

Benzoessäure und Oxalsäure wurden als Natriumsalze in folgenden Dosen intravenös injiziert:

	Tier Nr.	Injizierte Mengen		Aktivität c/min
		mg	mg/kg	
Benzoessäure . . . }	37	16,5	68,5	249·10 ⁵
	38	5,4	20	82·10 ⁵
Oxalsäure . . . }	39	4,35	17	148·10 ⁵
	40	3,87	14,9	132·10 ⁵

SUMMARY.

By means of partially-known methods a number of alkyl-substituted 2,4-diketo-tetrahydro-pyridine and 2,4-diketo-piperidine derivatives with ¹⁴C in the ring carbon atom 6 were synthesized and administered to rats in small doses orally, intravenously and subcutaneously.

By measurement of the activity of the radiocarbon as Ba¹⁴CO₃ in the various organs and secretions, it was possible to determine absorption, distribution and elimination of these hypnotic or sedative compounds. Their distribution, even in a short time, is very regular, and about 50% of the substances applied were eliminated after approximately 15 hours through the kidneys mainly.

Marked elimination in the bile of 2,4-diketo-3,3-diethyl-tetrahydro-pyridine and 2,4-diketo-3,3-diethyl-5-methyl-piperidine was established. The existence of possible degradation products of these compounds will be reported upon later.

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

215. Odeur et constitution X¹⁾.

Sur la constitution des hydrocarbures C₁₈H₂₈ obtenus par traitement de l'«oxyde de sclaréol» à l'acide sulfurique²⁾

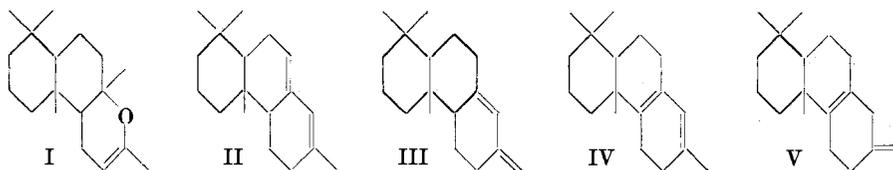
par M. Stoll et M. Hinder.

(27 VIII 54)

Dans notre dernier travail¹⁾, nous avons montré que le traitement de l'«oxyde de sclaréol» (I) à l'acide sulfurique produisait des hydrocarbures tricycliques C₁₈H₂₈ auxquels nous avons attribué les formules II, III et IV²⁾.

¹⁾ Communication IX, Helv. **36**, 1995 (1953).

²⁾ Helv. **36**, 1998, 2007 (1953).



Le caractère tricyclique a été déduit de la réfraction moléculaire et du nombre de doubles liaisons. En ce qui concerne le troisième cycle, le squelette carboné est resté hypothétique. La position des doubles liaisons a été attribuée en tenant compte du spectre d'absorption dans l'ultraviolet d'une part et de la non réductibilité de la double liaison tertiaire du produit IV d'autre part. Selon Woodward¹⁾, les produits II et III devraient avoir leur maximum d'absorption à 239 m μ et le produit IV²⁾ à 280 m μ .

Le spectre UV. de nos hydrocarbures montre une forte absorption à 240 m μ ($\epsilon = 20\,000$) et une très faible inflexion à 280 m μ . Par conséquent, seules doivent s'y trouver des traces du produit IV, et les 20% de substance ne contenant qu'une seule double liaison réductible qui y ont été révélés, doivent avoir une autre constitution, V par exemple, où les deux doubles liaisons ne seraient plus conjuguées. L'extinction élevée semble pourtant contredire cette hypothèse.

Pour éclaircir le problème, nous avons déterminé le spectre IR. de ce qui nous restait d'hydrocarbures. Comme ceux-ci sont fort instables et se polymérisent même conservés en tube scellé, nous avons vérifié leur identité, après redistillation, par un spectre UV.; celui-ci s'est révélé absolument identique au premier.

Le spectre IR. (fig. 1) permet de constater la présence d'une double liaison trisubstituée et d'une double liaison semicyclique conjuguée. En effet, la première donne lieu à une bande ν (C=C) à 6,03 μ (corr.) ou 1658 cm⁻¹ et une bande δ (CH) à 12,09 μ (corr.) ou 829 cm⁻¹. La bande concernant la vibration de valence ν

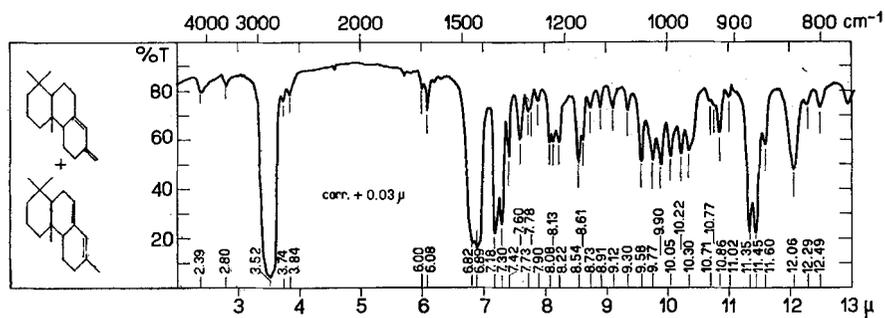


Fig. 1.

¹⁾ R. B. Woodward, Am. Soc. 64, 72 (1942).

²⁾ Dans notre dernier travail, nous avons, par erreur, attribué également à ce produit une absorption maximum à 239 m μ .

de la double liaison trisubstituée est donc déplacée vers des longueurs d'ondes plus grandes, comme le veut sa conjugaison avec une seconde double liaison. La bande ν (C=C) de la double liaison semicyclique est plus forte et également déplacée; elle se trouve à 1637 cm^{-1} ou $6,11\ \mu$. La bande δ (CH) correspondante forme un doublet à 883 et 876 cm^{-1} ou $11,38$ et $11,48\ \mu$. Nous supposons que la conjugaison doit encore être la cause de ce doublet, à moins qu'il ne s'agisse de deux doubles liaisons dont l'une serait conjuguée et l'autre non conjuguée, comme par exemple dans les produits III et V. La première hypothèse est la plus probable, puisque le mélange ne peut contenir que 20% du produit V.

De ce qui précède, on peut déduire que le mélange d'hydrocarbures est probablement composé essentiellement de l'isomère III, avec de faibles quantités des isomères II et V et des traces de l'isomère IV.

Partie expérimentale.

Redistillation des hydrocarbures: Le produit avait été scellé dans un tube de verre immédiatement après sa préparation¹). Quatorze mois plus tard, il fut redistillé sous un vide de 0,01 torr: 1. $90-102^\circ$, 0,774 g; 2. $96-105^\circ$, 6,586 g; 3. $> 105^\circ$ (bain jusqu'à 215°), 0,305 g. Résidu vitreux 2,2 g. — Fr. 2: $d_4^{20,8} = 0,9736$, $n_D^{20,8} = 1,5398$.

$C_{18}H_{28}$	Calculé C 88,45	H 11,55%	Fr. 2	Trouvé C 88,28	H 11,65%
(244,40)			Résidu	Trouvé „ 87,22	„ 11,20%

Pour la détermination des spectres²), on a utilisé une fraction de tête de la fraction 2. Eb. $86^\circ/0,005$ torr, 600 mg.

SUMMARY.

The infrared spectrum of the mixture of hydrocarbons $C_{18}H_{28}$ formed by the action of sulfuric acid on «sclareoloxide» has been determined and discussed.

Genève, Laboratoires de la maison *Firmenich & Cie.*

¹) Voir Helv. **36**, 1998, 2007 (1953).

²) Le spectre IR., non corrigé, a été déterminé sur un appareil *Baird* double-beam dans les laboratoires du Prof. *L. Ruzicka* à l'E.P.F., par les soins du Prof. *Hs. Günthard*. Que ces Messieurs veuillent bien accepter ici nos sincères remerciements.