3. Wertbestimmung des *Extractum Cinchonae fluidum*.

Total-Alkaloidgehalt, wie auch Gehalt an ätherlöslichem Alkaloid.

Auf anderer Stelle¹⁾ habe ich eine Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes der flüssigen Extrakte angegeben. Wie dort beschrieben, konnte man mittelst derselben nur den Totalalkaloidgehalt in *Extractum Cinchonae fluidum* bestimmen. Wünscht man aber nebst dem Gesamtgehalt auch den Gehalt an ätherlöslichem Alkaloid zu ermitteln, so kann man das Verfahren wie folgt abändern:

10 ccm des Extraktes werden in einem Messkölbchen mit angesäuertem (2 % H_2SO_4) Wasser genau auf 50 ccm verdünnt. Nach Zusatz von etwas Talkumpulver und Umschütteln filtriert man durch ein trockenes Filter und schüttelt die Alkaloide aus 50 ccm (= 5 ccm Extrakt) des Filtrats nach starker Alkalisierung mit Natronlauge 3 mal mit je 30 ccm eines Gemisches von 3 Teilen Aether und 1 Teil Chloroform aus. Nach Durchschütteln der ätherischen Lösung mit etwas gebrannter Magnesia, wird die Flüssigkeit in ein leichtes tariertes Kölbchen filtriert und die gravimetrische Bestimmung der Gesamt-Alkaloide, wie auch die mäsanalytische des ätherlöslichen Anteils, genau so, wie es oben bei der Chinarinde angegeben ist, ausgeführt.

Da hier mit 5 ccm gearbeitet wird, so multipliziert man das erhaltene Gewicht mit 20; man wende $\frac{1}{20}$ - oder $\frac{1}{10}$ -Normal-Säure zur Aufnahme der ätherlöslichen Alkaloide an und nehme den entsprechenden zweisäurigen Faktor.

25. Februar 1901.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute
der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

40. Ueber die Natalaloë.

Von A. Tschirch und J. Klaveness.

(Eingegangen den 12. III. 1901.)

Die Natalaloë befindet sich jetzt nur in geringen Mengen im Handel, und ist unter allen Aloësorten die am wenigsten untersuchte.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1900, 340; Proceed. A. Ph. A. 1900, 125.

Verschiedene Autoren haben sich mit dem krystallisierenden Prinzip der Droge, dem Nataloin, eingehend beschäftigt, aber die Ansichten über die Formel desselben gehen noch weiter auseinander als diejenigen über die Formel der übrigen Aloine.

Untersuchungen über das Harz der Natalaloë liegen überhaupt nicht vor.

Das Nataloin wurde im Jahre 1871 von Flückiger isoliert und studiert, später haben Tilden, Treumann und Groenewold das Nataloin weiteren Untersuchungen unterworfen. Als die nachfolgende Untersuchung beinahe beendet war, kam uns eine wertvolle Arbeit von Léger¹⁾ zu Gesicht. Derselbe hat aus Natalaloë 2 krystallisierende Körper isoliert: Nataloin und Homonataloin, dem ersteren giebt er die Formel $C_{16}H_{18}O_7$, dem anderen die Formel $C_{15}H_{16}O_7$. Er macht darauf aufmerksam, dass die von ihm untersuchte Aloë besonders Homonataloin ($C_{15}H_{16}O_7$) enthielt.

Die Aloë, welche wir für unsere Untersuchungen gebrauchten, wurde uns freundlichst von Prof. Greenish in London besorgt. Die Farbe war eine dunkel-graubraune, ins grünliche spielend, im Splitter undurchscheinend. Sie gehört also zum Hepaticatypus.

Nataloin.

Bei der Darstellung des Nataloins verfahren wir nach dem von Flückiger angegebenen Verfahren. Die gepulverte Aloë wurde einige Tage mit konzentriertem Alkohol maceriert, auf 1 kg Aloë 1 kg Alkohol. Dadurch wird das Harz gelöst, während die Hauptmenge des Aloins zurückbleibt. Das Aloin wurde auf einem Trichter mit durchbohrter Porzellanplatte gesammelt, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die abfließende Harzlösung wurde für die Harzuntersuchung gebraucht. Das Aloin reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 70%igem Alkohol. Die Ausbeute betrug 15–16% reines Aloin. Nach 6 bis 8 maligem Umkrystallisieren fiel das Aloin als ein hellgelbes an Schwefelblumen erinnerndes Krystallpulver aus. Die am besten ausgebildeten Krystalle erhält man aus verdünnten Lösungen und zwar wenn die Substanz noch nicht ganz rein ist. Es krystallisiert in doppeltbrechenden quadratischen Tafeln, parallel der Prismenfläche. Der Winkel von Pyramide zur Basis = 140° . Der Winkel von Prisma zur Pyramide = 135° . Einige grosse Krystalle, welche aus verdünnter Lösung hergestellt, aber nicht absolut rein waren, zeigten quadratische Pyramiden mit Basis.

¹⁾ Bulletin de la Société chimique de Paris 3. Serie, t. 23, S. 790. 1900.

Nachdem wir die Arbeit von Léger gesehen hatten, haben wir unsere Aufmerksamkeit auch darauf gerichtet das andere Aloin aufzufinden. Mit grösster Aufmerksamkeit wurden die verschiedenen Krystallisationen, von den ersten aus der Mutterlauge sich abscheidenden Krystallen bis zu den zuletzt erhaltenen, durchmustert, aber ohne Resultat, die Krystallform war bei den sämtlichen Krystallisationen dieselbe, bei einigen waren die Pyramiden besser entwickelt, bei anderen die Basis. Ein scharfer Schmelzpunkt war bei dem aus Alkohol krystallisierten Aloin nicht zu bekommen; wir fanden, wie es auch in der Litteratur angegeben ist, dass der Körper bei ca. 190° anfängt sich zu schwärzen und bei ca. 210° schmilzt. Die Krystalle aller Krystallisationen zeigten das gleiche Verhalten.

Das Nataloin krystallisiert ohne Krystallwasser. Groenewold giebt an, dass es mit einem oder $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser krystallisiert. Er hat es im Wasserstoffstrom bei 110° erhitzt und fand, dass es bis zu 3,25% an Gewicht abnahm. Wir haben die Groenewold'schen Angaben nachgeprüft, und fanden bei verschiedenen Versuchen, dass Nataloin bei 110° im Wasserstoffstrom tagelang erhitzt bis zu 3,11, 3,29, 3,40% an Gewicht verliert. Dass hierbei aber eine Veränderung vor sich geht, scheint unzweifelhaft, die Farbe wird grau und der Glanz der Krystalle verschwindet, die Krystallform aber wird nicht verändert, und beim Stehen an der Luft während mehrerer Tage nimmt die Substanz nicht an Gewicht wieder zu. Wird es höher als bis 110° in Wasserstoffstrom erhitzt, so nimmt es noch mehr an Gewicht ab, bis es sich bei $155-160^{\circ}$ zu schwärzen anfängt. Bemerkenswert aber ist, dass die Verbrennungsanalysen von dem in Wasserstoffstrom bei 110° getrockneten Aloin keine übereinstimmenden Resultate gaben.

Die Elementaranalyse des in Wasserstoffstrom bei 110° getrockneten Aloins ergab:

1.	0,1429 g Substanz verbrannte zu	0,3263 g CO_2	und	0,0794 g HO_2
2.	0,1932 „ „ „ „	0,4408 „ „ „		0,1109 „ „
3.	0,2702 „ „ „ „	0,6114 „ „ „		0,1618 „ „
4.	0,2340 „ „ „ „	0,5275 „ „ „		0,1390 „ „
5.	0,2286 „ „ „ „	0,5168 „ „ „		0,1352 „ „

Daraus ergibt sich in Prozenten:

	1.	2.	3.	4.	5.
C =	62,67	62,23	61,71	61,48	61,66
H =	6,17	6,37	6,25	6,60	6,57

Die Elementaranalyse des in Vakuumexsiccator über Schwefelsäure mehrere Tage getrockneten Aloins ergab:

1.	0,2056 g	Substanz verbrannte zu	0,4512 g	CO ₂ und	0,1108 g	H ₂ O
2.	0,210 "	"	"	0,4567 "	"	0,116 "
3.	0,315 "	"	"	0,6914 "	"	0,1712 "
4.	0,2138 "	"	"	0,4651 "	"	0,1075 "

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	Mittel:
C =	59,63	59,32	59,86	59,32	59,53
H =	5,98	6,13	6,00	5,59	5,92.

Berechnet für die Formel $C_{15}H_{18}O_7 \cdot C_{34}H_{38}O_{15} \cdot C_{25}H_{18}O_{11}$:

C =	59,62	59,47	59,52
H =	5,59	5,54	5,55.

Flückiger stellte die Formel $C_{34}H_{38}O_{15}$ auf, Tilden formuliert $C_{25}H_{18}O_{11}$, Groenewold $C_{24}H_{26}O_{10}$, Rochleder $C_{16}H_{18}O_7$ und Léger ebenfalls $C_{16}H_{18}O_7$. Wir formulieren auch $C_{16}H_{18}O_7$.

Weiter oben haben wir erwähnt, dass es uns nicht möglich war bei dem aus Alkohol krystallisierten Nataloin einen scharfen Schmelzpunkt zu erhalten. Krystallisiert man jedoch das Nataloin zuerst aus Eisessig und dann aus Alkohol, so erhält man es in prachtvoll ausgebildeten Nadeln, die scharf bei 202—204° schmelzen. Die alkoholische Lösung eines so gereinigten Präparates kann monatelang stehen ohne sich zu röten.

Die Elementaranalyse dieses Nataloins ergab ungefähr die gleichen Zahlen wie oben.

0,2136 g Substanz gaben 0,4636 g CO₂ und 0,1138 g H₂O.

Gefunden:

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_7$:

C = 59,20

59,62

H = 5,91

5,59.

Groenewold fand in dem Nataloin eine Methoxylgruppe. Er hat 2 Bestimmungen nach Zeisel gemacht und fand 6,59% und 7,45% Methoxyl, welche so ziemlich mit der Formel $C_{28}H_{38}(OCH_3)O_6$ stimmen, diese verlangt nämlich 6,54% Methoxyl. Wir haben die Analysen nachgeprüft und die Bestimmung der Methoxylgruppe nach der Methode von Zeisel ausgeführt.

1. 0,255 g Nataloin gaben 0,169 g Jodsilber

2. 0,2524 " " " 0,178 " "

Gefunden:

Berechnet für

1.

2.

 $C_{18}H_{18}(CH_3O)O_6$:

8,83

9,26

9,33% Methoxyl.

Das Molekül enthält also eine Methoxylgruppe.

Nataloin ist beinahe unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, löst sich ziemlich leicht in 70% Alkohol, Pyridin und warmer Essigsäure, gleichfalls löst es sich leicht in kaustischen Alkalien und Ammoniak und auch in kohlensaurer Alkalien. Diese Lösungen werden beim Stehen oder Erwärmen dunkler, frisch bereitet haben sie eine rein gelbe Farbe. Nataloin reduziert ammoniakalische Silberlösung leicht in der Hitze. In konzentrierter H_2SO_4 löst sich Nataloin mit roter Farbe. Eine alkoholische Lösung des Aloins nimmt nach und nach schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine rote Farbe an, wahrscheinlich infolge von Oxydation. Löst man das Aloin in starkem Ammoniak auf und neutralisiert rasch mit konzentrierter HCl , so scheidet sich ein harzartiger, granatroter Körper aus, welcher verwandt mit dem von Schaer aus Barbaloin dargestellten Aloinrot zu sein scheint.

Das Nataloin giebt die Borntraeger'sche und die Klunge'schen Reaktionen nicht, weder die Halogenidreaktion noch die Cyanreaktion. Mit Kupfersulfatlösung giebt Nataloin dieselbe kanariengelbe Färbung wie die übrigen Aloine. Mit einem Körnchen Jodsäure erhitzt oxydieren sich Nataloinlösungen sofort unter intensiver Rotfärbung. Nataloinlösungen zeigen keine grüne Fluoreszenz, wenn man sie mit Borax sättigt, sie färben sich hiermit rot bei längerem Stehen. Eine nicht zu verdünnte alkoholische Nataloinlösung färbt sich mit Piperidin gelb, welche Farbe nach einiger Zeit bei Umschütteln in Orange übergeht. Versetzt man eine Lösung von Nataloin in Natronlauge mit einem Kryställchen Ammoniumpersulfat, so nimmt sie Violett färbung an, wird diese Lösung mit HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so giebt der Aether mit Ammoniak keine Emodinreaktion, wie dies bei dem Cap- und Ugandaaloin der Fall ist. Setzt man zu einer Lösung des Nataloins in konzentrierter H_2SO_4 ein Körnchen Kaliumbichromat, so entsteht eine grüne Färbung, dieselbe Färbung entsteht auch, wenn man über eine Lösung in konzentrierter H_2SO_4 , einen mit rauchender HNO_3 befeuchteten Glasstab hält (Histedt'sche Reaktion). Brom und Jod oxydieren eine alkoholische Nataloinlösung unter intensiver Rotfärbung.

Durch Oxydation mit Salpetersäure zersetzt sich das Nataloin sofort unter heftigem Aufbrausen, und nach Abdestillieren der Säure konnte leicht Oxalsäure und Pikrinsäure nachgewiesen werden, Chrysaminsäure dagegen war nicht gebildet worden. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch färbt sich die Lösung grün und schäumt ein wenig auf, aber beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser blieb alles in Lösung, aus welcher Aether beinahe nichts aufnahm. Nach Abdestillieren des Aethers roch der Rückstand nach Fettsäuren.

Versuche mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin Verbindungen darzustellen verliefen negativ.

Acetylierung des Nataloins: Das Nataloin lässt sich mit Leichtigkeit durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetylieren. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert zunächst ein Körper in farblosen, quadratischen Prismen, während die Hauptmenge nach Verdunsten des Alkohols als eine gelbliche harzartige Masse zurückbleibt. Tilden hält das farblose krystallinische Acetylierungsprodukt für ein Hexaacetylnataloin. Der Körper enthielt in der That den Acetylrest (nachgewiesen durch Alkohol und H_2SO_4). Unsere Analysen stimmen aber nicht auf die Formel eines Acetylderivates des Nataloins. Möglich scheint es zu sein, dass das Nataloin beim Acetylieren teilweise in ein Kondensationsprodukt übergegangen ist, welches alsdann acetyliert wurde. Dass der Körper ganz farblos ist und dass der Schmelzpunkt höher liegt als derjenige des Nataloins deutet darauf hin. Er schmilzt bei ca. 240° (nach Groenewold bei 250° — 255°) unter Zersetzung und löst sich in konzentrierter H_2SO_4 mit rein gelber Farbe.

Die Verbrennungen gaben folgende Zahlen:

1. 0,1942 g Substanz gaben 0,4324 g CO_2 und 0,1096 g H_2O
2. 0,2521 „ „ „ 0,5593 „ „ „ 0,136 „ „

Gefunden:

1.	2.
$\text{C}_i = 60,72$	60,51 %
$\text{H} = 6,27$	6,04 „

Es lag nun nahe anzunehmen, dass der amorphe gelbe Rückstand das Acetylderivat des Nataloins enthalte. Wir lösten ihn in Eisessig und gossen die Lösung in viel destilliertes Wasser ein, dabei fiel der Körper als ein flockiger, gelbweisser Niederschlag aus, welcher durch mehrmaliges Auswaschen leicht zu reinigen war. Beim Trocknen wurde die Substanz als ein schön gelber Körper erhalten. Derselbe war amorph, gab mit H_2SO_4 und Alkohol Essigätherreaktion, sowie auch die Kakodylreaktion, enthielt also den Acetylrest. Er löst sich in conc. H_2SO_4 mit schön grüner Farbe auf. Eine Lösung desselben in verdünntem Alkohol fluoresciert prachtvoll blau, diese Fluorescenz zeigte das oben beschriebene farblose Acetylierungsprodukt nicht.

Die Analysen ergaben:

1. 0,1888 g Substanz gaben 0,4058 g CO_2 und 0,0952 g H_2O
2. 0,2170 „ „ „ 0,466 „ „ „ 0,1035 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	Mittel:	$C_{16}H_{18}(CH_3CO)_5O_7$:
C = 58,61	58,57	58,59	58,64 %
H = 5,60	5,58	5,59	5,26 „

Es war also ein Pentaacetylderivat entstanden. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 125° — 126° , er schmilzt ohne Zersetzung zu einer rotgelben Flüssigkeit. Er war aus keinem Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten.

Benzoylierung des Nataloins: Benzoylchlorid wirkt sowohl in alkalischer Lösung als in Pyridinlösung substituierend auf das Nataloin ein. Lässt man Benzoylchlorid im Ueberschuss auf eine Pyridinlösung des Nataloins einwirken, so scheidet sich beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser eine weiche, gelbe Schmiere aus, welche durch Waschen mit HClhaltigem Wasser härter wird. Nach mehrmaligem Ausscheiden aus Alkohol bekommt man es als ein amorphes, gelbliches Pulver, welches beim Erhitzen in einem Reagenzglas Benzoesäure abgibt. Léger hat 2 Benzoylderivate, ein Tri- und ein Tetra-Benzoylnataloin dargestellt, beide waren amorph. Unsere Analysen stimmen am besten auf ein Pentabenzoylderivat. Es schmolz bei 168° .

Die Elementaranalyse ergab:

1. 0,1848 g Substanz gaben 0,4913 g CO_2 und 0,0832 g H_2O
2. 0,120 „ „ „ 0,3202 „ „ „ 0,0527 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	Mittel:	$C_{16}H_{18}(C_6H_5CO)_5O_7$:
C = 72,50	72,77	72,63	72,68 %
H = 5,00	4,88	4,94	4,52 „

Sowohl beim Acetylieren als bei der Benzoylierung ist also ein Pentaderivat gebildet worden. Das Nataloin enthält also 5 OH-Gruppen, und da in ihm eine Methoxylgruppe nachgewiesen worden war, kann man seine Formel schreiben: $C_{16}H_{10}O(OH)_5(OCH_3)$.

Einwirkung von Salzsäure. Oesterle¹⁾ hat durch Einwirken von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung des Barbaloins Emodin erhalten. Zu einer Lösung von 5 g Nataloin in 150 cm³ 96%igem Alkohol fügten wir 10 cm³ konzentrierte Salzsäure und kochten die Mischung 24 Stunden am Rückflusskühler. Die Lösung wurde nach und nach dunkelrot gefärbt und nach 24 Stunden braunrot. Die filtrierte Flüssigkeit wurde beiseite gestellt, und es schied sich dann, neben viel unverändertem Aloin, auch ein schwarzer, nigrinartiger Körper

1) Arch. d. Pharm. 1899, S. 81.

ab, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100°, zwischen Uhrgläsern erhitzt ein Sublimat von feinen, kleinen Nadeln lieferte. Das Sublimationsprodukt löste sich in Aether leicht, schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak, so färbt sich dasselbe prachtvoll kirschrot, welche Reaktion für die Oxymethyl-anthrachinone charakteristisch ist. Wahrscheinlich hat sich also ein Emodin gebildet. Die Ausbeute war aber so gering, dass keine Analysen ausgeführt werden konnten.

Das Nataloinrot, das Harz der Natalaloë und das Nataloresinotannol.

Tschirch und Pedersen¹⁾ haben nachgewiesen, dass das Harz der Barbadosaloë als Zimmtsäureester des Aloresinotannols aufzufassen ist.

Wir stellten uns das Reinharz in ähnlicher Weise wie Pedersen dar. Die alkoholische Harzlösung von der Nataloindarstellung her-rührend (s. oben) wurde zur Hälfte abdestilliert und durch mehr-maliges Füllen mit angesäuertem Wasser gereinigt. Die Fällung wurde solange fortgesetzt bis die Fällungsflüssigkeit farblos ablief. Die wässerige Fällungsflüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisiert und auf dem Wasserbade unter Umrühren eingedampft. Die Flüssigkeit wurde jedesmal intensiv rot gefärbt und aus der stark eingedampften Lösung schied sich ein harzartiger Körper von prachtvoll granatroter Farbe aus. Man kann sich (vergl. oben unter Nataloin) die Sache vielleicht so denken, dass das in Lösung gegangene Aloin, sich oxydiert hat, und dass der Körper als ein Oxydationsprodukt des Nataloins zu betrachten ist. Es löst sich in warmem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Durch Extrahieren mit Chloroform am Rückflusskühler und Eindampfen des Chloroformextraktes, erhält man den Körper als eine violettrote, harzartige Substanz, welche als Nataloinrot bezeichnet werden kann. Das Nataloinrot ist leicht löslich in Alkohol, Ammoniak und Alkalien, wenig in Aether und Chloroform und gar nicht in Petroläther, Benzol und Tetrachlor-kohlenstoff. Auch löst es sich leicht in wässriger Chloralhydratlösung, in welcher Lösung die schöne rote Farbe sich besonders geltend macht. Eine wässerige Lösung desselben kann tagelang stehen, ohne dass die Farbe merkbar an Intensität abnimmt, fügt man zu dieser Lösung reduzierende Substanzen wie Pyrogallol oder Natriumsulfurosum so geht schliesslich die Farbe nach tagelangem Stehen in eine gelb-liche über.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1899, S. 200. Vergl. auch die Bemerkungen in Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter. Gebr. Bornträger, 1900.

Das Reinharz von Natalaloë zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse und hatte dasselbe Aussehen wie dasjenige von Barbadosaloë. Bei der Verseifung mit 2%iger Kalikarbonatlösung unter Durchleiten von Wasserdampf, geht ins Destillat ein aromatisch riechender Körper über, und das Destillat giebt mit Jod und Kalilauge die Jodoformreaktion. Die Verseifung wurde wochenlang fortgesetzt, die Verseifungsflüssigkeit aber täglich oder später nach mehreren Tagen mit H_2SO_4 zerlegt, wobei das Nataloresinotannol ausfiel. Dasselbe wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Auf diese Weise bekommt man es schliesslich aschefrei. Das Nataloresinotannol bildet nach dem Trocknen ein braunes Pulver, es gab dieselben Reaktionen und verhält sich den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber wie das Resinotannol von Barbadosaloë. Die alkoholische Lösung des Nataloresinotannols gab mit Eisenchloridlösung einen schwarzbraunen, mit Kaliumpyrochromat einen braungelben und mit Bleiacetat einen braunen Niederschlag. In derselben Lösung giebt konzentrierte alkoholische Kalihydratlösung einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher sich bei Zusatz von Wasser wieder löst.

Bei 100° getrocknetes Nataloresinotannol gab in Sauerstoffstrom verbrannt folgende Analysenzahlen:

1.	0,2077 g Substanz	gaben 0,490 g CO_2	und 0,1062 g H_2O
2.	0,1984 " "	" 0,4702 " "	" 0,1031 " "
3.	0,2214 " "	" 0,5208 " "	" 0,1144 " "
	Gefunden:		
1.	2.	3.	Mittel:
C = 64,34	64,63	64,15	64,37 %
H = 5,68	5,76	5,74	5,72 "
	Berechnet für		
	$C_{33}H_{23}O_8$:		
	64,07 %		
	5,30 ,		

Die mit H_2SO_4 gefällte Verseifungsflüssigkeit, wurde mit Aether geschüttelt. Beim Abdestillieren hinterliess der Aether einen Rückstand, welcher stark nach Fettsäuren roch. Der Rückstand wurde in Wasser aufgelöst. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und einigen Tropfen Alkohol und Behandeln mit Tierkohle erhielten wir einen in langen seideglänzenden Nadeln krystallisierenden Körper. Er schmolz scharf bei 206° und eine Lösung desselben gab mit Eisenchlorid eine dunkel goldbraune Färbung.

Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben:

1.	0,1828 g	gaben 0,4412 g CO_2	und 0,0846 g H_2O .
2.	0,2133 " "	" 0,5142 " "	" 0,098 " "
In Prozenten:			Berechnet für
1.	2.	$C_8H_4OHCHCHCOOH$:	
C = 65,82	65,74	65,85 %	
H = 5,14	5,10	4,87 "	

Der Körper war demnach Parakumarsäure. Man darf hieraus schliessen, dass das Harz der Natalaloe ein Parakumarsäureester des Nataloresinotannols ist.

Benzoylierung des Nataloresinotannols. In alkalischer Lösung lässt sich Nataloresinotannol leicht benzoylieren. Das Benzoylderivat ist im Gegensatze zu dem Nataloresinotannol in Chloroform leicht löslich, und wird gereinigt durch Eingiessen der Chloroformlösung in conc. Alkohol. Dadurch fällt das Benzoylderivat als ein voluminöses hellbraunes Pulver aus. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Nataloresinotannol und Benzoesäure gespalten.

Die Verbrennungsanalysen des Benzoylderivates ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1697 g Substanz gaben 0,4474 g CO_2 und 0,0735 g H_2O
2. 0,1621 „ „ „ 0,4265 „ „ „ 0,0675 „ „

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.	Mittel:	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_4\text{O}_8$:
C = 71,90	71,76	71,83	72,28 %
H = 4,81	4,62	4,71	4,58 „

Die Analysen stimmen am besten auf ein Tetrabenzoylderivat, und besitzt demnach das Nataloresinotannol wenigstens 4 OH-Gruppen. Man kann also seine Formel schreiben: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4(\text{OH})_4$.

Durch Oxydation mit Salpetersäure lietierte das Nataloresinotannol Kohlensäure, und in dem Rückstand konnte Oxalsäure und Pikrinsäure nachgewiesen werden.

Die Kalischmelze des Nataloresinotannols lieferte ausser reichlichen Mengen Kohlensäure, auch Fettsäuren und Phloroglucin. Phloroglucin wurde nachgewiesen durch die Fichtenspanreaktion. Die wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung.