

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

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

Objektyp: **Article**

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

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

Heft 1

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738914>

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

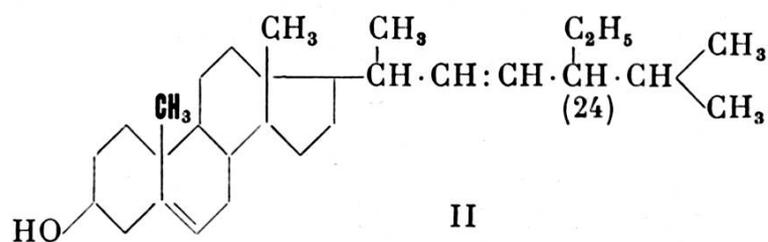
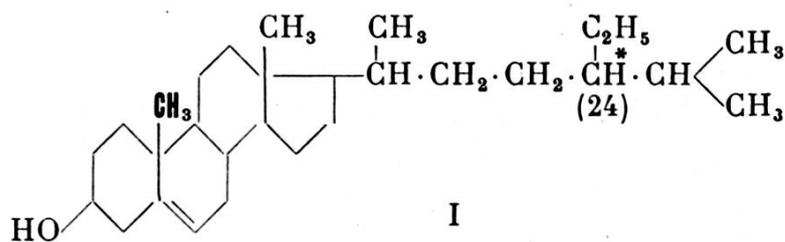
Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

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 Rhône-gletschers », *Ecl. Geol. Helv.*, n° 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 (C₂₇ H₄₆ O), il fut reconnu en 1931 comme en étant un homologue de formule C₂₉ H₅₀ 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.



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

stigmasterol, 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
<i>Stérol</i> [9]	$C_{24}H_{40}O \cdot C_2H_5OH$	écorce de hêtre	134°	— 31,3°	121-2°
<i>Stanutostérol</i> [10].	$C_{26}H_{42}O$	pois chiche	136-7°	—	128°
<i>Raphanistérol</i> [11]	$C_{27}H_{46}O \cdot H_2O$	graine de giroflée jaune	136°	— 32,3°	125°
<i>Vérostérol</i> [12] . .	$C_{27}H_{46}O \cdot H_2O$	racine de véronique (et autres)	135-6°	— 33,6°	122-4°
<i>Papavéristérol</i> [13]	$C_{30}H_{50}O$	huile de pavot blanc	134-4,5°	— 39,9°	122°
Pour comparaison:					
β - <i>Sitostérol</i> pur [14]	$C_{29}H_{50}O \cdot H_2O$	(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°, $[\alpha]_D - 45,3^\circ$) [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].

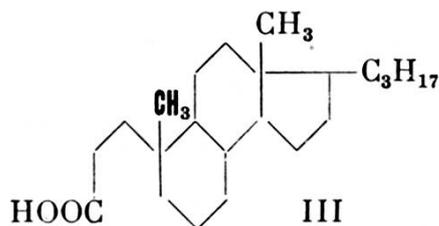
En 1919, Buschmann [20] isola des bulbes de scille un stérol fondant à 163-4°, qu'il dénomma *scillistérol*. Il en prépara un acétate (F. 133-4°) et un bromure de cet acétate (F. 196° avec décomposition) difficilement soluble. Il ne proposa aucune formule pour ce nouveau stérol. Si l'on compare les propriétés 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. 14S, 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 :



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 \AA 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 $5.750 \text{ \AA} - 6.000 \text{ \AA}$ du spectre de la Lune éclip­sée doit être particulièrement étudiée. Nous avons donc pris quatre photographies de la totalité (nos 6, 7, 8, 9) au travers