

krystallisieren aus absol. Alkohol schieden sich farblose Krystalle vom Zers.-Pkt. 235—236⁰ aus. Sie wogen 0.8 g. $[\alpha]_D^{18}$ in Chloroform = -28.9⁰.

0.1480 g Sbst.: 0.3205 g CO₂, 0.0987 g H₂O.

C₃₃H₄₉NO₁₃. Ber. C 59.34, H 7.40. Gef. C 59.06, H 7.46.

Japaconin-B: 3.25 g Japaconitin-B wurden, genau wie bei der Hydrolyse des Japaconitins-A beschrieben, verarbeitet. Aber das HCl-Salz des Japaconins-B ist sehr hygroskopisch und krystallisiert nicht aus Wasser. Aus 2% Wasser enthaltendem Aceton schied es sich zwar in schönen, sternförmigen Krystallen an der Gefäßwand aus, zog aber beim Filtrieren schon wieder Wasser aus der Luft an.

Tetraacetyl-japaconin-B: Als 1.2 g salzsaures Japaconin-B in der schon beim Japaconin-A erwähnten Weise acetyliert wurden, ergaben sie 0.8 g prismatischer Krystalle vom Zers.-Pkt. 228—229⁰. $[\alpha]_D^{19}$ in absol. Alkohol = -19.1⁰.

0.1761 g Sbst.: 0.3808 g CO₂, 0.1151 g H₂O.

C₃₃H₄₉NO₁₃. Ber. C 59.34, H 7.40. Gef. C 58.99, H 7.31.

Diese Daten sind der besseren Übersicht halber in Tabelle III zusammengefaßt und mit den Angaben früherer Forscher verglichen.

Über die Produkte der pyrogenetischen Spaltung wird in der folgenden Mitteilung berichtet; über das Oxonitin sollen bei späterer Gelegenheit Angaben gemacht werden.

Der größte Teil der Kosten für diese Untersuchung wurde durch Gelder aus dem Regierungsfonds zur Förderung naturwissenschaftlicher Forschungen und durch solche aus der Keimekwai-Stiftung für Kulturförderung gedeckt. Für diese Beihilfen möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Chem. Institut der Universität Sendai, Japan.

292. Riko Majima und Harusada Suginomé: Zur Kenntnis des Aconitins und Pyraconitins. (II. Mitteilung über Aconitum-Alkaloide.)

(Eingegangen am 10. Juli 1924.)

Nachdem wir das gewöhnliche krystallinische Japaconitin als Gemisch verschiedener Isomere erkannt hatten¹⁾, wurde auch die Einheitlichkeit des altbekannten Aconitins fraglich. Deshalb wurde das von E. Merck bezogene Aconitin Merck purum cryst. (ex Aconito Napello) nach dieser Richtung hin untersucht; hierbei zeigte es sich bald, daß dieses Alkaloid ebenfalls keine einheitliche Substanz ist, sondern aus einem Gemisch zweier isomere Aconitine besteht. Eines von diesen gibt ein aus Wasser leicht umkrystallisierbares HBr-Salz, während das andere ein weder aus Wasser, noch aus dem Gemisch von Alkohol und Äther krystallisierbares Hydrobromid liefert. Nach unserem Prinzip der Benennung isomere Japaconitine²⁾ wurde erstere Base mit Aconitin-B¹⁾ und letztere mit Aconitin-C bezeichnet.

¹⁾ siehe unsere voranstehende I. Mitteilung, S. 1457.

²⁾ siehe unsere voranstehende I. Mitteilung, S. 1459.

H. Schulze teilte 1913 mit, daß das aus Japaconitin durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt erhaltene Pyro-japaconitin mit dem aus Aconitin dargestellten Pyr-aconitin völlig identisch ist³⁾. Nach der Zerlegung des Japaconitins und Aconitins in mehrere Isomere mußte jedoch nunmehr eine nähere Untersuchung des Verhaltens der einzelnen Basen beim Erhitzen bis nahe an ihren Schmelzpunkt sehr wünschenswert erscheinen. Unsere Versuche ergaben, daß der Sachverhalt wiederum ein ziemlich komplizierter ist: Aus dem Japaconitin-A erhielten wir zwei isomere Pyro-japaconitine, die mittels der Bezeichnung α und β voneinander unterschieden wurden. Aus Japaconitin-B bildeten sich ebenfalls zwei Pyro-japaconitine, von denen das eine mit dem Pyro-japaconitin- β aus Japaconitin-A identisch war. Das andere, neue Pyro-japaconitin wurde mit γ bezeichnet.

Aconitin-A gab wiederum zwei isomere Pyr-aconitine. Eines davon, das Pyr-aconitin- α genannt wurde, scheint mit Pyro-japaconitin- α übereinzustimmen. Das andere wurde Pyr-aconitin- β genannt. Auch Aconitin-C lieferte uns zwei isomere Pyr-aconitine, von welchen das eine mit dem Pyr-aconitin- β identisch war. Das andere wurde Pyr-aconitin- γ genannt. Es ist sehr merkwürdig, daß nur das in untergeordneter Menge gebildete Pyro-japaconitin- γ mit dem Schulzeschen Pyr-aconitin identisch zu sein scheint. Woher diese große Diskrepanz zwischen den Schulzeschen und unseren Beobachtungen kommt, darüber können wir vorläufig nichts sagen.

Beschreibung der Versuche.

Das von E. Merck bezogene Aconitin Merck purum cryst. (ex Aconito Napello) schien fast keine in Äther leicht lösliche Beimischung zu enthalten. Es war sicher schon durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt. Durch einen Vorversuch konnten wir erkennen, daß das Aconitin nicht so stark wie Japaconitin gemischt ist, sondern nur aus zwei Basen besteht. Deshalb wurde es in folgender Weise ohne Fraktionierung verarbeitet:

200 g Aconitin wurden in 420 ccm 0.77-n. HBr durch kurzes Erhitzen gelöst und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert. Beim Aufbewahren des Filtrats im Vakuum über konz. Schwefelsäure schieden sich noch weitere Krystalle aus. Die so gründlich wie möglich von dem auskrystallisierbaren Salz befreite Mutterlauge wurde in demselben Exsiccator völlig eingetrocknet. Das rohe krystallisierte HBr-Salz wog 195 g; es ist das Salz des Aconitins-A. Das amorphe Salz aus dem Filtrat gehört zum Aconitin-C; es wog 25 g.

Aconitin-A.

Das HBr-Salz des Aconitins-A wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert. Nach dem Trocknen im Luftbade bei 110° zersetzt es sich bei 185°; löst man aber das getrocknete Salz in wenig absol. Alkohol und fällt mit Äther, so zersetzt sich das Produkt bei 206—207°. Die aus diesem Salz durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base wurde getrocknet und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert, worin sie beinahe dieselbe Löslichkeit wie Japaconitin-A aufwies. Sie bildet hexagonale Tafeln und zersetzt sich bei 202—203°. $[\alpha]_D^{14}$ in Chloroform = -18.1° . Die Ausbeute betrug 103.4 g.

0.1672 g Subst.: 0.3898 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

C₃₄H₄₇NO₁₁. Ber. C 63.22, H 7.34. Gef. C 63.58, H 7.42.

³⁾ Ar. 251, 453 [1913].

Aurichlorid-Doppelsalz: Auf Zusatz von Goldchlorid zur Chlorwasserstoffsäure-Lösung des Aconitins-A schied sich das Aconitin-A-Aurichlorid als gelber Niederschlag aus, der sich als ziemlich leicht löslich in Alkohol erwies und daraus in Rosetten auskrystallisierte. Diese Krystalle schmelzen bei 151—152°.

0.1831 g Sbst.: 0.0362 g Au.

$C_{34}H_{47}NO_{11}$, HCl, AuCl₃. Ber. Au 20.01. Gef. Au 19.77.

Aconin-A: Zur weiteren Charakterisierung wurde die totale Verseifung von Aconitin-A zu Aconin-A in gleicher Weise wie beim Japaconitin durchgeführt. Aconin-A krystallisiert aus Wasser leicht als HCl-Salz. Dieses Salz ließ sich auch aus 2% Wasser enthaltendem Aceton umkrystallisieren, wobei sich Prismen vom Zers.-Pkt. 169—170° bildeten. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser. $[\alpha]_D^{19}$ in Wasser = -3.7°.

$C_{28}H_{41}NO_9$, HCl + 2H₂O. Ber. H₂O 6.30. Gef. H₂O (107°, 21 mm, über P₂O₅) 5.91.

0.1515 g Sbst.: 0.3114 g CO₂, 0.1009 g H₂O.

$C_{28}H_{41}NO_9$, HCl. Ber. C 55.99, H 7.90. Gef. C 56.06, H 7.45.

Tetraacetyl-aconin-A: Aus Aconin-A durch Behandeln mit Acetylchlorid, wie beim Japaconitin-A beschrieben, dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, bildet diese Verbindung Rosetten vom Zers.-Pkt. 241—242°.

0.1379 g Sbst.: 0.2990 g CO₂, 0.0856 g H₂O.

$C_{38}H_{49}NO_{13}$. Ber. C 59.34, H 7.40. Gef. C 59.13, H 6.95.

Aconitin-C.

Die Mutterlauge vom HBr-Salz des Aconitins-A wurde eingetrocknet, in wenig Alkohol gelöst und mit Äther versetzt. Da hierbei aber nur ein Öl ausfiel, aus dem wir nichts Krystallisiertes zu gewinnen vermochten, wurde das ganze Lösungsmittel abgedampft, der amorphe Rückstand in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt. Die ausgeschiedene freie Base wurde getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei Aconitin-C in prismatischen Krystallen mit dem Zers.-Pkt. 203—204° ausfiel. $[\alpha]_D^{10}$ in Chloroform = -23.4°.

0.1542 g Sbst.: 0.3566 g CO₂, 0.1036 g H₂O.

$C_{34}H_{47}NO_{11}$. Ber. C 63.32, H 7.34. Gef. C 63.07, H 7.52.

Aurichlorid-Doppelsalz: Dargestellt in gleicher Weise wie bei Aconitin-A, krystallisiert diese Substanz aus Alkohol in Prismen und zersetzt sich bei 238—239°.

0.1624 g Sbst.: 0.0330 g Au.

$C_{34}H_{47}NO_{11}$, HCl, AuCl₃. Ber. Au 20.01. Gef. Au 20.32.

Aconin-C: Aus Aconitin-C durch Hydrolyse dargestellt, erwies sich das HCl-Salz des Aconitins-C weder aus Wasser, noch aus wasserhaltigem Aceton krystallisierbar. Es würde daher sofort mit Acetylchlorid in üblicher Weise acetyliert.

Tetraacetyl-aconin-C: Dargestellt aus Aconin-C und umkrystallisiert aus Alkohol, bildet diese Substanz sich bei 223—224° zersetzende, Krystallwasser enthaltende Tafeln. Die getrocknete Substanz wurde analysiert.

0.1186 g Sbst.: 0.2568 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

$C_{33}H_{44}NO_{13}$. Ber. C 59.34, H 7.40. Gef. C 59.05, H 6.96.

Pyr-aconitine aus Japaconitin-A.

3 g Japaconitin-A wurden in einem etwas starkwandigen, weiten Reagenzglas unter vermindertem Druck in einem Strom trocknen Wasserstoffs erhitzt. Für das Erhitzen wurde siedendes Dimethyl-anilin als Badflüssigkeit benutzt. Die bei der Zersetzung des Alkaloids freigewordene Essigsäure wurde in einem mit Wasser gefüllten Péligot-Rohr absorbiert. Als das Dimethyl-

anilin zu sieden begann, kam die Spaltung des Alkaloids binnen 12 Min. zu Ende, was am Aufhören des starken Schäumens zu erkennen war. Dann wurde das Bad sofort entfernt und das Rohr im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Die in Wasser aufgefangene Essigsäure wurde als Silber-Salz analysiert und als frei von anderen Säuren erkannt. Das Japaconitin-A hatte bei der Zersetzung im Rohr etwa 9% an Gewicht verloren, während die Theorie 9.3% (entsprechend einem Mol. Essigsäure) verlangt. Die Substanz wurde in einem Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine amorphe, farnisartige Substanz zurück, die sich aber durch Neutralisieren mit 0.77-n. Bromwasserstoffsäure leicht zum Krystallisieren bringen ließ und 1.75 g wog. Nach dem Umlösen aus Wasser zersetzte sie sich bei 261–262° und wog 1.2 g.

Da die Mutterlauge dieses Hydrobromids beim Einengen keine weiteren Krystalle gab, wurde sie im Exsiccator völlig eingetrocknet, mit absol. Alkohol versetzt und umgerührt. Dann krystallisierte der Rückstand sofort. Diese Krystalle wogen 0.7 g. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, lassen sich aber aus absol. Alkohol umkrystallisieren. Zers.-Pkt. 226°. In dieser Weise wurde die Entstehung von zwei Pyr-aconitinen aus einem Japaconitin-A bestätigt. Die beiden Verbindungen sind isomer; die erstere, ein aus Wasser krystallisierbares HBr-Salz gebende Substanz wurde Pyr-aconitin- α und die letztere; deren HBr-Salz aus Wasser nicht, wohl aber aus Alkohol leicht krystallisiert, Pyr-aconitin- β genannt. Wiederholte Versuche bestätigten uns, daß α in einer Ausbeute von 58–64% und β in einer solchen von 23–25% des benutzten Japaconitins-A entsteht.

Pyr-aconitine aus Japaconitin-B.

Spaltet man Japaconitin-B (3.5 g) in ganz ähnlicher Weise wie beim Japaconitin-A beschrieben, so verliert es 9.2% an Gewicht, gegenüber 9.3% d. Th. Das mit Äther extrahierte Spaltungsprodukt gab kein aus Wasser krystallisierbares HBr-Salz; dieses Salz krystallisierte aber aus absol. Alkohol und wog 3.2 g. Umkrystallisiert aus Alkohol, zersetzt es sich bei 226°. Es erwies sich identisch mit dem Pyro-japaconitin- β , das aus Japaconitin-A erhalten worden war. Zu der alkohol. Mutterlauge dieses bromwasserstoffsäuren Pyr-aconitins- β aus Japaconitin-B wurde Äther zugesetzt. Nach einigen Tagen schieden sich schöne Krystalle aus. Sie wogen 0.4 g. Nunmehr konnte man dieses Salz aus Wasser umkrystallisieren. Zers.-Pkt. 240–241°. Durch Wiederholen dieser Versuche mit 5 g Japaconitin-B konnten wir 1.1 g dieses von uns als Pyro-japaconitin- γ bezeichneten Stoffes gewinnen.

Pyro-japaconitin- α .

HBr-Salz: Den schon oben angegebenen Eigenschaften sei noch hinzugefügt, daß dieses Salz in ca. 7 Tln. siedenden Wassers löslich ist, daraus in hexagonalen Platten krystallisiert und kein Krystallwasser enthält. Zers.-Pkt. 262°. $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser = –43.5°.

0.1594 g Subst.: 0.3374 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.3156 g Subst.: 0.0901 g AgBr.
C₃₂H₄₃NO₉, HBr.

Ber. C 57.63, H 6.66, Br 11.99. Gef. C 57.73, H 6.92, Br 12.15.

Das aus dem reinen Salz mit Ammoniak freigemachte Pyraconitin- α krystallisierte nicht.

Perchlorat: Reines Pyraconitin- α -Hydrobromid wurde mit Natriumperchlorat versetzt. Hierbei fiel ein Perchlorat aus, das sich aus ca. 60 Tln. siedenden Wassers umkrystallisieren ließ, kein Krystallwasser enthielt und sich bei 252–254° zersetzte

Aurichlorid-Doppelsalz: Das aus dem HBr-Salz freigemachte Pyro-japaconitin- α wurde in das HCl-Salz übergeführt und mit Goldchloridlösung versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert: Prismen vom Zers.-Pkt. 143° , die 0.5 Mol. Krystallwasser enthielten.

$C_{32}H_{43}NO_9$, HCl, $AuCl_3$ + $\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 0.96. Gef. H_2O (197 $^{\circ}$, 20 mm, über P_2O_5) 1.36, 0.1884 g Sbst.; 0.0402 g Au.

$C_{32}H_{43}NO_9$, HCl, $AuCl_3$. Ber. Au 21.31. Gef. Au 21.34.

Pyro-japaconitin- β .

HBr-Salz: Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und daraus nicht krystallisierbar; in 50 Tln. siedenden absol. Alkohols ist es jedoch löslich und krystallisiert daraus mit 2 Mol. Krystallwasser. Zers.-Pkt. 226° . $[\alpha]_D^{24}$ in Wasser = -68.4° .

$C_{32}H_{43}NO_9$, HBr + $2H_2O$. Ber. H_2O 5.13. Gef. H_2O (107 $^{\circ}$, 20 mm, über P_2O_5) 5.61, 0.1682 g Sbst.: 0.3543 g CO_2 , 0.1033 g H_2O . — 0.3090 g Sbst.: 0.0879 g AgBr.

$C_{32}H_{43}NO_9$, HBr. Ber. C 57.63, H 6.66, Br 11.99. Gef. C 57.46, H 6.87, Br 12.11.

Das aus dem reinen Salz mit Ammoniak freigemachte Pyraconitin- β krystallisierte nicht.

Perchlorat: In gleicher Weise wie das α -Salz dargestellt, bildet es in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle; es läßt sich aus ca. 450 Tln. des letzteren umkrystallisieren. Zers.-Pkt. 286° , schwärzt sich aber teilweise schon von 276° an.

Aurichlorid-Doppelsalz: Das in gleicher Weise wie bei α dargestellte Doppelsalz krystallisiert aus Alkohol in hexagonalen Platten mit 1 Mol. Krystallwasser. Zers.-Pkt. $176-177^{\circ}$.

$C_{32}H_{43}NO_9$, HCl, $AuCl_3$ + H_2O . Ber. H_2O 1.91. Gef. H_2O 1.61, 0.2358 g Sbst.: 0.0502 g Au.

$C_{32}H_{43}NO_9$, HCl, $AuCl_3$. Ber. Au 21.31. Gef. Au 21.39.

Pyro-japaconitin- γ .

HBr-Salz: Diese Verbindung ist in ca. gleichen Teilen siedenden Wassers löslich und krystallisiert daraus mit 2 Mol. Krystallwasser in hexagonalen Platten. Zers.-Pkt. $240-241^{\circ}$. $[\alpha]_D^{23}$ in Wasser = -105.4° .

$C_{32}H_{43}NO_9$, HBr + $2H_2O$. Ber. H_2O 5.13. Gef. H_2O (107 $^{\circ}$, 20 mm, über P_2O_5) 5.55.

Freie Base: Das gereinigte HBr-Salz wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt, die freie Base in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach Zusatz von Petroläther einige Tage beiseitegestellt. Während bei gleicher Behandlung Pyro-japaconitin- α und - β nicht krystallisierten, schied sich das Pyro-japaconitin- γ in prismatischen Krystallen aus. Sie zersetzen sich bei $169-170^{\circ}$ und enthalten Krystalläther, der an der Luft allmählich entweicht. $[\alpha]_D^{26}$ in Alkohol = -108.4° .

0.0639 g Sbst.: 0.1528 g CO_2 , 0.0437 g H_2O .

$C_{32}H_{43}NO_9$. Ber. C 65.60, H 7.40. Gef. C 65.22, H 7.65.

Perchlorat: Krystallisiert aus Alkohol oder Wasser in Nadeln vom Zers.-Pkt. $270-271^{\circ}$.

Aurichlorid-Doppelsalz: Dieses Doppelsalz läßt sich aus Methylalkohol oder aus einem Gemisch von Äthylalkohol und Äther umkrystallisieren. Die so erhaltenen Krystalle zersetzten sich bei 202° .

Pyr-aconitine aus Aconitin-A.

Als wir Aconitin-A in gleicher Weise wie bei der Darstellung von Pyro-japaconitin aus Japaconitin-A behandelten, lieferte es uns ebenfalls zwei verschiedene Pyr-aconitine. Das eine von diesen, das ein aus Wasser krystallisierbares HBr-Salz gibt, wurde Pyr-aconitin- α genannt. Das andere, das ein nicht aus Wasser, wohl aber aus Alkohol krystallisierbares HBr-Salz lieferte, wurde als Pyr-aconitin- β bezeichnet. Pyr-aconitin- α besitzt dem Pyro-japaconitin- α sehr nahekommende Eigenschaften und dürfte vielleicht

damit identisch sein. Pyr-aconitin- α und - β entstanden sehr annähernd im Verhältnis von 3:1.

Pyr-aconitine aus Aconitin-C.

Führt man die Darstellung in gleicher Weise wie in den anderen Fällen durch, so kann man wieder zwei Arten von Pyr-aconitinen aus Aconitin-C erhalten. Das HBr-Salz des einen Produktes ist nicht aus Wasser, dagegen aus Alkohol krystallisierbar und erweist sich mit Pyr-aconitin- β -Hydrobromid identisch. Das HBr-Salz des anderen konnte nicht in krystallisierten Zustand gebracht werden. Diese letztere Base sei als Pyr-aconitin- γ bezeichnet.

Pyraconitin- α .

HBr-Salz: Krystallisiert aus Wasser ohne Krystallwasser in Prismen vom Zers.-Pkt. 262° . $[\alpha]_D^{15}$ in Wasser = -42.7° .

0.1436 g Sbst.: 0.3014 g CO_2 , 0.0884 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, HBr. Ber. C 57.63, H 6.66. Gef. C 57.24, H 6.89.

Perchlorat: Prismen aus Wasser, die sich ca. 2° höher als Pyro-japaconitin- α -Perchlorat zersetzen.

Aurichlorid-Doppelsalz: Gelbe Rosetten aus Methylalkohol; enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser und zersetzt sich bei $143-144^{\circ}$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, HCl, $\text{AuCl}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 0.96. Gef. H_2O (107° , 20 mm, über P_2O_5) 1.18. 0.1675 g Sbst.: 0.0360 g Au.

$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, HCl, AuCl_3 . Ber. Au 21.31. Gef. Au 21.49.

Pyraconitin- β .

HBr-Salz: Krystallisiert nicht aus Wasser, wohl aber aus absol. Alkohol, enthält 3 Mol. Krystallwasser und zersetzt sich bei $207-208^{\circ}$. $[\alpha]_D^{17}$ in Wasser = -39.2° .

$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, HBr + $3\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 7.50. Gef. H_2O (107° , 22 mm, über P_2O_5) 7.95. 0.1424 g Sbst.: 0.2984 g CO_2 , 0.0853 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, HBr. Ber. C 57.63, H 6.66. Gef. C 57.15, H 6.70.

Perchlorat: Krystallisiert aus Wasser in Nadeln und zersetzt sich bei ca. $282-283^{\circ}$.

Aurichlorid-Doppelsalz: Krystallisiert aus Methylalkohol mit 1 Mol. Krystallwasser und zersetzt sich bei $191-192^{\circ}$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, HCl, $\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 1.91. Gef. H_2O (107° , 22 mm üb. P_2O_5) 1.64. 0.1685 g Sbst.: 0.0359 g Au.

$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, HCl, AuCl_3 . Ber. Au 21.31. Gef. Au 21.31.

Pyraconitin- γ .

HBr-Salz und Perchlorat sind nicht krystallisierbar. Nur das Aurichlorid-Doppelsalz krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Rosetten vom Zers.-Pkt. $213-214^{\circ}$ und enthält 1 Mol. Krystallwasser.

$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, HCl, $\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 1.91. Gef. H_2O (107° , 20 mm, üb. P_2O_5) 1.67. 0.1768 g Sbst.: 0.0386 g Au.

$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_9$, HCl, AuCl_3 . Ber. Au 21.31. Gef. Au 21.83.

Chem. Institut der Universität Sendai, Japan: