

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Band: 7 (1954)
Heft: 2

Artikel: Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroïdes. 5. Sur la structure probable de quelques acides dérivés de stérols

Autor: Georg, A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738922>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.10.2024

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

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.*

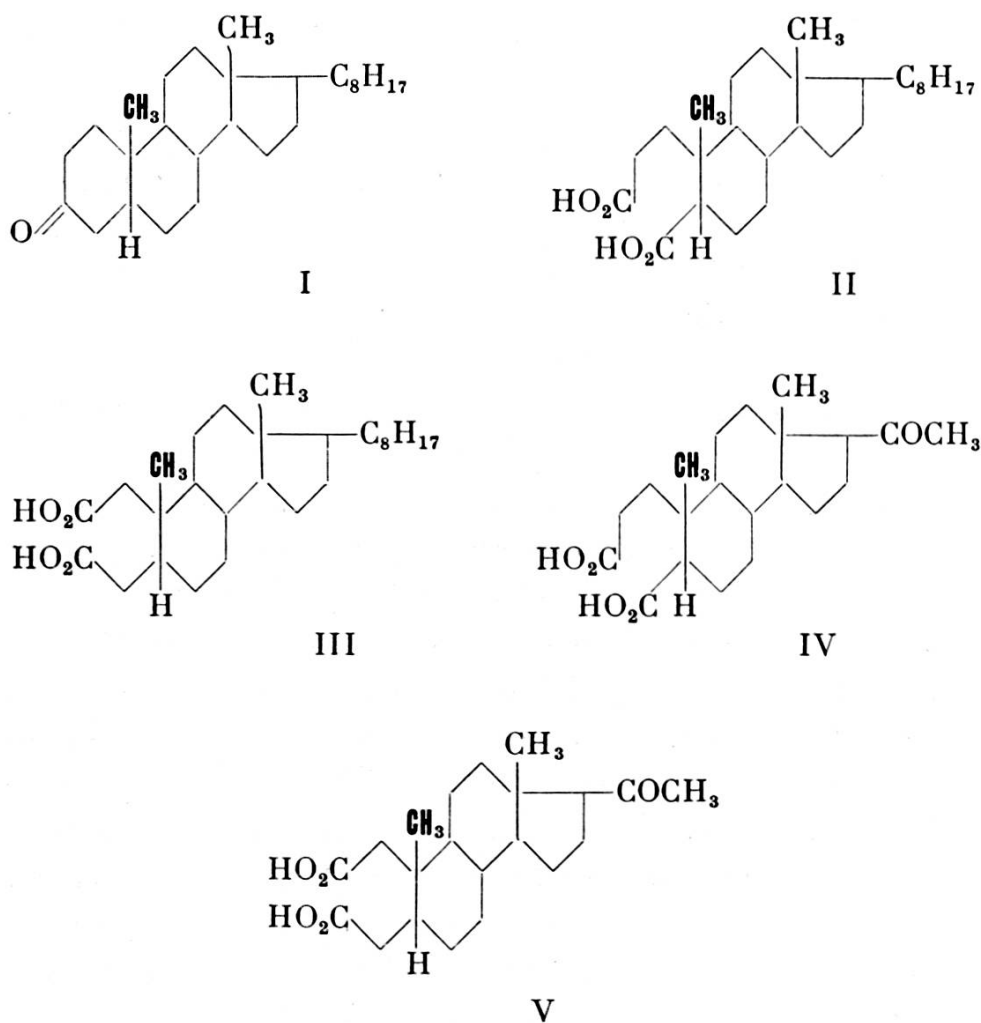
Acide coprostanedioïque de Marker. — L'oxydation chromique de la coprostanone (I) fournit, par rupture du cycle A, un acide bibasique fondant à 250°. Préparé pour la première fois en 1913 par Gardner et Godden [1], il fut identifié en 1933 par Langer [2] comme acide coprostan-3||4-dioïque C₂₇H₄₆O₄ (II); 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-

tan-3-one [7]; celle-ci, traitée par l'acétate de potassium en solution acétique, fournit une acétoxycoprostanone qui, hydrogénée dans un mélange d'éther et d'alcool en présence de platine, donne un coprostanediol dont l'oxydation chromique fournit l'acide bibasique susmentionné. Constatant la non-identité de son acide avec celui de Gardner, mais ne connaissant pas, semble-t-il, le travail de Langer [2] sur sa constitution, ni ceux de Windaus [4, 5] sur l'acide isomère, Marker attribua à son acide (F. 217°) la structure de l'acide coprostane-3||4-dioïque, ce qui lui permettait d'expliquer aisément la série de réactions qu'il avait effectuées. En réalité, la non-identité de l'acide de Marker avec celui de Gardner prouve que le premier ne peut pas avoir la structure qui lui a été attribuée. Appliquant le raisonnement même de Marker, mais en me basant sur la structure correcte de l'acide de Gardner, je conclus que le premier doit être l'acide coprostane-2||3-dioïque, et son point de fusion, très voisin de celui indiqué pour ce dernier, me paraît confirmer cette hypothèse (la seule autre possible, celle d'un acide coprostane-1||2-dioïque, paraît très peu probable). Il en résulte que le dernier intermédiaire de la série de réactions de Marker n'était pas, comme il le croyait, un coprostane-3.4-diol, mais très probablement un coprostane-2.3-diol. Il a donc dû se produire une transposition, soit pendant le remplacement du brome par le groupe acétoxy, soit pendant l'hydrogénation de l'acétoxykétone. Des transpositions analogues ont été rencontrées à diverses reprises dans la chimie des stérols [8].

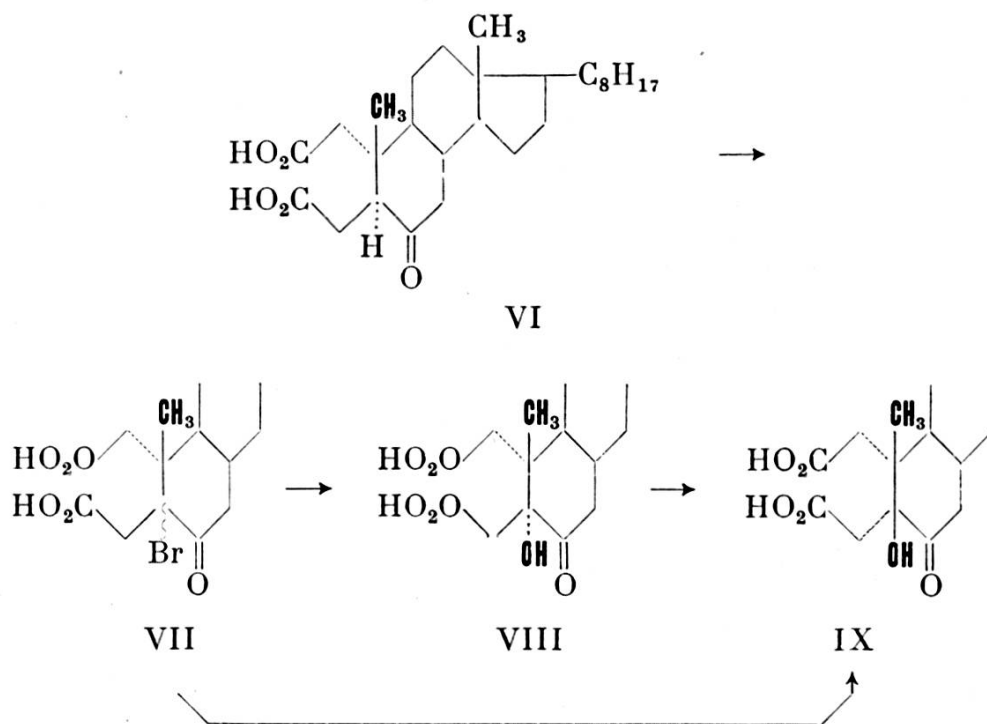
Soumettant la prégnane-3.20-dione à une série de réactions analogues à celle partant de la coprostanone, Marker et collaborateurs [6] ont obtenu un prégnanetriol qu'ils considèrent comme un prégnane-3.4.20-triol. Son oxydation chromique a fourni un acide cétoprégnane-dioïque $C_{21}H_{32}O_5$, F. 216°, que Marker, par analogie, considère comme étant l'acide 20-cétoprégnane-3||4-dioïque (IV), tandis qu'il attribue la structure de l'acide 20-cétoprégnane-2||3-dioïque (V) à l'acide isomère (F. 270°) obtenu en 1930 par Butenandt [9] par oxydation directe de la prégnane-3.20-dione, et auquel Butenandt [10] avait attribué la structure IV. Etant donné l'erreur de Marker dans le cas de la coprostanone, je considère comme infiniment

probable qu'ici également ce sont les structures attribuées par Marker qui devront être modifiées, tant pour son acide céto-dioïque que pour le triol dont il dérive.



Dérivés de l'acide 6-céto-cholestane-2||3-dioïque. — En 1903, Windaus [11] isolait, par oxydation chromique d'une dicétone stéroïde (identifiée ultérieurement comme cholestane-3.6-dione) un acide céto-dicarboxylique auquel il attribua la formule $C_{27}H_{42}O_5$, corrigée en 1921 en $C_{27}H_{44}O_5$ vu que, par réduction du groupe cétonique, il donnait un acide dicarboxylique $C_{27}H_{46}O_4$ [12], identifié par la suite comme acide cholestane-2||3-dioïque; le céto-acide est donc l'acide 6-céto-cholestane-2/3-dioïque (VI). En 1904, Windaus [13] prépara quelques dérivés de cet acide, qui semblent ne pas avoir été réexaminés depuis lors. Mon propos est de suggérer des for-

mules de constitution pour ces composés. La bromuration dans l'acide acétique fournit un monobromure $C_{27}H_{43}O_5Br$ ¹ (F. 151°, déc.) dans lequel, selon toute probabilité, le brome doit se trouver dans une position adjacente à celle du groupe cétonique. Traité par HCl concentré dans l'acide acétique à température ordinaire, ce monobromure donne, par élimination de HBr, la



lactone $C_{27}H_{42}O_5$ ¹ (F. 192-3°) d'un oxyacide $C_{27}H_{44}O_6$ ¹. A froid, cette lactone se titre comme un acide monobasique, à chaud comme un acide bibasique, par ouverture du cycle lactonique; si l'on acidule le sel disodique ainsi obtenu, l'oxyacide libéré se relactonise spontanément. Chauffé au bain-marie avec un excès de potasse caustique forte, cet oxyacide s'isomérisé: après acidification, on obtient un acide $C_{27}H_{44}O_6$ ¹ (F. 174-5°) qui n'a plus aucune tendance à la lactonisation; ce même acide s'obtient aussi directement à partir de l'acide monobromé (F. 151°) par l'action de KOH à 10%. Cet acide, vu sa résistance à l'oxydation chromique, doit posséder un hydroxyle tertiaire, en confi-

¹ Dans toutes ces formules, 2H ont été ajoutés à celles données dans l'original, pour tenir compte de la modification de la formule du produit de départ.

guration trans- par rapport à la chaîne portant le carboxyle en position 2 (non-formation d'une γ -lactone, une β -lactone étant d'emblée très peu probable); ce doit donc être l'acide *5 β -oxy-6-céto-coprostane-2//3-dioïque* (IX), l'acide isomère, se lactonisant facilement, étant l'acide *5 α -oxy-6-céto-cholestane-2//3-dioïque* (VIII). Quant au dérivé bromé, ce doit être l'acide *5-bromo-6-céto-cholestane (ou coprostane)-2//3-dioïque* (VII), dans lequel la configuration du carbone 5 reste douteuse, vu qu'on ne sait pas si la bromuration et l'élimination du brome ont été accompagnés d'une inversion de Walden ou non. L'isomérisation de l'hydroxyle tertiaire de l'acide VIII sous l'influence d'alcalis peut s'expliquer, me semble-t-il, par sa position β par rapport au carboxyle en 3: il est en effet connu que les β -oxyacides s'anhydrirent aisément en acides non saturés en $\alpha\beta$, cette réaction étant réversible; lors de cette réversion, le stéréoisomère le plus stable se formera naturellement de façon prépondérante.

BIBLIOGRAPHIE

1. GARDNER, GODDEN, *Biochem. J.*, 7, 588 (1913).
2. LANGER, *Z. physiol. Ch.*, 216, 189 (1933).
3. WINDAUS, RIEMANN, *Z. physiol. Ch.*, 126, 277 (1923).
4. WINDAUS, KUHR, A., 532, 52 (1937).
5. WINDAUS, MIELKE, A., 536, 116 (1938).
6. MARKER, WITTLE, PLAMBECK jr., ROHRMANN, KRUEGER, ULSHAFFER, *Am. Soc.*, 61, 3317 (1939).
7. BUTENANDT, WOLFF, B., 68, 2091 (1935).
8. P. ex. RUZICKA, PLATTNER, FURRER, *Helv.*, 27, 727 (1944).
9. BUTENANDT, B., 63, 659 (1930).
10. BUTENANDT, SCHMIDT, B., 67, 1893 (1934).
11. WINDAUS, B., 36, 3752 (1903).
12. WINDAUS, *Z. physiol. Ch.*, 117, 146 (1921).
13. WINDAUS, B., 37, 2027, 4753 (1904).

Jean-Pierre de Loriol. — *Observations sur le Purbeckien du mont Vuache (Haute-Savoie).*

Au cours de notre travail de diplôme, au Vuache septentrional, nous avons été amené à étudier de façon détaillée le sommet du Portlandien. Il affleure sur environ 65 m le long de la route Chevrier-Arcine, qui recoupe par ailleurs la série mésozoïque de l'Urgonien à l'Argovien inférieur.