Chem.*, 1, 567 (1937).
4. ECK, VAN PEURSEM, HOLLINGSWORTH, *Am. Soc.*, 61, 171 (1939).

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 « C₂₆ H₄₂ O₂ ».*

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 C₂₆ H₄₂ O₂, et un produit acide amorphe, pour lequel il déduisit la formule C₂₆ H₄₄ O₃ 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 C₂₇ H₄₆ O₃, 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 C₂₇. Vu que, d'après ses réactions, elle est saturée, sa formule doit être, si elle possède 3 noyaux isocycliques (ce qui est infiniment probable), C₂₇ H₄₆ O₂ (et non C₂₇ H₄₄ O₂), ce qui est en excellent accord avec les résultats de son analyse publiés par Windaus. L'acide correspondant serait alors C₂₇ H₄₈ O₃. Je suggère qu'il s'agit de l'acide 5-oxy-5||6-cholestan-6-oïque (III), dans lequel seule la