Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

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

Band: 7 (1954)

Heft: 1

Artikel: Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroïdes. 3. Sur l'identité probable de quelques stérols naturels

Autor: Georg, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738914

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: 17.07.2025

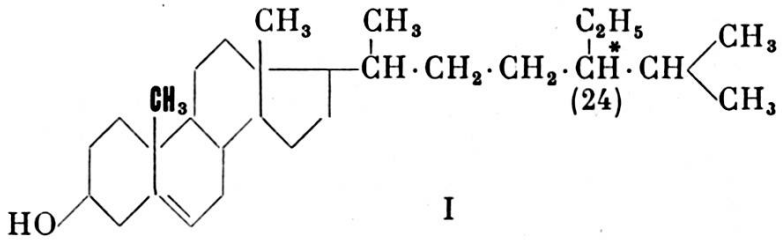
ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

5. JAYET, Adrien, « Age et origine de la terrasse de 30 m à Gland (canton de Vaud. Suisse), *Arch. Sc.*, vol. 6, fasc. 4, 1953.
6. LAGOTALA, Henri, « Les pseudo-dépôts glaciaires rhodaniens de la Dôle (Jura suisse), *Arch. Sc.*, vol. 6, fasc. 5, 1953.
7. MAZENOT, Georges, « Révision des faunes malacologiques du loess à l'extrémité sud-ouest du plateau dombiste », *Annales Université de Lyon*, Section C, fasc. 7, 1953.
8. SCHARDT, Hans, « Ueber die Recurrenzphase der Juragletscher nach dem Rückzuge des Rhônegletschers », *Ecl. Geol. Helv.*, nº 5, 1898.

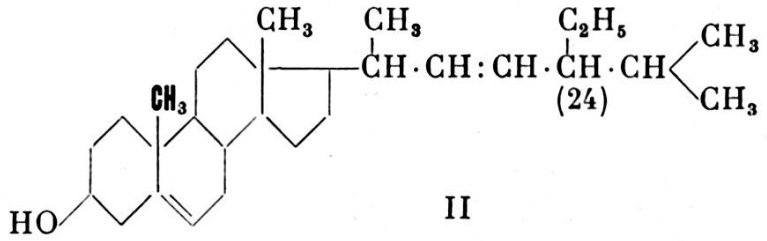
A. Georg. — *Problèmes de structure en suspens dans la chimie des stérols et des stéroïdes.* — 3. *Sur l'identité probable de quelques stérols naturels.*

En 1862 Beneke isola à partir d'un extrait alcoolique de pois une substance fondant à 136-7°, de propriétés très voisines de celles du cholestérol, et qu'il considéra comme étant du cholestérol légèrement impur. Dans les années qui suivirent, de la « cholestérine végétale » fut retirée de nombreuses huiles et graisses végétales. Ce fut Hesse qui, en 1878 [1] montra que cette cholestérine végétale était différente de la cholestérine animale et lui donna le nom de *phytostérine (phytostérol)*. Il s'avéra bientôt que les phytostérines isolées de diverses sources n'étaient pas identiques entre elles, et que le terme de phytostérine devait s'entendre dans un sens collectif plutôt qu'individuel. Le nombre de phytostérines décrites dans la littérature alla en croissant, les substances isolées ne différant souvent les unes des autres que de quelques degrés dans leur point de fusion ou leur pouvoir rotatoire, et leur individualité chimique paraissant fréquemment fort douteuse. Le plus répandu de ces phytostérols est certainement le *sitostérol*, isolé en 1897 par Burián [2] des germes de blé et retrouvé depuis lors dans un grand nombre d'autres végétaux. D'abord considéré comme un isomère du cholestérol ($C_{27}H_{46}O$), il fut reconnu en 1931 comme en étant un homologue de formule $C_{29}H_{50}O$ [3]. En 1906-07, Windaus [4] put montrer que le « phytostérol » de Hesse, retiré de la fève de Calabar *(Physostigma venenosum)*, pouvait être dédoublé en deux stérols distincts, le plus abondant étant identique au sitostérol de Burián, tandis que le moins

abondant, mais le plus facile à isoler à l'état pur, était un stérol doublement non saturé, auquel il donna le nom de *stigmastérol* et attribua la formule $C_{30}H_{48}O$ ou $C_{30}H_{50}O$, changée ultérieurement en $C_{29}H_{48}O$ [5]. Une étude systématique du sitostérol, entreprise par Anderson et ses collaborateurs dans les années 1924-26 [6] révéla que ce stérol était lui-même inhomogène: à part le dihydrositostérol (sitostanol) qu'il contient presque toujours en quantité variable, il a pu être séparé en trois composantes qui ont été désignées par ordre de solubilité décroissante comme α-, β- et γ-sitostérols, le β-sitostérol étant presque toujours la composante de beaucoup la plus abondante. L'α-sitostérol s'est révélé ultérieurement comme étant lui-même complexe et constitué par au moins trois substances distinctes, les sitostérols α_1, α_2 et α_3, dont les structures ne sont pas encore connues, mais qui semblent se rapprocher des triterpènes davantage que des véritables stérols [7]. Quant aux sitostérols β et γ, ils semblent, d'après les recherches les plus récentes [8], ne se distinguer que par la configuration du groupe éthyle rattaché au carbone 24 (formule I), cette configuration étant identique, pour le β-sitostérol, à celle de ce même groupe dans le stigmastérol (formule II), alors qu'elle en est l'inverse pour le γ-sitostérol.



I



II

Un certain nombre de phytostérols, considérés initialement comme des individus chimiques, ont été reconnus par la suite comme étant en fait des mélanges, en proportions variées, de

stigmastérol, de sitostanol et des sitostérols α, β et γ. Le but de cette communication est de montrer qu'il en est de même pour un certain nombre d'autres stérols.

Les cinq stérols suivants, de par leurs constantes et celles de leurs acétates, ne sont probablement que du β-sitostérol plus ou moins impur:

	Formule donnée par les auteurs	Origine botanique	Point de fusion	$[\alpha]_D$ dans le chloroforme	Point de fusion de l'acétate
Stérol [9]	$C_{24}H_{40}O.C_2H_5OH$	écorce de hêtre	134°	— 31,3°	121-2°
Slanutostérol [10].	$C_{26}H_{42}O$	pois chiche	136-7°	—	128°
Raphanistérol [11]	$C_{27}H_{46}O.H_2O$	graine de giroflée jaune	136°	— 32,3°	125°
Vérostérol [12] . .	$C_{27}H_{46}O.H_2O$	racine de véronique (et autres)	135-6°	— 33,6°	122-4°
Papavéristérol [13]	$C_{30}H_{50}O$	huile de pavot blanc	134-4,5°	— 39,9°	122°
Pour comparaison:					
β-*Sitostérol* pur [14]	$C_{29}H_{50}O.H_2O$	(sources variées)	137-7,5°	— 36,7°	+ 122-3° + 127-8°

Les constantes d'autres dérivés de ces cinq stérols et les données analytiques, pour autant qu'elles sont indiquées par les auteurs, confirment également, dans les limites de précision que l'on est en droit d'attendre, l'hypothèse émise. Je note encore que de l'écorce de hêtre, Zellner et Gärtner [15] avaient isolé un stérol (F. 135°, $[\alpha]_D$ — 37,1° dans le chloroforme) considéré par eux comme étant identique au phytostérol de Hesse (voir ci-dessus), que Bhandari, Bose et Siddiqui ont récemment [16] isolé du β-sitostérol des pois chiches et que Bömer [17] avait obtenu de l'huile de pavot un stérol considéré par lui comme identique au phytostérol ordinaire (sitostérol).

En 1932, Antoniani [18] isolait de la balle de riz un *stérol* qui, après un fractionnement approprié, semblait homogène, fondait à 143° et présentait un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D$ — 42,8° (acétate: F. 135,5°, $[\alpha]_D$ — 41,7°). Or les constantes du *γ-sitostérol* sont les suivantes: F. 147-8°, $[\alpha]_D$ — 43° (acétate:

F. 143-4°, $[\alpha]_D$ — 45,3°) [19]. Il est probable que le stérol d'Antoniani n'était que du γ-sitostérol légèrement impur, et cela d'autant plus que ce stérol a été retiré, entre autres, des germes de riz [19].

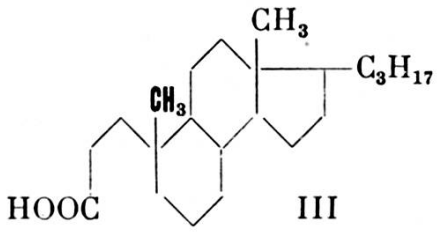
En 1919, Buschmann [20] isola des bulbes de scille un stérol fondant à 163-4°, qu'il dénomma *scillistérol*. Il en prépara un acétate (F. 133-4°) et un bromure de cet acétate (F. 196° avec décomposition) difficilement soluble. Il ne proposa aucune formule pour ce nouveau stérol. Si l'on compare les propriétés du scillistérol à celles indiquées par Windaus [4] pour le stigmastérol (F. 170°; acétate, F. 141°; tétrabromure de l'acétate, peu soluble, F. 211-2° avec décomposition), l'on ne peut s'empêcher de penser que le scillistérol n'est probablement que du stigmastérol légèrement impur. La présence de ce dernier dans les bulbes d'une autre liliacée, *Gloriosa superba* L., a du reste été établie par Clewer, Green et Tutin en 1915 [21].

BIBLIOGRAPHIE

1. Hesse, *A.*, *192*, 175 (1878).
2. Burián, *M.*, *18*, 551 (1897).
3. Sandqvist, Bengtsson, *B.*, *64*, 2167 (1931).
4. Windaus, Hauth, *B.*, *39*, 4378 (1906); *40*, 3681 (1907).
5. Sandqvist, Gorton, *B.*, *63*, 1935 (1930).
6. Anderson et collaborateurs, *Am. Soc.*, *46*, 1450, 1717 (1924); *48*, 2976, 2987 (1926).
7. *Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry*, vol. *14* S, p. 1307.
8. W. Bergmann, Low, *J. Org. Chem.*, *12*, 67 (1947).
9. Clotofski, Herr, *B.*, *75*, 237 (1942).
10. Zlataroff, *Z. Untersuch. Nahrungsm.*, *31*, 180 (1916).
11. Bureš, Sedlár, *C.*, *1937*, I, 2380; *Chem. Abstr.*, *1937*, 108.
12. Power, Rogerson, *Soc.*, *97*, 1944 (1910); *101*, 1 (1912); Tutin, Clewer, *Soc.*, *99*, 946 (1911).
13. Bureš, Fučik, *C.*, *1935*, II, 3926; *Chem. Abstr.*, *1935*, 7995.
14. Gloyer, Schuette, *Am. Soc.*, *61*, 1901 (1939); Kofler, Schaper, *Fettchem. Umschau*, *42*, 21 (1935).
15. Zellner, Gärtner, *M.*, *47*, 151 (1926).
16. Bhandari, Bose, Siddiqui, *Chem. Abstr.*, *1950*, 7570.
17. Bömer, *Z. Untersuch. Nahrungsm*, *1*, 81 (1898); *4*, 865 (1901).
18. Antoniani, *Atti accad. Lincei* [6], *16*, 510 (1932).
19. *Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry*, vol. *14*, p. 91.
20. Buschmann, *Arch. Pharm.*, *257*, 79 (1919).
21. Clewer, Green, Tutin, *Soc.*, *107*, 835 (1915).

ERRATUM

Dans ma communication N° 1, Vol. *6*. fasc, 6 (1953), la formule III (p. 408) doit être rectifiée comme suit:



III

M. Golay. — *Observation de l'éclipse totale de Lune du 18-19 janvier 1954.*

Résumé. — Enregistrement de l'intensité lumineuse de la lune totalement éclipsée, selon un tracé défini.

Estimation de la cote de l'éclipse dans la classification de Danjon et vérification de la loi de Danjon sur le cycle solaire.

Cette observation effectuée, exceptionnellement, au réfracteur Schaer (D = 20 cm, ouverture relative f/6,5), monté sur l'équatorial Plantamour, est la première d'une étude photométrique, aux environs de 5.750 Å de la Lune totalement éclipsée. Cette étude se continuera, en principe, au premier foyer du télescope Schaer (D = 1 m, ouverture relative f: 3).

La très courte durée de la totalité nous a obligés, d'une part, à limiter les temps de pose et, d'autre part, le faible diamètre de l'objectif ne nous a permis de n'enregistrer que la partie brillante de la Lune totalement éclipsée. Dans sa trajectoire au travers du cercle d'ombre, le bord sud de la Lune se trouvait, au moment du maximum, à 0,025 diamètre lunaire (D_L), seulement, du bord sud du cercle d'ombre. Cette éclipse présentait un bord sud nettement plus brillant que le reste de la surface lunaire. Cet aspect particulier, remarquable surtout à l'œil nu, permettait de douter de la totalité.

Selon Barbier et ses collaborateurs [1], Link [2], Letfus [3], la région 5.750 Å — 6.000 Å du spectre de la Lune éclipsée doit être particulièrement étudiée. Nous avons donc pris quatre photographies de la totalité (n°s 6, 7, 8, 9) au travers