

# Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stéroïls et des stéroïdes. 4. Sur la structure probable de quelques stéroïls artificiels

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **7 (1954)**

Heft 2

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738921>

## **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.

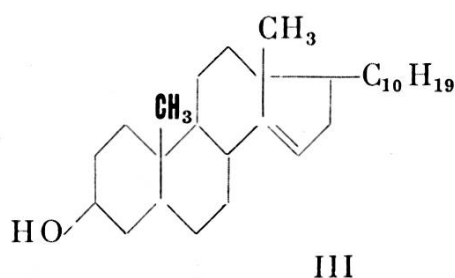
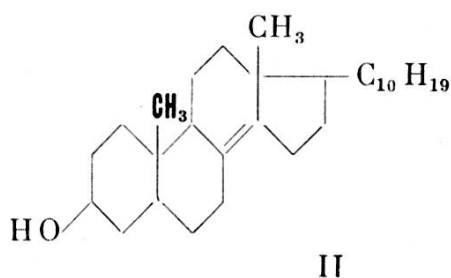
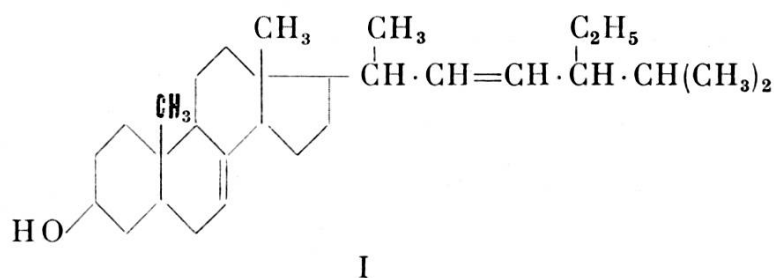
**A. Georg.** — *Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroïdes.* — 4. *Sur la structure probable de quelques stérols artificiels.*

*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  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$  [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' $\alpha$ -spinastérol a été complètement élucidée jusqu'ici: c'est le  $\Delta^{7.22}$ -stigmastadién-3 $\beta$ -ol (I) [5]; les isomères  $\beta$  et  $\delta$  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' $\alpha$ -spinastérol [8].

Un quatrième isomère de spinastérol, le  $\gamma$ -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  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ . Pour cet isomère, contrairement aux trois autres, la différence des pouvoirs rotatoires moléculaires  $[M]_{\text{benzoate}} - [M]_{\text{stérol libre}}$  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'émetts donc l'hypothèse que le  $\gamma$ -spinastérol est le  $\Delta^{8(14).22}$ -stigmastadién-3 $\beta$ -ol (II). Si cette hypothèse est exacte, on peut se demander si le  $\gamma$ -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' $\alpha$ -spinastérol, l'isomérisation 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' $\alpha$ -spinastérol avec le chlorure de chloracétyle, en l'absence d'un solvant [1]. Ici l'isomérisation a dû se produire pendant l'éthérisation, sous l'influence du HCl dégagé par la réaction. L'isospinastérol, qui d'après ce qui précède devrait être identique au  $\gamma$ -spinastérol (F.  $160^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{20} \pm 0^\circ$  dans le chloroforme), possède en réalité un point de fusion inférieur de  $10^\circ$  et un pouvoir rotatoire un peu plus dextrogyre ( $[\alpha]_D + 5^\circ$  dans le chloroforme); son benzoate n'ayant pas été préparé, une comparaison avec celui du  $\gamma$ -spinastérol n'est pas possible. Je suppose que les deux produits sont essentiellement identiques, leur différence provenant du fait que le  $\gamma$ -spinastérol pourrait contenir encore un peu d' $\alpha$ -spinastérol non isomérisé, tandis que la présence dans l'isospinastérol d'une certaine quantité de  $\Delta^{14.22}$ -stigmastadién- $3\beta$ -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.  $237,5-239,5^\circ$ ) à partir de son bessistérol ( $\alpha$ -spinastérol) en le chauffant avec le chlorure de l'acide à  $170-180^\circ$ , 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' $\alpha$ -spinastérol.



## 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 coprostan-3||4-dioïque C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> (II); dix ans auparavant, Windaus et Riemann [3] avaient cru pouvoir l'identifier comme acide coprostan-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 coprostan-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 coprostanone donne la 4-bromocopro-