

unter gewöhnlichem Druck destilliert. Ausb. 4.5 g *p*-Fluor-thiophenol vom Sdp. 162° (26% d. Th.).

0.1385 g Sbst.: 0.2840 g CO<sub>2</sub>, 0.0526 g H<sub>2</sub>O.

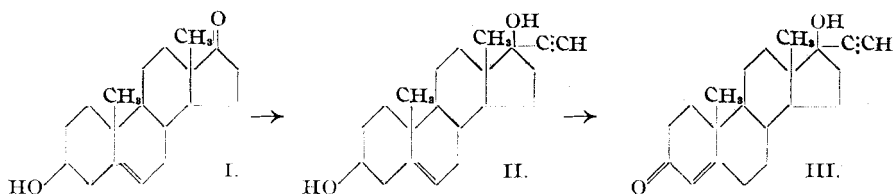
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>FS (128). Ber. C 56.25, H 3.90. Gef. C 55.93, H 4.24.

Die Lösung des Stoffes in Laugen gab beim Versetzen mit Kaliumferri-cyanid-Lösung sofort die für Mercaptane charakteristische Ausscheidung von Disulfid, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

## 102. Hans Herloff Inhoffen und Heinrich Köster: Untersuchungen in der Sexualhormonreihe, IV. Mittel.\*): Ein neues Darstellungsverfahren für Pregneninolon.

[Aus d. Hauptlaborat. der Schering A.-G., Berlin.]  
(Eingegangen am 21. Februar 1939.)

Bekanntlich erhält man durch Anlagerung von Acetylen an Dehydroandrosteron (I) das 17-Äthynyl-androstendiol-(3.17) (II), eine Reaktion, die gleichzeitig von J. Kathol, W. Logemann und A. Serini<sup>1)</sup> sowie L. Ruzicka und K. Hofmann<sup>2)</sup> veröffentlicht worden ist<sup>3)</sup>. Durch Oxydation von II wird das Pregneninolon<sup>4)</sup> (III) erhalten, das, wie Inhoffen und Hohlweg<sup>5)</sup> gefunden haben, interessante physiologische Eigenschaften besitzt: es zeigt im Allen-Corner-Test sowohl bei subcutaner als auch bei peroraler Verabreichung eine starke Progesteron-Wirksamkeit.



Über die klinischen sowie tierexperimentellen Ergebnisse mit Pregneninolon ist inzwischen von C. Clauberg und Z. Uestün<sup>6)</sup> sowie von W. Hohlweg und H. H. Inhoffen<sup>7)</sup> ausführlich berichtet worden.

Das Pregneninolon läßt sich nun in glatter Reaktion auch nach einem Verfahren darstellen, das dem von A. Serini und H. Köster<sup>8)</sup> zur Ge-

\*) III. Mittel.: B. **71**, 1024 [1938].

1) Naturwiss. **25**, 682 [1937].

2) Helv. chim. Acta **20**, 1280 [1937].

3) Die Autoren unseres Arbeitskreises sind an erster Stelle genannt, da ihrer Veröffentlichung eine Patentanmeldung Dtsch. Reichs-Pat. Anmeld. Sch. 111452 IVc/120 vom 21. XI. 1936 zugrunde liegt, wohingegen Ruzicka u. Mitarbeiter ihre ersten Befunde über den gleichen Gegenstand im Oktober 1937 veröffentlichten.

4) H. H. Inhoffen u. W. Hohlweg, Naturwiss. **26**, 96 [1938]; H. H. Inhoffen, Angew. Chem. **51**, 173 [1938]; H. H. Inhoffen, W. Logemann, W. Hohlweg u. A. Serini, B. **71**, 1024 [1938]; Ruzicka u. Mitarbb., Helv. chim. Acta **21**, 372 [1938].

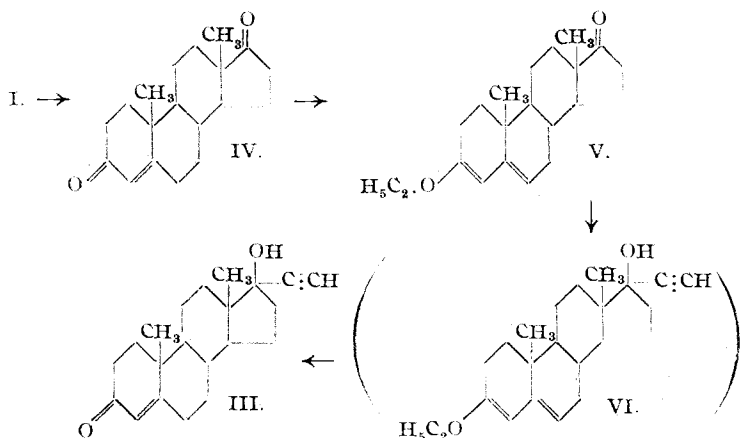
5) Naturwiss. **26**, 96 [1938].

6) Ztrbl. Gynäkol. **62**, 1745 [1938].

7) Klin. Wochenschr. **18**, 77 [1939].

8) B. **71**, 1766 [1938].

winnung von Testosteron angegebenen ganz analog ist: Dehydro-androsteron wird zunächst zu Androstendion (IV) oxydiert, dieses wird zum Schutz der 3-Ketogruppe in seinen 3-Enol-äther<sup>9)</sup> (V) umgewandelt, hierauf wird an die 17-Ketogruppe Acetylen angelagert (VI), worauf schließlich der Enol-äther durch Säurebehandlung wieder gespalten wird.



Das so dargestellte Pregnenin-ol-(17)-on-(3) (III) ist identisch mit dem aus Äthynyl-androstendiol erhaltenen.

### Beschreibung der Versuche.

Eine Lösung von 1 g Androstendion-3-enol-äthyläther<sup>9)</sup> in einem Gemisch von 50 ccm Benzol und 50 ccm Äther wurde zu einer Lösung von Kaliumacetylid in flüssigem Ammoniak (bereitet durch Auflösen von 2 g Kalium in 50 ccm flüssigem Ammoniak und Einleiten von Acetylen bis zur Entfärbung) fließen gelassen. Nach 6-stdg. Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch nach Zusatz von mehr Benzol in Wasser gegossen, die Benzol-Ätherschicht mehrfach mit Wasser gewaschen und nach dem Klären im Vak. zur Trockne verdampft.

Der Rückstand wurde ohne weiteres in 50 ccm Alkohol gelöst und die Mischung nach Zugabe von 20 ccm 10-proz. wäbr. Salzsäure etwa 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Einengen im Vak. und Abkühlen auskristallisierte Pregneninolon wurde abgesaugt und einmal aus Chloroform-Alkohol unkristallisiert. Man erhielt 800 mg reines Pregnenin-ol-(17)-on-(3) (III) vom Schmp. 265—267<sup>0</sup> (unkorr.); der Mischschmp. mit Pregneninolon vom gleichen Schmp. aus Äthynyl-androstendiol gab keine Depression.

<sup>9)</sup> E. Schwenk, G. Fleischer u. B. Whitman, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1702 [1938]; A. Serini u. H. Köster, B. **71**, 1766 [1938].