

Chinolinaldehyd-(4)-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Diese Verbindung ist in der Literatur nicht beschrieben. Aus Alkohol orangefarbene Kristalle vom Schmp. 256° (Zers.).

$C_{16}H_{11}O_4N_5$ (337.3) Ber. C 56.97 H 3.29 N 20.76 Gef. C 56.74 H 3.58 N 20.05

Chinolinaldehyd-(4)-2.4-dinitro-phenylhydrazon-jodäthylat (IIa): 50 mg Chinolinaldehyd-(4)-2.4-dinitro-phenylhydrazon in 50 ccm Alkohol werden mit 2 ccm Äthyljodid auf dem Wasserbad unter Rückfluß 2 Stdn. gekocht. Man läßt langsam über Nacht abkühlen und erhält rote Kristalle von IIa vom Schmp. 252° (Zers.); Aush. 50 mg.

$C_{18}H_{16}O_4N_5J$ (493.0) Ber. N 14.20 Gef. N 14.23⁷⁾

1-Äthyl-4-[2.4-dinitro-phenylazo-methylen]-dihydrochinolin (IIb): Die Verbindung wurde analog Ib aus Chinolinaldehyd-(4)-2.4-dinitro-phenylhydrazon-jodäthylat dargestellt; dunkelgrüne Kristalle. Der Farbstoff verhält sich gegenüber Wasser und organ. Lösungsmitteln wie Ib. Die Lösungen sind dunkelgelb (Nitrobenzol) bis tief rotviolett (Pyridin). In alkohol. Kalilauge Farbänderung von Rot nach intensiv Rotviolett. Auf Zusatz von konz. Salzsäure zur alkohol. Lösung scheidet sich das Hydrochlorid ab; dunkelgelbe Kristalle vom Schmp. 268–269° (Zers.).

91. Rudolf Tschesche und Rudolf Petersen: Über pflanzliche Herzgifte, XXIII. Mittel.: Die Konstitution des Adonitoxigenins

[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 6. Januar 1953)

Adonitoxigenin, das Aglykon des Adonitoxins, wurde als 19-Oxogitoxigenin erkannt. Nach Überführung der Aldehydgruppe in das Äthylenmereaptal konnte durch Reduktion mit Raney-Nickel Gitoxigenin erhalten werden. Ferner wurde durch Hydrierung der Doppelbindung im Lactonring und durch Wasserabspaltung aus den beiden Oxygruppen an C¹⁴ und C¹⁶ Dianhydro-dihydro-gitoxigenin gewonnen, das mit einem aus Gitoxigenin hergestellten Vergleichspräparat identisch war.

Kürzlich hat der eine von uns zusammen mit F. Korte¹⁾ Vorstellungen über den biochemischen Syntheseweg der Steroide veröffentlicht. Danach soll ein aus den vier Ringen des Steransystems bestehendes Intermediärprodukt mit einer Carboxygruppe an C¹⁷ auftreten, das Sauerstofffunktionen vor allem an den Kohlenstoffatomen trägt, an denen solche bei den Aglykonen der pflanzlichen Herzgifte beobachtet worden sind. Es war daher besonders erwünscht, die Sauerstoffverteilung in den Aglykonen zu ermitteln, die besonders viele Sauerstoffatome enthalten.

Während heute die Konstitution der Genine mit 4 und 5 Sauerstoffatomen im Molekül in vielen Fällen bekannt ist, steht sie bei denen mit 6 O-Atomen bis auf Strophanthidin und Strophanthidol noch aus. Da die Schwierigkeiten der Konstitutionsermittlung und die Empfindlichkeit der Moleküle mit wach-

⁷⁾ Die Analysen wurden von Frln. Dipl.-Chem. F. Edige, Istanbul, u. Frln. Dr. G. Bussmann, Zürich, ausgeführt.

¹⁾ R. Tschesche u. F. Korte, *Angew. Chem.* **64**, 633 [1952], **65**, 81 [1953].