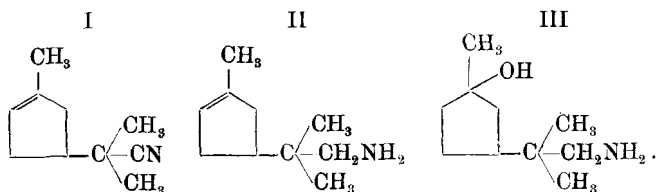


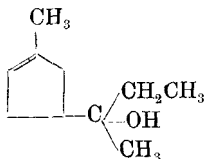
VI. Über Dihydrofencholenalkohol.

(Mitbearbeitet von Friedrich Pohle.)

Wenn man α -Fenchonitril (I) in alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, so entsteht *Fencholenamin* (II) neben dem durch Hydratation sich bildenden *Hydroxyfencholenamin* (III).¹⁾ Die Entstehung der Oxybase kann man übrigens, wie sich gezeigt hat, vollständig vermeiden, wenn man bei der Reduktion das Wasser völlig ausschließt, also mit gut entwässertem Alkohol arbeitet.



Wie auch früher schon mitgeteilt worden ist²⁾, erhält man bei Umsetzung der ungesättigten Base (II) mit salpetriger Säure (neben Kohlenwasserstoff) nicht den zu erwartenden primären ungesättigten Alkohol $C_{10}H_{17}OH$, sondern einen *tertiären*. Es findet also während der Reaktion die in ähnlichen Fällen auch sonst beobachtete Atomverschiebung statt. Für den tertiären Alkohol, der unter 12 mm bei $90-93^{\circ}$ siedet, wird man wohl die Formel



anzunehmen haben, obgleich ein Konstitutionsbeweis noch aussteht.

Wird dieser Alkohol unter Zusatz von reinem Aceton nach Paal reduziert, so wird langsam Wasserstoff aufgenommen und man erhält den *gesättigten Alkohol*, der

¹⁾ Diese Annalen **263**, 138 (1891); **269**, 369 (1891).

²⁾ Diese Annalen **269**, 375 (1891).

durch Behandlung mit 1 prozentiger Permanganatlösung von ungesättigten Anteilen befreit wird.

Der so gewonnene *Dihydrofencholenalkohol*, $C_{10}H_{19}OH$, siedete unter 17 mm Druck bei 95—96°, unter gewöhnlichem Druck bei 204—207° und zeigte:

$d_{19} = 0,898$, $n_D = 1,4571$.		
	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
M	47,55	47,32

Der Alkohol ist sehr leicht mit Wasserdampf flüchtig und im Gegensatz zu dem gelb gefärbten ungesättigten Alkohol farblos. Er besitzt einen angenehmen Geruch.

0,1615 g gaben 0,4553 CO_2 und 0,1851 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,91	76,89
H	12,83	12,83

Gegen Chromsäure verhält sich der Alkohol beständig, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 185—195° während 20 Minuten spaltet er Wasser ab und liefert einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$

Siedep. 165—167°, $d_{20} = 0,8035$, $n_D = 1,4479$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
M	45,63	45,97

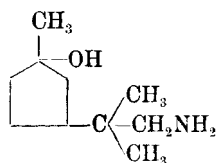
0,1295 g gaben 0,4125 CO_2 und 0,1542 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,87	86,87
H	13,13	13,32

Ein festes Nitrosochlorid wurde aus der Verbindung nicht erhalten.

Dioxyfencholan, $C_{10}H_{18}(OH)_2$.

Bei der Reduktion von α -Fenchonitril mit Natrium entsteht neben Fencholenamin auch *Fencholenaminhydrat*, $C_9H_{16}(OH)CH_2NH_2$, dem man die Strukturformel



zuerteilen darf (s. o.).

Der Siedepunkt der Oxybase wurde unter 15 mm bei 134°, unter 1—2 mm bei 112—113° gefunden. Sie bildet eine zähe Flüssigkeit, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Die Verbindung wurde in Eisessiglösung bei 0° mit Natriumnitrit vermischt und die Masse dann einige Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Es schied sich ein grüngelbliches Öl ab, das Fencholenalkohol enthielt und das mit Äther aufgenommen wurde. Nach Entfernung des Äthers wurde zur Zerstörung von Nitrit das Produkt mit Natronlauge digeriert und der vorhandene einwertige Alkohol durch Dampfdestillation entfernt. In der rückständigen Flüssigkeit war etwas Glykol enthalten, das durch Ausschloformieren gewonnen wurde. Eine etwas reichlichere Menge von diesem konnte aus der ursprünglichen Umsetzungsflüssigkeit nach Ausäthern des Fencholenalkohols durch mehrfaches Ausziehen mit Chloroform erhalten werden. Die geringe, nach Entfernung des Chloroforms hinterbleibende, braun gefärbte Masse erstarrte nach einiger Zeit. Nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin wurden Krystalle erhalten, die sich durch vorsichtige Sublimation vollkommen reinigen ließen und bei 103—104° schmelzende Nadelchen bildeten.

0,1203 g gaben 0,3079 CO₂ und 0,1280 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Gef.
C	69,76	69,80
H	11,64	11,91

Man hat es also mit einem Glykol, C₁₀H₁₈(OH)₂, zu tun.

VII. Ein Beitrag zum Verhalten der Cyclylmethylamine.

Daß die Cyclylmethylamine, (CH₂)_x>CHCH₂NH₂, die Neigung besitzen, bei der Umsetzung mit salpetriger Säure nicht nur die zugehörigen Alkohole zu liefern, sondern unter auffallender Atomverschiebung auch Alkohole höherer Ringsysteme, ist an einigen, aber noch nicht