

Das aus 28 mg der Base III erhaltene Jodmethylat wurde in etwas Wasser gelöst, 6 ccm 4-proz. wäßrige NaOH und 192 mg Ferricyankalium (gelöst in wenig Wasser) zugesetzt. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei 20° wurde 5-mal ausgeäthert, der Äther eingedampft und der Rückstand bei 0.01 mm und 150—160° (Luftbad) übergetrieben. Das rohe, grün fluoreszierende Isochinolon krystallisierte langsam. Schmp. (aus Äther-Petroläther): 105—106°.

17.7 mg Base III wurden in 5 ccm 6-n. HCl gelöst und in der Hitze 1.2 ccm *m*-HCl<sub>2</sub>-Lösung<sup>3)</sup> zugefügt. Nach kurzem Erwärmen wurde abgekühlt. Das Anlagerungsprodukt, ein hellgelbes Krystallpulver, schmolz bei 134—135° (Vak.-Röhrchen).

---

### 189. Adolf Butenandt, Josef Schmidt-Thomé [und Hermann Paul: Umwandlung des Dehydro-androsterons in 17-*iso*-Progesteron und Progesteron.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 26. April 1939.)

Vor etwa 3½ Jahren haben wir das 17-Äthyl-androstendiol(II) aus Dehydro-androsteron (I) durch Umsetzung mit Äthylmagnesiumjodid bereitet<sup>1)</sup> und in 17-Äthyl-testosteron übergeführt<sup>2)</sup>. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte im Rahmen eines Arbeitsprogrammes, das die Umwandlung von Dehydro-androsteron(I) in Progesteron(X) zum Ziele hatte. Obwohl eine einfache Darstellung von Progesteron aus Dehydro-androsteron (und Cholesterin) inzwischen auf anderem Wege — durch die Verwendung des Dehydro-androsteron-cyanhydrins als Zwischenprodukt — erreicht ist<sup>3)</sup>, haben wir die Arbeiten am Äthyl-androstendiol und Äthyl-testosteron fortgesetzt, da uns die Abwandlung dieser leicht zugänglichen Stoffe aus mehrfachen Gründen Interesse zu bieten schien. Über einige im Rahmen dieser Untersuchungen dargestellte Umwandlungsprodukte des 17-Äthyl-testosterons ist vor Jahresfrist bereits berichtet worden<sup>4)</sup>.

Nunmehr ist es uns auch geglückt, das 17-Äthyl-androstendiol (II) in Progesteron (X) überzuführen. Der eingeschlagene Reaktionsweg bietet insofern besonderes Interesse, als er über das 17-*iso*-Pregnenolon (VIII) als Zwischenprodukt führt, das von A. Butenandt und G. Fleischer<sup>5)</sup> früher durch Alkalibehandlung des normalen Pregnenolons<sup>6)</sup> dargestellt wurde. G. Fleischer<sup>7)</sup> hat damals gezeigt, daß 17-*iso*-Pregnenolon (VIII) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung unter intermediärem Schutz der Doppelbindung durch Anlagerung von Brom in Progesteron (X) übergeht. Jetzt ist es uns geglückt, 17-*iso*-Pregnenolon auch zu dem noch

---

<sup>1)</sup> A. Butenandt, H. Cobler u. J. Schmidt, B. **69**, 448 [1936].

<sup>2)</sup> A. Butenandt u. J. Schmidt-Thomé, B. **69**, 882 [1936].

<sup>3)</sup> A. Butenandt u. J. Schmidt-Thomé, B. **72**, 182 [1939].

<sup>4)</sup> A. Butenandt, J. Schmidt-Thomé u. H. Paul, B. **71**, 1313 [1938].

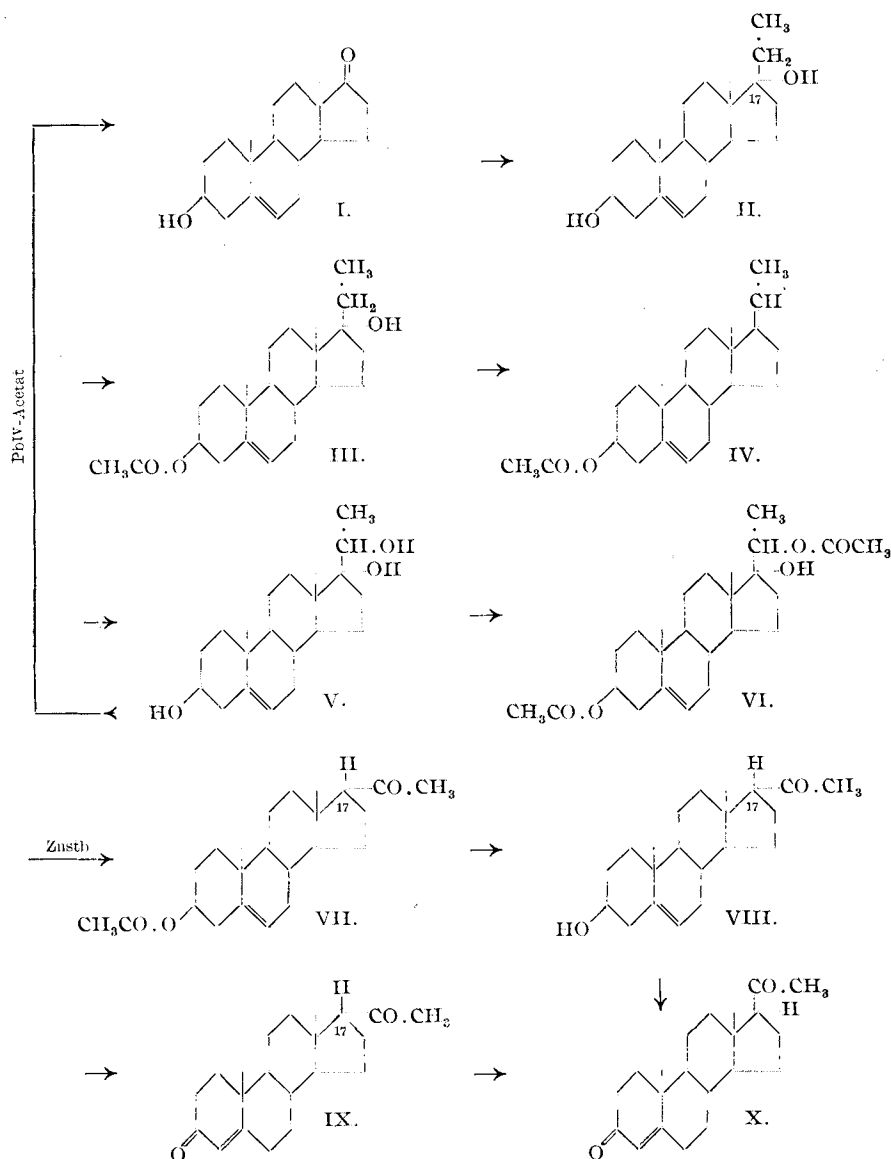
<sup>5)</sup> A. Butenandt u. G. Fleischer, B. **70**, 96 [1937].

<sup>6)</sup> A. Butenandt, U. Wesphal u. H. Cobler, B. **67**, 1611, 2085 [1934]; E. Fernholz, B. **67**, 2027 [1934].

<sup>7)</sup> G. Fleischer, Dissertat. Danzig 1936.

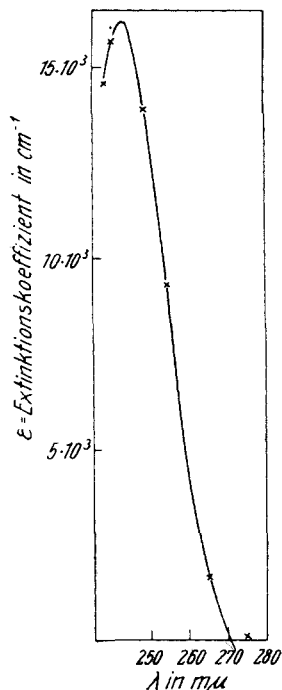
unbekannten, physiologisch interessanten 17-*iso*-Progesteron (IX) zu dehydrieren, dessen Darstellung früher vergeblich versucht worden ist<sup>7)</sup>.

Über die von uns durchgeführten Reaktionen unterrichtet die folgende Formelübersicht<sup>8)</sup>:



<sup>8)</sup> Durch die Schreibweise in der Anordnung der Substituenten am  $\text{C}_{17}$  in den Formeln V—X soll keine Aussage über ihre absolute Konfiguration getroffen, sondern nur der Unterschied zwischen der normalen und 17-*iso*-meren Reihe angedeutet werden.

Das aus Äthyl-androstendiol durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin darstellbare 17-Äthyl-androstendiol-(3.17)-monoacetat-(3) (III) spaltet beim Kochen mit Phosphoroxychlorid und Pyridin Wasser ab und geht in das Acetat IV mit semicyclischer Doppelbindung über, aus dem durch Umsetzung mit Osmiumtetroxyd zwei — über ihre Diacetate trennbare — stereoisomere  $\Delta^5$ -Pregmentriole-(3.17.20) (V) darstellbar sind<sup>9)</sup>. Die Konstitution dieser Triole wurde durch den Befund gesichert, daß sie unter der Einwirkung von Bleitetraacetat zu Dehydro-androsteron (I) abgebaut werden. Ihre Diacetate (VI) spalten bei der Destillation mit Zinkstaub nach einer von K. H. Slotta<sup>10)</sup> mit Erfolg angewendeten Methode 1 Mol. Eisessig ab und gehen in dasselbe 17-*iso*-Pregnenolonacetat (VII) vom Schmp. 169—171° ( $\alpha_D$ : —126°) über, das sich zum freien 17-*iso*-Pregnenolon (VIII) vom Schmp. 172—173° ( $\alpha_D$ : —136°) verseifen läßt. Das so gewonnene 17-*iso*-Pregnenolon und sein Acetat stimmen in allen ihren Eigenschaften mit den Stoffen überein, die von Butenandt und Fleischer<sup>5)</sup> bei der Alkalibehandlung des Pregnenolons gewonnen wurden.



Absorptionsspektrum des 17-*iso*-Progesterons (IX)

$$\epsilon = \frac{M}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J} \text{ cm}^{-1} \text{ in Alkohol}$$

M = Mol.-Gew., c = Konzentration in g/l, d = Schichtdicke in cm

(aufgenommen von H. Dannenberg).

Oxydiert man 17-*iso*-Pregnenolon (VIII) mit Chromsäure in Eisessig unter intermediärem Schutz der Doppelbindung durch Addition von Brom, so geht es unter Umlagerung am C<sub>17</sub> in das Schwangerschaftshormon Progesteron (X) über<sup>7)</sup>. Dehydriert man aber das 17-*iso*-Pregnenolon mit Aluminiumisopropylat und Cyclohexanon in Toluollösung, so unterbleibt diese Isomerisierung am C<sub>17</sub> und man erhält das 17-*iso*-Progesteron (IX), das in langen Nadeln vom Schmp. 145° krystallisiert und dessen spezifische Drehung  $[\alpha]_D$  praktisch gleich 0 ist. Erwartungsgemäß zeigt es ein Maximum der Ultraviolettabsorption bei 243 mμ (s. Abbild.), und seine Konstitution wird durch den Befund gesichert, daß es sich durch Behandlung mit Säuren in das normale Progesteron (X) umlagern läßt.

Die physiologische Auswertung des 17-*iso*-Progesterons, die von Herrn Dr. Hohlweg im Hauptlaboratorium der Schering A.-G. durchgeführt wurde, hat ergeben, daß es im Gegensatz zum Progesteron mit

<sup>9)</sup> Nach der unveröffentlichten Beobachtung von U. Westphal n. Y. L. Wang an unserem Institut wird die  $\Delta^5$ -ständige Doppelbindung nur bei freier Hydroxylgruppe an C<sub>3</sub> von OsO<sub>4</sub> angegriffen; Acetylierung der Hydroxylgruppe an C<sub>3</sub> schützt die  $\beta$ , $\gamma$ -ständige Doppelbindung auch im vorliegenden Fall vor dem Angriff der Osmiumsäure, so daß nur die semicyclische Doppelbindung in Reaktion tritt. Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt eine nachträgliche Verseifung zum freien  $\Delta^5$ -Pregmentriol.

<sup>10)</sup> K. H. Slotta u. K. Neisser, B. 71, 2345 [1938].

0.6 und 0.9 mg die proliferierte Uterusschleimhaut des infantilen Kaninchens noch nicht zur deciduellen Umwandlung bringt.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Darstellung des 17-*iso*-Pregnenolons (VIII) aus 17-Äthyl-androstendiol (II) bringt einen neuen Beweis für die Richtigkeit der dieser Verbindung früher<sup>5)</sup> zuerteilten Konstitution. Diese Tatsache hat im Verein mit der Bereitung des 17-*iso*-Progesterons (IX) besonderes Interesse im Hinblick auf eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von K. Miescher und H. Kägi<sup>11)</sup>. Diese Autoren haben durch Umsetzung von Dehydro-androsteron mit  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dichlor-propionsäure-ester in einer über mehrere Stufen verlaufenden Reaktionsfolge neben Progesteron ein „Neoprogesteron“ genanntes Isomeres des Corpus-luteum-Hormons dargestellt, das sie als 17-Epimeres des Progesterons ansprechen möchten. Unsere Untersuchung zeigt, daß dem „Neoprogesteron“ eine andere Konstitution zukommen muß, und daß der von Miescher und Kägi<sup>11)</sup> angedeutete Zweifel an der Richtigkeit der Konstitution des von Butenandt und Meischer<sup>6)</sup> beschriebenen 17-*iso*-Pregnenolons nicht zu recht besteht. Wahrscheinlich findet bei der Darstellung des „Neoprogesterons“ eine intramolekulare Umlagerung statt<sup>12)</sup>.

Die folgende Übersicht stellt einen Vergleich dar zwischen den bisher bekannten 3 isomeren Progesteronen und ihren Vorstufen:

	norm.	17-iso-	Neo-
Pregnenolon . . . . .	Schmp. 190°	Schmp. 173°	Schmp. 224°
[ $\Delta^5$ , OH (3), CO (20)]	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> : +28°	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> : —140°	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> : 124°
Progesteron . . . . .	Schmp. 128°	Schmp. 145°	Schmp. 218°
[ $\Delta^4$ , CO (3.20)]	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> : +193°	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> : 0°	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> : +48°

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering A.-G., Berlin, danken wir für ihre Unterstützungen.

### Beschreibung der Versuche<sup>13)</sup>.

17-Äthyl-androstendiol-(3.17)-monoacetat-(3) (III).

7 g Äthyl-androstendiol<sup>14)</sup> wurden in einer Mischung von 30 ccm Pyridin und 30 ccm Essigsäure-anhydrid 21 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach dem Eingießen in Wasser wurde das ausgefallene Monoacetat-(3) abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mehrfach aus verd. Aceton umgelöst: Nadeln vom Schmp. 167—168°, Ausb. 6.6 g.

4.507 mg Sbst.: 12.670 mg CO<sub>2</sub>, 4.010 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.62, H 10.06. Gef. C 76.54, H 9.95.

Wasserabspaltung aus dem 17-Äthyl-androstendiol-(3.17)-monoacetat-(3).

6.94 g Monoacetat wurden in einer Mischung von 30 ccm Pyridin und 3 ccm Phosphoroxchlorid  $\frac{3}{4}$  Stdn. zum Sieden erwärmt und danach in eine Mischung aus Eis und 120 ccm konz. Salzsäure gegossen. Die in Äther löslichen Anteile der Reaktion wurden aus wäßrigem Aceton um-

<sup>11)</sup> Helv. chim. Acta **22**, 184 [1939].

<sup>12)</sup> Vergl. Ruzicka u. H. F. Meldahl, Helv. chim. Acta **22**, 421 [1939].

<sup>13)</sup> Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

krystallisiert und lieferten das Wasserabspaltungsprodukt (IV) des 17-Äthyl-androsten-diol-(3.17)-monoacetats-(3) in Nadeln vom Schmp. 140°. Ausb. 4.7 g.

4.956 mg Sbst.: 14.635 mg CO<sub>2</sub>, 4.460 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.65, H 10.01. Gef. C 80.58, H 10.07.

#### Δ<sup>5</sup>-Pregnen-triol-(3.17.20) (V).

4.3 g des vorstehend beschriebenen Wasserabspaltungsproduktes (IV) wurden in 80 ccm absol. Äther gelöst und mit einer Lösung von 3.5 g Osmiumtetroxyd in 20 ccm Äther versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich sehr rasch dunkelbraun. Sie wurde 3 Tage bei 20° aufbewahrt. Danach wurde der Äther im Vak. abdestilliert, der Rückstand in 150 ccm Alkohol gelöst und zur Spaltung des Osmiumsäure-esters mit einer Lösung von 22 g Natriumsulfit in 100 ccm Wasser 1½ Stdn. gekocht. Abgeschiedenes Osmium und Natriumsulfat wurden abfiltriert und mehrmals mit Alkohol ausgezogen; die vereinigten Filtrate wurden in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und getrocknet; es wurden so 4 g Rohprodukt vom Schmp. 200—220° erhalten. Wie die nachfolgend beschriebene Acetylierung zeigt, handelt es sich um eine Mischung zweier stereoisomerer Triole (die Acetatgruppe in 3-Stellung wird durch das Natriumsulfit verseift). Die Trennung der Triole erfolgt am besten über ihre Acetate; durch häufiges Umkrystallisieren wurde nur eines der beiden isomeren Δ<sup>5</sup>-Pregnen-triole-(3.17.20) vom Schmp. 227° rein erhalten, das aus Chloroform lange Nadeln, aus Essigester Prismen und aus Alkohol dünne Blättchen bildete.  $[\alpha]_D^{20}$ : —75° (in Alkohol).

3.895 mg Sbst.: 10.790 mg CO<sub>2</sub>, 3.570 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.40, H 10.25. Gef. C 75.60, H 10.26.

#### Acetylierung des Δ<sup>5</sup>-Pregnen-triole-(3.17.20).

Das oben beschriebene Rohprodukt (4 g) des Triols (V) (Schmp. 200° bis 220°) wurde in einer Mischung von 15 ccm Pyridin und 15 ccm Essigsäure-anhydrid eine Nacht bei 20° aufbewahrt. Der nach dem Eingießen in Wasser ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert. Aus wäßrigem Aceton krystallisierten zunächst kleine Nadeln vom Schmp. 180° (1.1 g). Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol stieg der Schmp. auf 182°. Es handelt sich um ein Δ<sup>5</sup>-Pregnen-triol-(3.17.20)-diacetat-(3.20) (VI) mit der optischen Drehung  $[\alpha]_D^{20}$ : —74° (in Alkohol).

5.210 mg Sbst.: 13.695 mg CO<sub>2</sub>, 4.170 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.78, H 9.16. Gef. C 71.73, H 8.96.

Aus der Mutterlauge krystallisierten lange Nadeln vom Schmp. 148° (2.2 g). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol stieg der Schmp. auf 152—153°. Es handelt sich um ein stereoisomeres Δ<sup>5</sup>-Pregnen-triol-(3.17.20)-diacetat-(3.20) mit der optischen Drehung  $[\alpha]_D^{20}$ : —36° (in Alkohol).

4.019 mg Sbst.: 10.520 mg CO<sub>2</sub>, 3.320 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.78, H 9.16. Gef. C 71.43, H 8.24.

Aus den vereinigten Mutterlaugen wurden noch 0.6 g Gemisch der beiden isomeren Diacetate erhalten.

Verseifung der isomeren Pregnentriol-diacetate (VI).

a) 70 mg Diacetat VI vom Schmp. 182° wurden in 10 ccm Methanol gelöst und nach Zusatz von 100 mg Kaliumbicarbonat<sup>14)</sup> in 2 ccm Wasser 45 Min. gekocht. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, zunächst aus Aceton und dann aus Essigester umgelöst; es ergab ein Pregnentriol (V) vom Schmp. 241° (unter Braunfärbung), das in kleinen Nadeln krystallisierte.  $[\alpha]_D^{20}$ : -102° (in Alkohol).

4.228 mg Sbst.: 11.660 mg CO<sub>2</sub>, 3.890 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.40, H 10.25. Gef. C 75.26, H 10.30.

b) 66 mg Diacetat VI vom Schmp. 152° wurden wie unter a) angegeben verseift und aufgearbeitet. Aus Essigester krystallisierte ein stereoisomeres Pregnentriol (V) in Prismen vom Schmp. 227° und der optischen Drehung  $[\alpha]_D^{20}$ : -75°, das sich als identisch erwies mit dem S. 1116 bereits beschriebenen Pregnentriol von gleichem Schmp. und gleicher Drehung.

Spaltung des  $\Delta^5$ -Pregnen-triols-(3.17.20) zum Dehydro-androsteron.

50 mg  $\Delta^5$ -Pregnen-triol-(3.17.20) (Schmp. 227°) wurden in 3 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 60 mg Bleitetraacetat in 3 ccm Eisessig versetzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei 20° wurde die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nach dem Waschen mit Lauge und Wasser getrocknet und im Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde aus verd. Methanol krystallisiert und zeigte einen Schmp. um 140°. Die Mischung mit Dehydroandrosteron vom Schmp. 138–142° gab keine Depression.

Ganz entsprechend verhält sich das isomere  $\Delta^5$ -Pregnen-triol-(3.17.20) vom Schmp. 241°.

Abspaltung von Essigsäure aus dem  $\Delta^5$ -Pregnen-triol-(3.17.20)-diacetat-(3.20) mit Zinkstaub.

Portionen von je 200 mg Diacetat (VI) wurden im Achatmörser mit je 2 g Zinkstaub innig verrieben und bei etwa 0.01 mm auf 120° erwärmt. Es sublimierten farblose Nadeln, die mit Chloroform aus dem Retortenhals herausgelöst wurden, wobei eine geringe Menge eines schwerlöslichen Nebenproduktes zurückblieb. Die Chloroformlösungen mehrerer Ansätze wurden vereinigt und der nach dem Abdampfen des Chloroforms verbliebene Rückstand in sehr wenig Aceton gelöst. Durch Zugabe von Äther wurde aus der Acetonlösung ein in Äther unlösliches Nebenprodukt gefällt, das abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde zur Trockne destilliert. Der Rückstand ergab nach Umlösen aus wäßrigem Aceton Blättchen vom Schmp. 158–166°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde reines 17-iso-Pregnenol-(3)-on-(20)-acetat vom Schmp. 169–171° erhalten, das mit dem nach Butenandt und Fleischer<sup>5)</sup> hergestellten Produkt keine Depression ergab. Die optische Drehung stimmt mit dem von Butenandt und Fleischer für das 17-iso-Pregnenolon-acetat angegebenen Wert von  $[\alpha]_D$ : -126° (in Alkohol) überein. Ausb. 110 mg aus 200 mg Diacetat.

4.997 mg Sbst.: 14.135 mg CO<sub>2</sub>, 4.290 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.05, H 9.56. Gef. C 77.20, H 9.61.

<sup>14)</sup> vergl. J. Reichstein u. I. von Euw, Helv. chim. Acta **21**, 1181 [1938].

Man kann zur Abspaltung von Essigsäure beide Isomeren oder auch ihre Mischung verwenden und erhält in jedem Fall das gleiche Reaktionsprodukt.

Verseifung des 17-*iso*-Pregnenol-(3)-on-(20)-acetates zum 17-*iso*-Pregnenol-(3)-on-(20).

350 mg 17-*iso*-Pregnenolon-acetat wurden in 20 ccm Methanol gelöst und nach Zugabe von 200 mg Kaliumbicarbonat in 4 ccm Wasser 45 Min. gekocht<sup>14)</sup>. Die Reaktionslösung wurde darauf langsam in Wasser eingegossen und das ausgeflockte Verseifungsprodukt abfiltriert. Aus wäßr. Alkohol krystallisierten 235 mg Blättchen vom Schmp. 160—165°, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol auf 170—172° stieg. Die Mischprobe mit 17-*iso*-Pregnenol-(3)-on-(20) nach Butenandt und Fleischer<sup>5)</sup> zeigte keine Depression, auch die optische Drehung in Alkohol ( $[\alpha]_D$ : —136°) stimmte mit dem für 17-*iso*-Pregnenolon angegebenen Wert ( $[\alpha]_D$ : —140.5°) überein.

4.779 mg Subst.: 13.970 mg CO<sub>2</sub>, 4.310 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.70, H 10.19. Gef. C 79.77, H 10.09.

Oxydation des 17-*iso*-Pregnenolons zum 17-*iso*-Progesteron.

100 mg 17-*iso*-Pregnenolon wurden in 2 ccm Cyclohexanon gelöst und mit 150 mg Aluminiumisopropylat in 10 ccm Toluol 1 Stde. gekocht. Die Reaktionslösung wurde in Wasser gegossen, das nach einiger Zeit ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd abfiltriert und mit Aceton ausgewaschen; das Filtrat wurde im Vak. bei 50° zur Trockne destilliert. Der Rückstand lieferte aus wäßr. Aceton ein zunächst mit Öl durchsetztes Krystallisat, das durch nochmaliges Umlösen aus wäßr. Aceton 40 mg langer Nadeln vom Schmp. 135—140° ergab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol wurde das 17-*iso*-Progesteron in langen Nadeln vom Schmp. 145° erhalten, die ab 142° sintern. Das Ultraviolettabsorptionsspektrum zeigt ein Maximum bei 243 mμ; ε = 16 300 (siehe Abbild.).  $[\alpha]_D^{20}$ : 0° (in Alkohol).

4.392 mg Subst.: 12.920 mg CO<sub>2</sub>, 3.740 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.21, H 9.61. Gef. C 80.27, H 9.53.

Umlagerung von 17-*iso*-Progesteron in Progesteron.

8 mg 17-*iso*-Progesteron wurden in einer Mischung von 3 ccm Alkohol und 0.3 ccm konz. Salzsäure (1-n. Lsg.) 15 Min. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der nach dem Eindampfen der ätherischen Lösung hinterbliebene Rückstand wurde aus verd. Methanol umgelöst und ergab 3 mg Progesteron in den charakteristischen Prismen der α-Form vom Schmp. 127—128°.  $[\alpha]_D$ : +187° (in Alkohol). Misch-Schmp. ergab keine Depression.