

Wenn auch dieses Resultat nicht auf die Anwesenheit von primärem Hexylcarbinol im Gemisch mit Sicherheit schließen läßt, so gestattet es doch den Schluß, dass dieses Produkt jedenfalls nur in sehr untergeordneter Menge auftritt¹⁾.

Tufts College, Mass., U. S. A.

17. O. Döbner: Über die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandlung in cyclische Kohlenwasserstoffe.

[Dritte Mitteilung.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

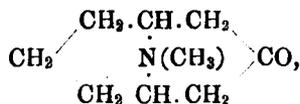
(Eingegangen am 28. November 1906.)

Cyclooctadien und Tricyclooctan

In der ersten Mitteilung²⁾ über die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und die aus ihnen entstehenden cyclischen Kohlenwasserstoffe habe ich für den aus β -Vinylacrylsäure, $\text{CH}_2\text{:CH.CH:CH.COOH}$ durch Erhitzen mit entwässertem Bariumhydroxyd entstehenden Kohlenwasserstoff, C_8H_{12} , den ich als Cyclooctadien bezeichnete, zwei Formeln in Betracht gezogen, nämlich die Formeln:



Ich ließ die Frage offen, welche der beiden Formeln den Vorzug verdiene. Vor kurzem haben nun Willstätter und Veraguth³⁾ aus dem in der Rinde des Granatbaums (*Punica granatum*) enthaltenen Alkaloid Pseudopelletierin:



nach dem A. W. Hofmann'schen Verfahren der durchgreifenden Methylierung einen Kohlenwasserstoff von derselben empirischen Formel C_8H_{12} erhalten, welchem sie ebenfalls den Namen Cyclooctadien geben.

¹⁾ Der Umstand, daß etwa 40 pCt. des in Arbeit genommenen Gemisches der Hexyljodide in Hexen verwandelt wurden, zeigt, daß das ermittelte Verhältnis von Hexanon-2 zu Hexanon-3 die Mengenverhältnisse, in welchen 2- und 3-Jodhexan entstehen, nur annähernd richtig darstellt.

²⁾ Döbner, diese Berichte 33, 2129 [1902].

³⁾ Willstätter und Veraguth, diese Berichte 38, 1975 [1905].

Diesem letzteren Kohlenwasserstoff, welcher leicht Brom addiert und durch Permanganat leicht oxydiert wird, kommt wohl zweifellos die Formel eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu, wie sie durch die Formel II und durch den Namen Cyclooctadien ausgedrückt wird.

Hingegen dem isomeren Kohlenwasserstoff aus Vinylacrylsäure und Bariumhydroxyd, welcher weder Brom addiert noch durch Oxydationsmittel angegriffen wird, kommt nach seinem ganzen Verhalten die Formel I mit Diagonalbindungen zu. Ich bezeichne diesen gesättigten Kohlenwasserstoff als Tricyclooctan. In welchen Beziehungen der von Harries¹⁾ im Kautschuk gefundene Kohlenwasserstoff Dimethylcyclooctadien zu den vorliegenden Kohlenwasserstoffen steht, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Zur Unterscheidung der beiden Kohlenwasserstoffe mögen deren wichtigste physikalische und chemische Eigenschaften übersichtlich einander gegenübergestellt werden:

Cyclooctadien,	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	Tricyclooctan,	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$
	aus Pseudo-Pelletierin.		aus Vinylacrylsäure.
	(Willstätter und Veraguth.)		
Sdp.:	39.5° bei 16.5 mm Druck.	50—52° bei 17 mm Druck.	
Spez. Gew.:	0.889 bei D ₄₀ ⁰ .	0.8564° bei 20.7°.	
Verhalten gegen Brom:	liefert ein Dibromid, C ₈ H ₁₉ Br ₂ , und ein Monobromoctadien, C ₈ H ₁₁ Br, unter Entwicklung von BrH.	addiert kein Brom.	
Polymerisation:	polymerisiert sich sehr leicht (beim Erhitzen explosionsartig) zum Dicyclooctadien, C ₁₆ H ₂₄ ,	polymerisiert sich beim längeren Erhitzen auf etwa 250° unter Druck.	
Besondere Merkmale:	von penetrantem Geruch, Übelkeit hervorrufend.	von angenehm aromatischem Geruch.	

¹⁾ Harries, diese Berichte 38, 3986 [1905].