

57. Über die Bestandteile der Nebennierenrinde III.

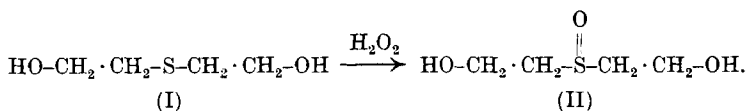
Der schwefelhaltige Körper

von T. Reichstein und A. Goldschmidt.

(19. III. 36.)

In der ersten Mitteilung dieser Reihe¹⁾ wurde ein schwefelhaltiger Körper $C_4H_{10}O_3S$ beschrieben, der aus den petrolätherlöslichen, fettartigen Bestandteilen durch alkalische Verseifung isoliert wurde.

Aus der Bruttoformel ergibt sich bereits, dass der Körper aliphatisch gebaut sein muss, keinen Ring und keine Doppelbindung, auch keine Carbonylgruppe enthalten kann. Wie inzwischen gefunden wurde, kommt ihm Formel (II) eines Bis-(β -oxy-äthyl)-sulfoxyds zu. Derselbe Stoff konnte nämlich synthetisch aus dem bekannten Bis-(β -oxy-äthyl)-sulfid (I)²⁾ durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd erhalten werden.



Wie erwähnt, kommt der Körper nicht als solcher frei im untersuchten Material vor, sondern verestert mit höheren Fettsäuren. Dies muss aus der Löslichkeit geschlossen werden. Er könnte also mit der Glycerinkomponente der Fette verglichen werden³⁾.

Es ist gewiss unerwartet, hier eine Verbindung als Bestandteil von Organextrakten aufzufinden, die im chemischen Bau so wenig Ähnlichkeit zeigt mit Stoffen, die die lebende Zelle hervorbringt. Da jedoch nicht ersichtlich ist, wie dieser Körper etwa im Laufe des Verarbeitungsganges hätte eingeschleppt werden können, so muss mit seinem natürlichen Vorkommen zunächst gerechnet werden. Es soll gelegentlich geprüft werden, ob der Körper noch aus anderem, stark fetthaltigen Material isolierbar ist.

¹⁾ Helv. 19, 29 (1936).

²⁾ V. Meyer, B. 19, 3259 (1886).

³⁾ Ausserdem besteht noch eine gewisse Möglichkeit, dass auch die Bindungsart des Schwefels durch die Isolierungsmethode (alkalische Hydrolyse) in Mitleidenschaft gezogen wurde. Es ist nicht absolut sicher, dass der Schwefel vor der Verseifung bereits als Sulfoxyd vorliegt.

Experimenteller Teil.

2,9 g Bis-(β -oxy-äthyl)-sulfid¹⁾ wurden in 3 g Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung tropfenweise mit 3,1 g 27-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung (1 Mol) versetzt²⁾. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit 30 cm³ Wasser versetzt und im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand erstarrte bald zu einer Krystallmasse. Diese wurde mit Aceton angerieben, abgenutscht und mit Aceton gewaschen. Der Schmelzpunkt lag bereits bei 111—112° korr. Zum Umkrystallisieren wurde in Methanol heiss gelöst, filtriert, auf ein kleines Volum eingedampft und noch heiss mit dem doppelten Volum Aceton versetzt. Die Substanz schied sich fast augenblicklich in schönen, farblosen Nadeln aus. Smp. 112—113° korr. Mischprobe mit dem Körper aus Nebennieren ebenso. Ausbeute 2,1 g.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, ziemlich schwer in Aceton, sehr schwer in Äther. Die wässrige Lösung reagiert neutral und reduziert auch bei 0° Permanganatlösung augenblicklich.

Laboratorium für organ. Chemie, Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

58. Über die Bestandteile der Nebennierenrinde IV³⁾

von T. Reichstein.

(19. III. 36.)

In der ersten Mitteilung dieser Reihe⁴⁾ wurde die Isolierung einer Anzahl von krystallisierten Produkten beschrieben, die aus weitgehend angereicherten „Cortin“-Konzentraten gewonnen waren. Die meisten davon, nämlich die Substanzen A, C, D, E und der Grundkörper von F besaßen eine wahrscheinlichste Formel mit 21 C- und 5 O-Atomen, und sie unterschieden sich teilweise im Wasserstoffgehalt. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, dass alle diese Körper sehr nahe miteinander verwandt sind und dass wahrscheinlich das bisher noch nicht isolierte, biologisch aktive „Cortin“ in dieselbe Reihe gehört.

Das letzte kann natürlich solange nicht geprüft werden, als dieser biologisch aktive Stoff nicht in einwandfrei reinem Zu-

¹⁾ Hergestellt nach Org. Syntheses Vol. 12, 68 (1932).

²⁾ Methode Pummerer, B. 43, 1406 (1910).

³⁾ Zweite Mitteilung vergl. Helv. 19, 223 (1936); dritte Mitteilung vorstehend.

⁴⁾ Helv. 19, 29 (1936).