

Einige Reaktionen von Hydroxycarbonsäure-dimethylamiden

Uwe Klein und Wolfgang Sucrow*

Fachbereich Naturwissenschaften II der Gesamthochschule Paderborn,
Pohlweg 55, D-4790 Paderborn

Eingegangen am 3. Juni 1976

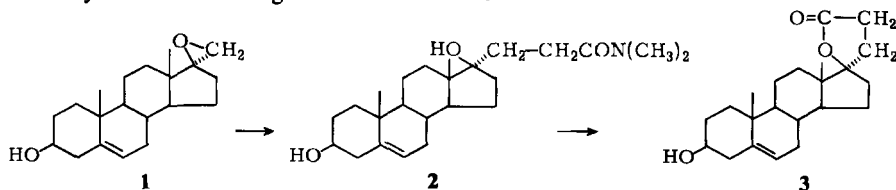
4-Hydroxycarbonsäure-dimethylamide (2, 7) lassen sich durch Behandlung mit saurem Ionenaustauscher in Aceton oder durch Thermolyse in die entsprechenden γ -Butyrolactone (3, 8) überführen. 3-Hydroxycarbonsäure-dimethylamide (10, 12, 14, 16b, 18) bilden hingegen beim Erwärmen die entsprechenden Carbonylverbindungen (9, 11, 13, 15b, 17) zurück.

Some Reactions of Hydroxy-*N,N*-dimethylcarboxamides

3-Hydroxy-*N,N*-dimethyl-1-carboxamides (2, 7) are converted into the corresponding γ -butyrolactones (3, 8) by treatment with an acidic ion-exchange resin in acetone or by thermolysis. 2-Hydroxy-*N,N*-dimethyl-1-carboxamides (10, 12, 14, 16b, 18) on the contrary form the corresponding carbonyl compounds (9, 11, 13, 15b, 17).

Die Bildung einiger γ -Butyrolactone aus 4-Hydroxycarbonsäure-dimethylamiden durch Behandlung mit saurem Ionenaustauscher wurde bereits von uns untersucht^{1, 2)} und soll hier durch weitere Beispiele aus dem Steroidgebiet ergänzt und einer anderen Methode, der Thermolyse, gegenübergestellt werden.

Das Steroidepoxid 1 läßt sich mit dem α -Carbanion des Essigsäure-dimethylamids³⁾ zum 4-Hydroxycarbonsäure-dimethylamid 2 öffnen, welches sowohl durch Behandlung mit saurem Ionenaustauscher, als auch durch kurzes Erhitzen auf 250 °C das Lacton 3 bildet. Obwohl die Ionenaustauscherbehandlung sicherlich schonender ist, läßt sich durch Thermolyse annähernd die gleiche Ausbeute erzielen.

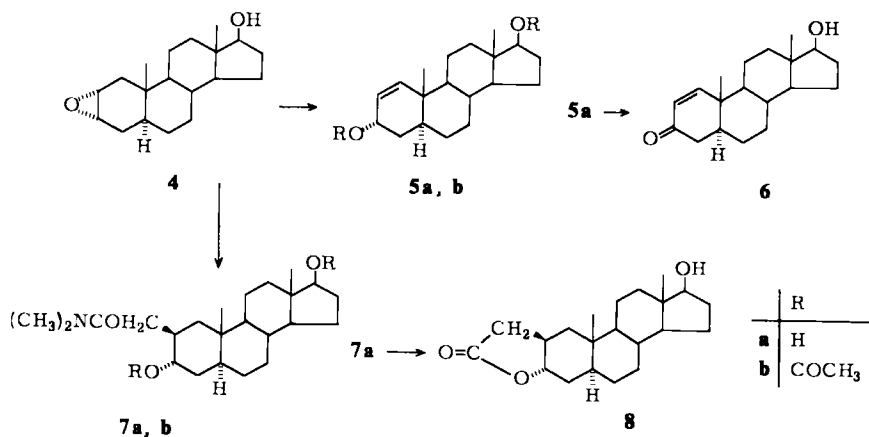


Das Epoxid 4 liefert bei der nucleophilen Öffnung neben der erwarteten Verbindung 7a, die als Acetat 7b isoliert wurde, auch die Eliminierungsprodukte 5a und b. Das Amid 7a läßt sich thermisch in das Lacton 8 überführen, in dem der Ring A Wannenkongformation haben muß. Zum Strukturbeweis oxidierte man 5a mit Mangandioxid zu der bekannten Verbindung 6.

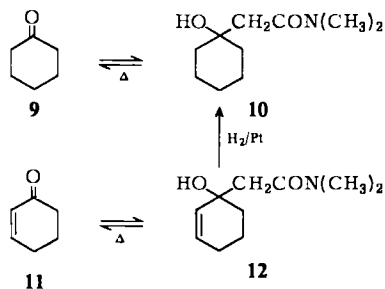
¹⁾ W. Sucrow und U. Klein, Chem. Ber. 108, 48 (1975).

²⁾ W. Sucrow und U. Klein, Chem. Ber. 108, 3518 (1975).

³⁾ P. L. Creger, J. Org. Chem. 37, 1907 (1972).

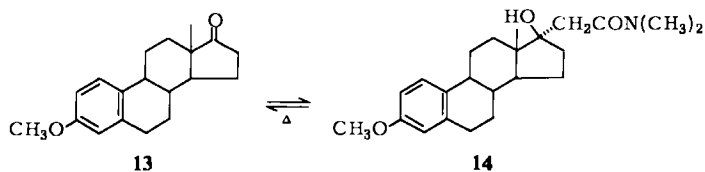


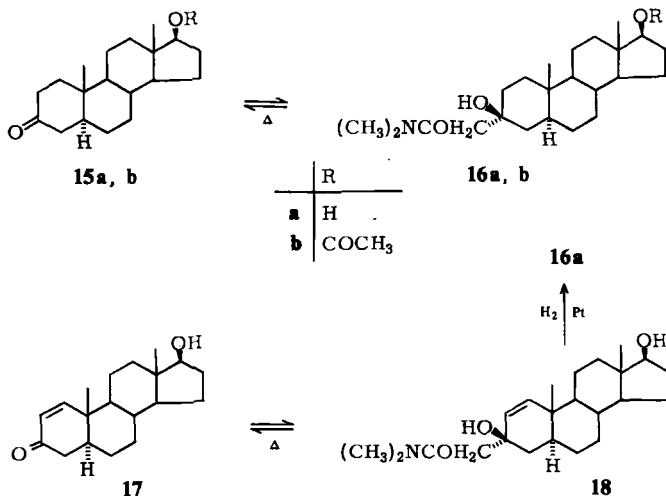
Vergleichend zu den 4-Hydroxycarbonsäure-dimethylamiden interessierte uns das Verhalten entsprechender 3-Hydroxycarbonsäure-dimethylamide. Hierzu setzte man die entsprechenden Carbonylverbindungen mit dem α -Carbanion des Essigsäure-dimethylamids in bekannter Weise um. Nach der Herstellung der Modellsubstanzen 10 und 12 brachte man noch drei Steroidketone (13, 15a und 17) zur Reaktion.



Das Erhitzen der so erhaltenen Steroid-3-hydroxycarbonsäure-dimethylamide 14, 16b und 18 lieferte überraschenderweise die Ausgangsketone zurück. Die Verbindungen 10 und 12 müssen in einem zugeschmolzenen Röhrchen erwärmt werden, da sie sich in einem offenen Gefäß durch Verdampfung der Thermolyse entziehen. Im zugeschmolzenen Rohr erhält man auch hier die Ausgangsketone zurück.

Bei der Thermolyse (13 aus 14, 15b aus 16b und 17 aus 18) konnte auch die Bildung von Essigsäure-dimethylamid als Spaltprodukt durch IR- und NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Im Massenspektrum dieser Amide tritt der Peak $M - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ auf.





In gewissen Fällen kann die Umwandlung in 3-Hydroxycarbonsäure-dimethylamide als Schutz der Carbonylgruppe in Betracht kommen. Während die Verbindungen thermisch zu den Ketonen zurückspalten, sind sie gegen milde Säuren und Basen auch in der Siedehitze stabil.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Schering AG*, Berlin, für die großzügige Unterstützung durch Sachmittel. — Die Elementaranalysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung der Technischen Universität Berlin unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders angegeben, wurden die IR-Spektren mit dem Beckman IR 9 in KBr, die NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian HA 100 oder A 60 und die optischen Drehungen mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter 141 in Chloroform gemessen. — Schmelzpunkte: Leitz-Heiztischmikroskop. — Dünnschichtchromatographie: Kieselgel G nach E. Stahl bzw. Fertigplatten der Fa. Merck. — Alle flüssigen Substanzen wurden bis zur Einheitlichkeit im Gaschromatogramm (GC) durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Zur GC dienen die Perkin-Elmer-Geräte F 7, F 20 oder F 21. — Massenspektren: MAT 711 der Fa. Varian MAT. — Säulenchromatographie: Kieselgel der Korngröße 0.15–0.30 mesh.

Allgemeine Vorschrift zur Erzeugung des α -Carbanions von N,N-Dimethylacetamid und anschließende Reaktion mit Oxiranen bzw. Ketonen (Vorschrift A): Zur Lösung von 10.1 g Diisopropylamin (0.1 mol) in 50 ml absol. THF tropfte man bei 0°C 45 ml 20proz. Butyllithiumlösung (0.1 mol) in Hexan und nach 10 min 4.35 g N,N-Dimethylacetamid (0.05 mol) in 30 ml THF. Man rührte 10 min bei Raumtemp. setzte, wenn nicht anders angegeben, 0.01 mol Oxiran bzw. Keton in THF hinzu und kochte 3 h unter Stickstoff. Das THF zog man i. Vak. ab. Nach Zersetzen mit Eiswasser schüttelte man mit CH₂Cl₂ oder Essigester aus, trocknete über Natriumsulfat und dampfte i. Vak. ein. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch Kugelrohrdestillation, Kristallisation oder Chromatographie. Die oben angegebenen Mengen werden in den nachfolgenden Vorschriften mit 1 Äquivalent bezeichnet.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der γ -Butyrolactone aus 4-Hydroxycarbonsäure-dimethylamiden (Vorschrift B): 4-Hydroxycarbonsäure-dimethylamide wurden mit der 5fachen Menge

stark saurem Ionenaustauscher I der Fa. Merck (Iat I) in Aceton entweder 20 h bei Raumtemp. gerührt oder 2 h zum Sieden erwärmt. Man filtrierte, wusch den Austauscher mehrmals mit Aceton nach, dampfte die vereinigten Filtrate i. Vak. ein, nahm mit Methylenchlorid auf und trocknete über Natriumsulfat. Nach erneutem Filtrieren dampfte man abermals i. Vak. ein.

3-(3β,17β-Dihydroxyandrost-5-en-17α-yl)-N,N-dimethylpropionamid (2): Nach Vorschrift A setzte man 1.51 g (17S)-Spiro[androst-5-en-17,2'-oxiran]-3β-ol (1) in 30 ml THF mit 0.5 Äquivalenten Reagenz um. Zweimalige Kristallisation aus Aceton ergab 1.40 g (72%) **2**, Schmp. 242–243°C, $[\alpha]_D^{25} = -87.2^\circ$ ($c = 1.00$) (Lit.³⁾ Schmp. 217–220°C, $[\alpha]_D = -96.3^\circ$. – IR: 3410, 1630, 1595 cm^{-1} . – NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton/ $[\text{D}_4]$ CH₃OH 3:1): CH₃-18 s δ = 0.92; CH₃-19 s 1.06; N(CH₃)₂ s 2.95, s 3.09; 6-H m 5.32 ppm. – MS: $m/e = 389$ (M⁺), 371, 344.

(17R)-3β-Hydroxyspiro[androst-5-en-17,2'-tetrahydrofuran]-5'-on (3): Man erhitzte 1.0 g **2** 5 min unter Stickstoff auf 250°C, chromatographierte an 100 g Kieselgel und erhielt mit Petrol-ether/10% Essigester nach Kristallisation aus Diisopropylether 0.74 g (84%) **3** (nach Vorschrift B erhielt man 86%), Schmp. 196–197°C, $[\alpha]_D^{25} = -95.6^\circ$ ($c = 1.00$) (Lit.³⁾ 191–194°C, $[\alpha]_D^{25} = -98^\circ$. – IR: 3520, 1760, 1630 cm^{-1} . – NMR: CH₃-18 s δ = 0.98; CH₃-19 s 1.06; 3-H m um 3.55; 6-H m um 5.36 ppm. – MS: $m/e = 344$ (M⁺), 326.

3α,17β-Diacetoxy-5α-androst-1-en (5b): Man setzte 2.32 g **4** in 30 ml THF mit 0.8 Äquivv. Reagenz nach Vorschrift A um. Nach Chromatographie mit Petrol-ether/10% Essigester an 500 g Kieselgel und Kristallisation aus Diisopropylether Ausb. 0.65 g (22%), Schmp. 131–132°C, $[\alpha]_D^{25} = -74.4^\circ$ ($c = 1.00$). – IR (CCl₄): 3015, 1735, 1250 cm^{-1} . – NMR: CH₃-18, -19 s δ = 0.82; CH₃CO s 2.02; 17α-H t 4.60 ($J = 8$ Hz); 3β-H t 5.15 ($J = 4$ Hz); 2-H dd 5.59 ($J = 10$ und 4 Hz); 1-H d 6.17 ppm ($J = 10$ Hz). – MS: $m/e = 374$ (M⁺), 332, 314.

C₂₃H₃₄O₄ (374.5) Ber. C 73.76 H 9.15 Gef. C 73.64 H 9.16

3α,17β-Dihydroxy-5α-androst-1-en (5a): Bei der Chromatographie von **5b** erhielt man mit Petrol-ether/Essigester (1:1) nach Kristallisation aus Aceton 0.45 g (19%) **5a**, Schmp. 217–219°C, $[\alpha]_D^{25} = -86.0^\circ$ ($c = 1.00$). – IR: 3400, 3010, 1645 cm^{-1} . – NMR: CH₃-18 s δ = 0.76; CH₃-19 s 0.82; 17α-H t 3.63 ($J = 8$ Hz); 3β-H t 4.08 ($J = 4$ Hz); 2-H dd 5.62 ($J = 4$ und 10 Hz); 1-H d 6.06 ppm ($J = 10$ Hz). – MS: $m/e = 290$ (M⁺), 272.

C₁₉H₃₀O₂ (290.5) Ber. C 78.57 H 10.41 Gef. C 78.56 H 10.41

2-(3α,17β-Dihydroxy-5α-androstan-2β-yl)-N,N-dimethylacetamid (7a): Bei der Chromatographie von **5a** und **b** erhielt man mit Essigester 0.49 g (16%) **7a**. Da es sich schwer reinigen ließ, acetylierte man es zu **7b**.

2-(3α,17β-Diacetoxy-5α-androstan-2β-yl)-N,N-dimethylacetamid (7b): Man ließ 0.49 g **7a**, 3 ml Acetanhydrid und 6 ml Pyridin 12 h bei Raumtemp. reagieren. Nach Aufarbeitung mit verd. Salzsäure und Ether, Chromatographie mit Essigester/20% Petrol-ether und Kristallisation aus Diisopropylether Ausb. 0.45 g (75%), Schmp. 165–166°C, $[\alpha]_D^{25} = 36^\circ$ ($c = 1.00$). – IR: 1735, 1645, 1250 cm^{-1} . – NMR: CH₃-18 s δ = 0.78; CH₃-19 s 0.90; CH₃CO s 2.03, s 2.04; CH₂CO s 2.40; N(CH₃)₂ s 2.95, s 3.00; 17α-H t 4.56; 3β-H m 4.8 ppm. – MS: $m/e = 461$ (M⁺), 401.

C₂₇H₄₃NO₅ (461.7) Ber. C 70.25 H 9.39 N 3.03 Gef. C 70.12 H 9.47 N 3.00

17β-Hydroxy-2',3',4',5'-tetrahydro-5α-androstano[2β,3α-b]furan-2'-on (8): Man verseifte 0.40 g **7b** in 50 ml Methanol mit 0.40 g Kaliumcarbonat in 5 ml Wasser durch 1 stdg. Kochen unter Stickstoff. Nach Aufarbeitung erhitzte man das Rohprodukt **7a** 5 min auf 250°C (ebenfalls unter N₂). Anschließend Chromatographie an 60 g Kieselgel ergab mit Petrol-ether/40% Essigester 0.15 g (52%) **8**, Schmp. 187–188°C. – IR: 3480, 1775 cm^{-1} . – MS: $m/e = 332$ (M⁺), 317, 314, 299, 293, 288, 279, 275, 273.

C₂₁H₃₂O₃ (332.5) Ber. C 75.86 H 9.70 Gef. C 75.79 H 9.79

17 β -Hydroxy-5 α -androster-1-en-3-on (6): Man rührte 0.30 g **5a** in 30 ml Methylenchlorid 30 min mit 0.30 g Mangandioxid, filtrierte und engte das Filtrat i. Vak. ein. Nach Chromatographie an 100 g Kieselgel erhielt man mit Petrolether/Essigester (1:1) 0.25 g (84%) **6**, Schmp. 156–157°C, $[\alpha]_D^{25} = 53.6^\circ$ ($c = 1.00$) (Lit. ⁴⁾ Schmp. 150°C, $[\alpha]_D = 53.3^\circ$ in Ethanol). – IR: 3460, 1675 cm^{-1} . – NMR: CH_3 -18 s $\delta = 0.85$; CH_3 -19 s 1.04; 17 α -H t 3.63; 2-H d 5.86 ($J = 10$ Hz); 1-H d 7.12 ppm ($J = 10$ Hz). – MS: $m/e = 288$ (M^+).

2-(1-Hydroxycyclohexyl)-*N,N*-dimethylacetamid (10)

a) Nach Vorschrift A setzte man 2 Äquiv. Reagenz mit 4.9 g (0.05 mol) Cyclohexanon um und destillierte 4.0 g (43%) **10** (Lit. ^{5,6)} bei 150–160°C (Bad)/0.5 Torr in ein Kugelrohr. Aus Petrolether erhielt man Kristalle vom Schmp. 42–43°C. – IR (CCl_4): 3420, 1620 cm^{-1} . – NMR: m $\delta = 1.3$ –1.8; CH_2CO s 2.42; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.97, s 3.04; OH s 5.15 ppm (breit). – MS: $m/e = 185$ (M^+), 167, 142, 129.

b) Man schüttelte eine Lösung von 0.30 g **12** in 8 ml Ethanol 40 min mit 0.10 g Platinoxid unter Wasserstoff, filtrierte, destillierte den Rückstand des Filtrats bei 150–160°C (Bad)/0.5 Torr in ein Kugelrohr und erhielt nach Kristallisation aus Petrolether 0.24 g (79%) **10**, Schmp. 42–43°C, IR- und NMR-identisch mit **10** aus Cyclohexanon.

Thermolyse von **10**: Man erhitzte 200 mg **10** 5 min in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 250°C. Aus dem Reaktionsgemisch wurde Cyclohexanon als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen, Schmp. 163°C (Lit. ⁷⁾ Schmp. 162°C), IR- und NMR-Vergleich. Das abgespaltene *N,N*-Dimethylacetamid wurde durch die IR- und NMR-Spektren nachgewiesen.

2-(1-Hydroxy-2-cyclohexen-1-yl)-*N,N*-dimethylacetamid (12): Man setzte 4.8 g 2-Cyclohexen-1-on mit 2 Äquiv. Reagenz nach A um. Chromatographie an 300 g Kieselgel mit Petrolether/10% Essigester und Kugelrohrdestillation bei 150–160°C (Bad)/0.5 Torr ergab 3.3 g (36%) **12** (Lit. ⁶⁾ Sdp. 140–144°C/0.18 Torr). – IR (CCl_4): 3440, 1630, cm^{-1} . – NMR: m $\delta = 1.5$ –2.1; CH_2CO s 2.42; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.97, s 3.04; OH s 5.20 (breit); olef. H „s“ 5.70 ppm. – MS: $m/e = 183$ (M^+), 165.

Thermolyse von **12**: Es wurde verfahren wie bei der Thermolyse von **10**. 2-Cyclohexen-1-on sowie *N,N*-Dimethylacetamid wurden spektroskopisch nachgewiesen.

2-(17 β -Hydroxy-3-methoxy-1,3,5(10)-östratrien-17 α -yl)-*N,N*-dimethylacetamid (14): 3.40 g Östron-methylether (**13**) in 50 ml THF setzte man mit 1.2 Äquiv. Reagenz nach Vorschrift A um. Die Chromatographie an 500 g Kieselgel ergab mit Petrolether/20% Essigester 0.26 g (7.6%) Ausgangsmaterial und mit Petrolether/60% Essigester nach Kristallisation aus Aceton 3.1 g (70%) **14**, Schmp. 118–119°C, $[\alpha]_D^{25} = +22.0^\circ$ ($c = 1.00$). – IR: 3350, 1610, 1500 cm^{-1} . – NMR: CH_3 -18 s $\delta = 0.96$; CH_2CO s 2.52; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.98, s 3.06; OCH_3 s 3.76 ppm. – MS: $m/e = 371$ (M^+), 353, 284, 87.

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ (371.5) Ber. C 74.36 H 8.95 N 3.77 Gef. C 74.29 H 8.91 N 3.81

Thermolyse von **14**: Man erhitzte 1.5 g **14** 5 min unter Stickstoff auf 250°C. Chromatographie an 300 g Kieselgel mit Petrolether/15% Essigester ergab nach Kristallisation aus Diisopropylether 1.0 g (87%) **13**, Schmp. 173–174°C, $[\alpha]_D^{25} = +179^\circ$ ($c = 1.00$). – IR: 1730, 1600, 1495, 1235 cm^{-1} . – NMR: CH_3 -18 s $\delta = 0.89$; OCH_3 s 3.77 ppm. – MS: $m/e = 284$ (M^+), 269, 256, 227, 199. Alle Daten in Übereinstimmung mit Vergleichssubstanz. Aus dem Reaktionsgefäß konnte spektroskopisch wie oben *N,N*-Dimethylacetamid nachgewiesen werden.

⁴⁾ A. Butenandt und H. Dannenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 73, 206 (1940).

⁵⁾ T. Cuvigny, P. Hullot und M. Larchevêque, C. R. Acad. Sci. 279, 569 (1974).

⁶⁾ D. N. Crouse und D. Seebach, Chem. Ber. 101, 3113 (1968).

⁷⁾ Organikum, 6. Auflage, S. 605, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.

2-(17β-Acetoxy-3β-hydroxy-5α-androstan-3α-yl)-N,N-dimethylacetamid (16b)

a) Man setzte 3.48 g **15a** in 50 ml THF mit 1.2 Äquiv. Reagenz nach Vorschrift A um und erhielt nach Chromatographie an 70 g Kieselgel mit Essigester/10% Petrolether und Kristallisation aus Aceton 1.5 g (30%) **16b**, Schmp. 209–210°C, $[\alpha]_D^{22} = +1.8^\circ$ ($c = 1.00$). – IR: 3430, 1730, 1620, 1400, 1245, 1140, 1030 cm^{-1} . – NMR: CH_3 -18 s $\delta = 0.76$; CH_3 -19 s 0.78; CH_3CO s 2.02; CH_2CO s 2.36; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.97, s 3.01, 17 α -H dd 4.61 ppm ($J = 4$ Hz). – MS: $m/e = 419$ (M^+), 401 ($\text{M} - \text{H}_2\text{O}$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_4$ (419.6) Ber. C 71.56 H 9.85 N 3.34 Gef. C 71.51 H 9.75 N 3.25

Bei der Chromatographie wurden zusätzlich **15b** und **16a** erhalten (siehe unten).

b) Man ließ 0.10 g **16a**, 0.2 ml Acetanhydrid und 0.4 ml Pyridin 12 h bei Raumtemp. stehen, arbeitete mit Ether, verd. Salzsäure und Wasser auf und erhielt nach Umkristallisation aus Diisopropylether 0.09 g (81%) **16b**, Schmp., $[\alpha]_D$, IR- und NMR-Spektren wie bei a).

17β-Acetoxy-5α-androstan-3-on (15b)

a) Bei der Darstellung von **16a** und **b** erhielt man bei der Chromatographie mit Petrolether/20% Essigester und Kristallisation aus Diisopropylether 0.7 g (18%) **15b**, Schmp. 165–166°C, $[\alpha]_D^{22} = +24.0^\circ$ ($c = 1.00$) (Lit.⁸⁾ Schmp. 157°C, $[\alpha]_D = +32^\circ$. – IR: 1730, 1705, 1245 cm^{-1} . – NMR: CH_3 -18 s $\delta = 0.81$; CH_3 -19 s 1.01; CH_3CO s 2.04; 17 α -H t 4.62 ppm ($J = 8$ Hz).

b) Man erhitzte 0.5 g **16b** 5 min unter Stickstoff auf 250°C. Nach Chromatographie an 150 g Kieselgel erhielt man mit Petrolether/20% Essigester und Kristallisation aus Diisopropylether 0.35 g (88%) **15b**, Schmp. 164–165°C, $[\alpha]_D^{23} = +26.2^\circ$ ($c = 1.00$).

2-(3β,17β-Dihydroxy-5α-androstan-3α-yl)-N,N-dimethylacetamid (16a)

a) Bei der Darstellung von **16b** erhielt man nach Chromatographie mit Essigester und Kristallisation aus Aceton 1.3 g (29%) **16a**, Schmp. 224–225°C, $[\alpha]_D^{23} = +11.6^\circ$ ($c = 1.00$). – IR: 3450, 1620, 1400, 1150, 1060 cm^{-1} . – NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): CH_3 -18 s $\delta = 0.90$; CH_3 -19 s 0.98; CH_2CO s 2.97; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 3.41, s 3.43; 17 α -H t 3.95 ppm. – MS: $m/e = 377$ (M^+).

$\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{NO}_3$ (377.6) Ber. C 73.17 H 10.41 N 3.71 Gef. C 73.07 H 10.45 N 3.65

b) Man schüttelte eine Lösung von 0.30 g **18** in 30 ml Ethanol 40 min mit 0.10 g Platinoxid unter Wasserstoff, filtrierte, kristallisierte den Rückstand des Filtrats aus Aceton und erhielt 0.22 g (73%) **16a**, Schmp. 223–224°C, $[\alpha]_D^{23} = +11.3^\circ$ ($c = 1.00$). IR, NMR und MS wie bei a).

17β-Hydroxy-5α-androst-1-en-3-on (17): Man erwärmte 0.50 g **18** 5 min unter Stickstoff auf 250°C. Nach Kristallisation aus Diisopropylether Ausb. 0.34 g (88%), Schmp. 160–161°C, $[\alpha]_D^{23} = +55.0^\circ$ ($c = 1.00$) (Lit.⁴⁾ Schmp. 150°C, $[\alpha]_D = +53.3^\circ$ in Ethanol). – IR: 3450, 1670 cm^{-1} . – NMR: CH_3 -18 s $\delta = 0.79$; CH_3 -19 s 1.02; 17 α -H t 3.64 ($J = 8$ Hz); 2-H d 5.85 ($J = 10$ Hz); 1-H d 7.12 ppm ($J = 10$ Hz).

2-(3β,17β-Dihydroxy-5α-androst-1-en-3α-yl)-N,N-dimethylacetamid (18): Man setzte 2.30 g **17** in 50 ml THF mit 0.8 g Äquiv. Reagenz nach Vorschrift A um. Nach der Chromatographie an 500 g Kieselgel erhielt man mit Petrolether/40% Essigester und Kristallisation aus Diisopropylether 0.35 g (12%) Ausgangsmaterial, Schmp. 155–156°C. Mit Essigester und Kristallisation aus Aceton erhielt man 1.3 g (43%) **18**, Schmp. 249–250°C, $[\alpha]_D^{22} = +6.4^\circ$ ($c = 1.00$). – IR: 3390, 3015, 1600 cm^{-1} . – NMR: CH_3 -18 s $\delta = 0.75$; CH_3 -19 s 0.82; CH_2CO s 2.46; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 3.00, s 3.02; 17 α -H t 3.66; 2-H d 5.58 ($J = 10$ Hz); 1-H d 6.01 ppm ($J = 10$ Hz). – MS: $m/e = 375$ (M^+), 357, 341, 288 ($\text{M} - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$), 203.

$\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{NO}_3$ (375.6) Ber. C 73.56 H 9.93 N 3.73 Gef. C 73.48 H 9.97 N 3.80

⁸⁾ J. Fajkoš, Collect. Czech, Chem. Commun. **25**, 1078 (1960).