

Untersuchungen über das Olivenharz

Von
Friedrich Reinitzer

Aus dem Botanischen Institut der Technischen Hochschule in Graz
(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1924)

I. Geschichte.

Von älteren Stämmen des gemeinen Ölbaumes (*Olea europaea* L.) wird seit altersher ein Harz gesammelt, das allgemein als Gummiharz bezeichnet worden ist. Im Jahre 1815 wurde das Harz von M. Paoli in einer Dissertation beschrieben und untersucht und als gomme d'olivier bezeichnet.¹ Ein Jahr später machte Pelletier nähere Mitteilungen über das Harz.² Er fand, daß es aus einem amorphen Harz und einem krystallisierbaren Körper besteht, den er Olivil nannte. Ferner sollte nach ihm darin durch Kalk eine sehr kleine Menge Benzoesäure nachweisbar sein. Einen Gehalt an Gummi gab er nicht an. Im Jahre 1832 machte er neue Mitteilungen über das Olivil und einige Angaben über das Olivenharz.³ Darnach war dieses »angebliche Gummi« schon den Römern bekannt, die es bei der Behandlung von Wunden verwendeten. Es fließt in den südlichen Gegenden Italiens als Pflanzensaft aus dem Stamme des Ölbaumes und wird nach der Stadt Lecce in Kalabrien gomme di Lecce genannt. Für das Olivil stellte er auf Grund seiner Analysen die Formel $C_{12}H_9O_4$ auf.

Kosteletzky teilt in seiner medezinisch-pharmazeutischen Flora⁴ mit, daß die älteren Stämme des Ölbaumes ein vanilleartig riechendes Harz von sich geben, welches dem Storax sehr ähnlich ist, auch wahrscheinlich früher als eine Sorte des Storax in granis im Handel vorkam, jetzt aber in ganz Italien zum Räuchern dient und in der neuesten Zeit gegen Fieber empfohlen wurde. Im Jahre 1845 erschien eine größere Arbeit von Sobrero über das Ölbaumharz und das Olivil,⁵ in welcher er mitteilt, daß das Harz vom wilden Ölbaum des südlichen Italiens und der Insel Sardinien stamme und unter dem Namen »Gummi des Olivenbaumes« in den Handel komme. Die Anwendung des Harzes scheine sich auf Italien und Sardinien zu beschränken, da er es in Paris vergeblich bei den ersten Drogisten gesucht und das von ihm untersuchte Harz von Turin erhalten habe. Er gibt ausdrücklich an, daß es ohne bemerklichen Geruch sei, jedoch auf einem Metallblech erhitzt, dicke Dämpfe entwickle, die einen sehr angenehmen, an Benzoeharz und Gewürznelkenöl erinnernden Geruch verbreiten. Dieser Eigenschaft verdanke es seine Anwendung in Italien und Sardinien, wo man es zum Räuchern der Krankenzimmer braucht, indem sein Geruch im übrigen in keinerlei Weise beschwerlich falle. Der Hauptinhalt seiner Arbeit bezieht sich auf das Olivil, dem er eine ganz andere Formel gibt als Pelletier, nämlich

¹ Giornale di Fisica etc. di Brugnatelli, 5^e bim. 1815. Diese Angabe stammt von Pelletier, der über den Inhalt der Arbeit nichts angibt. Sie ist mir leider nicht zugänglich.

² Journ. de Pharm. 2. vol. 1816, p. 337, und Annales de Chim. et de Physique, III, 1816, p. 105.

³ Annales de Chimie et de Physique, 51, 1832, p. 196, und Liebigs Annalen, 6, 1833, p. 31.

⁴ Kosteletzky, Allgem. medizin.-pharmaz. Flora, Prag, 1831 bis 1836, 3. Bd. (1834), p. 999.

⁵ Ascanio Sobrero, Über das Harz des Olivenbaumes und über das Olivil, Annalen der Chemie und Pharmazie, 54, 1845, p. 67.

$C_{14}H_{18}O_5$ und dessen Eigenschaften er eingehend beschreibt. Am eingehendsten behandelt er sein Verhalten bei der trockenen Destillation, bei welcher es einen der »Nelkensäure« (Eugenol) sehr ähnlichen Körper liefert, den er Pyrolivilsäure nennt. In späterer Zeit scheint das Harz nur wenig beachtet worden zu sein. Ich fand nur eine kurze Angabe darüber in Wittstein's Handwörterbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreiches,¹ in welcher es als Gummiharz bezeichnet und behauptet wird, daß es besonders in Ägypten und Äthiopien gesammelt werde und das Elemi der alten Offizinen sei. Es soll nach ihm beim Erwärmen nach Vanille und Benzoesäure (!) riechen.

Schon Sobrero's Arbeit war hauptsächlich dem Olivil gewidmet, dessen Eigenschaften und chemisches Verhalten er beschrieb. Weit eingehender wurde das Olivil von Körner und Carnelutti im Jahre 1882 untersucht.² Seltsamerweise ist diese Arbeit gänzlich unbekannt geblieben. Sie ist weder im chemischen Zentralblatt noch in den Ber. der Deutschen chem. Ges., noch in Beilstein's Handbuch und Richter's Kohlenstoffverbindungen angeführt. Auch in Wehmer's Pflanzenstoffen und Czapek's Biochemie fehlt sie. In dieser Arbeit werden eine Reihe von Umsetzungen und Abkömmlingen des Olivils, dem die Formel $C_{14}H_{16}O_5$ erteilt wird, sowie auch ein Isoolivil mit mehreren Abkömmlingen beschrieben. Besonders bemerkenswert ist es, daß die Verfasser durch Oxydation von Methylolivil Veratrumsäure, durch Oxydation von Äthylolivil Methyläthylprotokatechusäure und durch Schmelzen mit Ätzkali Protokatechusäure erhielten und daß sie durch Oxydation des Olivils mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Vanillin bekamen. Leider ist diese Arbeit nur ein kurzer Bericht ohne alle Belege und ohne genaue Schilderung der Arbeitsweise. Eine ausführlichere Mitteilung vermochte ich nicht zu finden. Körner kam erst 6 Jahre später noch einmal auf diese Arbeit zu sprechen, und zwar in einer einleitenden Bemerkung zu einer Arbeit über das Syringin.³ Er teilt dort mit wenigen Worten mit, daß er durch neu gefundene Tatsachen veranlaßt worden sei, dem Olivil die Formel $C_{25}H_{32}O_{10}$ zu erteilen, die auch mit seinen früheren Analysen gut übereinstimme. Der Vollständigkeit wegen muß noch eine frühere Arbeit von Amato erwähnt werden,⁴ in welcher das Verhalten des Olivils zu Jodwasserstoffsäure behandelt wird. Das Olivenharz wird dann nur noch ein einzigesmal erwähnt, und zwar in einer Patentbeschreibung als Rohstoff zur Darstellung von Vanillin.⁵ Seit dieser Zeit, also seit dem Jahre 1888, hat sich niemand mehr mit dem Harz und dem Olivil beschäftigt, obwohl die Untersuchung des letzteren nach seinen Eigenschaften und seinen Beziehungen zu bekannten Verbindungen die Gewinnung bedeutungsvoller Einblicke verspricht und keine besonderen Schwierigkeiten erwarten läßt.

Meine Aufmerksamkeit wurde auf das Olivil durch das von mir in der Siambenzoe aufgefundene Lubanol gelenkt, als dieser Körper durch Zinke als Koniferylalkohol erkannt worden war.⁶ Es ist ja sehr auffallend, daß nicht nur dieser Alkohol und sein Glukosid in der Rinde vieler Bäume vorkommt oder durch Verwundung in größerer Menge entsteht, wie beim Benzoebaum, sondern daß auch andere ihm sehr nahestehende Phenolalkohole in Rinden und anderen Pflanzenteilen

¹ Breslau, 1882, p. 591.

² *Intorno all'olivile ed alcune sue trasformazioni. Nota dei Prof. G. Körner e G. Carnelutti, Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere Rendiconti, Ser. II, Vol. 15, 1882, p. 654—660. Vorgelegt in der Sitzung vom 14. Dezember.*

³ *Intorno alla Siringina, un glicoside della Syringa vulgaris, Nota del M. E. G. Körner. Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere, Rendiconti (2), 21, 1888, p. 563.*

⁴ *Gazz. chim. ital., 1878. Ber. der Deutschen chem. Ges., 11, p. 1251.*

⁵ *Aug. Scheidel, Mailand, Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus dem sogenannten Olivil, dem Harz des Olivenbaumes. Ber. der Deutschen chem. Ges., 1888, 18 (3), p. 685.*

⁶ *Reinitzer, Archiv der Pharmazie, 252, 1914, p. 341; 259, 1921, p. 60. Zinke, Monatshefte für Chemie, 41, 1920, 423; 42, 1921, 447.*

nachgewiesen sind und daß auch die ihm nahestehende Ferulasäure, Kaffeesäure, Parakumarsäure und Zimmtsäure in einer Anzahl Harzen als wesentliche Bestandteile vorkommen. Am nächsten steht dem Koniferylalkohol das Syringenin, das ein Methoxykoniferylalkohol ist und wie dieser als Glukosid, Syringin in Rinden vorkommt. Es findet sich in der Rinde von *Syringa*, *Ligustrum*, *Fraxinus*, *Olea*, *Forsythia*, *Phillyrea*, *Jasminum*, also lauter Oleaceen, aber auch in der Rinde von *Lonicera* und *Robinia Pseudacacia*, welche letztere auch die zugehörige Syringasäure enthält.

Bei Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse ist es ungemein wahrscheinlich, daß das Olivil dem Koniferylalkohol und dem Syringenin sehr nahe steht. Da es nun die Hauptmasse des Olivenharzes bildet und der Koniferylalkohol ebenfalls bei der Bildung verschiedener Harze stark beteiligt zu sein scheint, ist es sehr zu hoffen, durch eingehende Untersuchung des Olivils neue wertvolle Einblicke in die Chemie und Entstehung der Harze zu bekommen. Ich beschloß daher die Untersuchung des Olivils neuerdings aufzunehmen und bemühte mich, das Olivenharz zu erhalten. Dies erwies sich jedoch als sehr schwierig. Sowohl den großen wie auch den kleineren Drogenhandlungen Österreichs und des Deutschen Reiches, die ich um die Beschaffung anging, war es unbekannt und es gelang ihnen nicht, es aus Italien zu erhalten. Ich schrieb an die Vorstände verschiedener botanischer Gärten des mittleren und südlichen Italiens, an Händler und Konsulate ohne wesentlichen Erfolg. Endlich erhielt ich nach fast 9 Monate währendem Suchen von dem Handelshaus Alessandro Squadrilli in Neapel die Nachricht, daß es ihm mit sehr großer Mühe gelungen sei, über 2 kg dieses Harzes zu erhalten. Das Harz muß also jedenfalls jetzt sehr selten geworden sein. Die Akademie der Wissenschaften in Wien hat mir in dankenswerter Weise den Anschaffungspreis des Harzes aus den Erträgen des Legates Scholz bewilligt, wodurch es mir möglich geworden ist, die ganze verfügbare Menge zu erwerben, wofür ich ihr hiermit meinen besonderen Dank ausspreche.

II. Eigenschaften des Olivenharzes.

Da die Eigenschaften des Harzes bisher nirgends eingehender beschrieben worden sind und wohl nur wenige Menschen in die Lage kommen dürften, es aus eigener Anschauung kennen zu lernen, will ich es im folgenden zunächst möglichst sorgfältig und genau beschreiben und dann in einer folgenden Mitteilung das Olivil behandeln, dessen Darstellung bereits im Gange ist.

Aussehen. Das Harz stellt kugelige oder ellipsoidische, tropfenförmige oder unregelmäßig knollige lose Stücke dar. Seltener sind stengelige oder walzenförmige Formen. Die Kugeln haben am häufigsten einen Durchmesser von 6 bis 9 mm, mitunter bis 15 mm und ein Gewicht von etwa 0.1 bis 0.5 g. Die kleinsten Kügelchen von nur 3.5 mm Durchmesser sind nur 0.05 g schwer. Die ellipsoidischen, tropfenförmigen und knolligen Stücke erreichen eine Länge von 20 mm, vereinzelt auch mehr, und ein Gewicht bis zu 4 g. Die stengeligen und walzenförmigen Stücke haben einen Durchmesser von 4.5 bis 6 mm und eine Länge von 12 bis 22 mm. Außerdem finden sich aber auch flache, klumpige Stücke mit oft deutlich faltiger Oberfläche, die bis 25 mm Länge und 15 mm Breite erreichen. Von allen diesen Formen finden sich Bruchstücke verschiedener Größe und Gestalt in reichlicher Menge. Ihre Bruchflächen sind flachmuschelartig. Endlich finden sich kleinere und große Klumpen, die aus diesen Formen durch festes Verkleben

entstanden sind und einen Durchmesser von 3 bis 9 *cm* erreichen. Sie haben ein Gewicht von 22 bis 470 *g*. Die großen Klumpen lassen an einzelnen Stellen noch deutlich Abdrücke einer groben Sackleinwand und Einschnürungen eines Strickes erkennen. Die Grenzen der zusammengekneteten Stücke sind sehr deutlich erkennbar, die runden Formen gegenseitig abgeplattet und manchmal etwas verdrückt. Zwischen ihnen sind nur wenige Luftlücken übriggeblieben, meist in den Ecken, seltener in den Kanten. Aus diesen Erscheinungen muß geschlossen werden, daß das Harz ursprünglich weich, knetbar und klebrig gewesen und in diesem Zustande von Menschenhand in größere Klumpen zusammengeknetet worden ist. Alle diese Harzstücke sind durchgehend weiß bestäubt, und zwar schwach bis sehr stark. Der Staub ist bei Vergrößerung leicht als Harzbruch erkennbar. Das Harz ist ziemlich spröde und brüchig. Es ist gänzlich geruchlos und schmeckt stark bitter mit einem süßlichen Nebengeschmack, was schon Pelletier angibt.

Die einzelnen Stücke sind entweder völlig klar, durchsichtig, oder weitaus häufiger mehr oder weniger trüb. Gewöhnlich ist die Trübung innen stärker als am Umfang. Betrachtet man dünne Splitter trüber Stücke in Chloralhydratlösung oder Glycerin unter dem Mikroskop, so sieht man neben zahlreichen Luftbläschen dicht stehende Büschel von feinen langen und kurzen Krystallnadeln, ferner schön ausgebildete gedrungene Prismen und Täfelchen, einzeln und in Büscheln, in einer glasigen Grundmasse, die sich ziemlich leicht im Chloralhydrat löst. Die Krystalle lösen sich später ebenfalls auf. In Glycerin erfolgt die Auflösung beträchtlich langsamer. Die Trübung rührt also von Luftbläschen und Krystallen her und ist am Umfang der einzelnen Stücke offenbar deshalb geringer, weil dort die Luftbläschen, so lange das Harz noch weich war, entweichen konnten. Die Trübung findet sich auch manchmal nur an einer oder an wenigen Stellen in sonst ganz klaren Stücken und ist entweder wolkig oder mitunter ganz scharf abgesetzt. In letzterem Falle läßt sich fast immer eine Verklebung verschiedener Stücke erkennen.

Wäscht man die Bestäubung mit Wasser ab, so bleibt manchmal noch eine sehr dünne, weiße oder gelbliche, kreibige Kruste übrig, die gewöhnlich nur in den Vertiefungen erhalten und oft durch seichte, glänzende, feine Furchen durchzogen und gefeldert ist. Mitunter ist diese Kruste so dünn, daß sie nicht kreibig, sondern nur als mattes Häutchen erscheint. Wahrscheinlich bildet sich beim Eintrocknen des frisch ausgetretenen Harzsaftes eine solche dünne häutige Kruste, die durch weiteres Eintrocknen so sehr schrumpft, daß sie felderig zerreißt, wodurch zwischen den Feldern seichte Furchen entstehen. Läßt man frisch gewaschene, noch nasse Stücke an der Luft trocknen, so wird die Oberfläche überall dort, wo keine Kruste vorhanden ist, stark glänzend, wogegen die krustigen Stellen matt bleiben.

Farbe. Die vorherrschende Farbe ist honiggelb bis braun, doch schwankt die Farbe in weiten Grenzen. Es kommen ganz lichtgelbe (146),¹ schön rötlichgelbe (107), rotbraune (79 und 80), gelbbraune (104 und 105) und tief dunkelbraune (64 und 65) Farben vor. Diese Farben sind mitunter am gleichen Stück nebeneinander zu finden. Die trüberen Stücke erinnern stark an knochigen Bernstein; sie sind hellgelblichweiß (0146 und 146) oder rötlichweiß (121) oder hellbräunlichweiß (127, 132, 142).

Schmelzen. Im Schmelzpunktröhrchen beginnt das feingepulverte Harz bei 54° C. zu sintern. Hat man das Harzpulver von einem hellgefärbten klaren Stück angefertigt, so sintert es bei 60° zu einem verbogenen Stäbchen zusammen, das bei 80° zäh zu fließen beginnt, aber erst bei 90° sich an die Wände anlegt, ohne jedoch unten zusammenzuzießen. Dunkles, trübes Harz beginnt schon bei 75° zäh zu fließen und füllt bei 80° bereits das Röhrchen völlig aus.

Hält man ein Harzstück in einiger Höhe über eine kleine Flamme, so erweicht es rasch, schmilzt und läßt sich dann sehr leicht wie Wachs kneten, ohne an den Fingern zu kleben. Es ist aber flüssiger, weicher und minder zäh wie Wachs. Formt man eine Stange daraus und sucht sie wie Siegellack anzuzünden und auf ein Papier abzutropfen, so verlöscht die Flamme rasch, das Harz tropft sehr schnell und dünnflüssig ab und haftet fest am Papier, wenn es genügend heiß aufgetropft war. Das noch flüssige Harz läßt sich leicht in dünne Fäden ziehen, die sehr spröde sind.

Erhitzt man das Harz auf einem Blech oder einer Porzellanplatte, so schmilzt es, bräunt sich, schäumt stark und entwickelt einen dicken weißen Rauch, der stark nach Nelkenöl riecht. Erhitzt man es im einseitig geschlossenen Rohr, so schäumt es ebenfalls stark, es destilliert Wasser ab, dann ein öliger Körper, der stark nach Eugenol riecht und Lakmuspapier stark rötet. Stärkeres Erhitzen vermehrt die Menge des Wassers und Öles noch beträchtlich. Eine wässrig-alkoholische Lösung dieses Öles gibt mit Eisenchlorid einen schmutzig braungrünen Niederschlag.

Löslichkeit. In kaltem Wasser ist das Harz soweit klar löslich, daß es ihm den süßlich bitteren Geschmack verleiht. Läßt man ein klares Harzstück in Wasser liegen, so wird die äußere Schicht weich, klebrig und fadenziehend. Nach 13 Tagen ist diese Schichte 4 bis 5 mm dick und von harten ausgeschiedenen Krystallen ganz körnig. Am Rande der Wasseroberfläche scheiden sich harte farblose krystallinische Krusten ab. Am Boden des Gefäßes und am Harzstück selbst entwickeln sich allmählich

¹ Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Farben des Code des Couleurs von Klinksieck und Valette, Paris, 1908. Da genauere Farbenangaben wegen der starken Schwankungen umständlich und bedeutungslos wären, wurde auf die Ostwald'sche Bezeichnung verzichtet.

Büscheln von *Streptothrix*. In heißem Wasser löst sich viel mehr. Die Lösung trübt sich beim Auskühlen stark milchig. Alkohol löst bis auf die mechanischen Verunreinigungen alles. Es kann somit kein Gummi darin enthalten sein. Übergießt man ein vollkommen klares, krystallfreies Harzstück mit einer kleinen Menge Alkohol, so daß es damit eben nur bedeckt ist, so bilden sich während des Lösens in der Umgebung anfangs wenige, dann immer mehr Krystalle. Wenn das Harz gelöst ist, ist der Boden des Gefäßes mit Krystallen ganz bedeckt. Diese Krystalle werden von Körner und Carnelutti als das Äthylalkoholat des Olivils angesehen. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so tritt erst bei stärkerem Verdünnen eine milchige Trübung auf. Äther erzeugt in ihr weder eine Trübung noch einen Niederschlag, noch Krystalle. Beim Eindunsten hinterläßt sie eine glasige Kruste, die durch Übergießen mit wenig Wasser krystallinisch wird. Gegen Methylalkohol verhält sich das Harz ganz ähnlich wie gegen Äthylalkohol. Die durch ihn erzeugten Krystalle sind nach Körner und Carnelutti das Methylalkoholat des Olivils. In Essigsäure ist das Harz leicht löslich. Die Lösung gibt beim Eindunsten keine Krystalle. Sie trübt sich erst bei stärkerem Wasserzusatz. Essigester löst das Harz langsam, aber vollständig auf. Aus der Lösung setzen sich nach längerer Zeit sehr schöne Krystalle in reichlicher Menge ab. In Äther ist das Harz äußerst wenig löslich. Der glasige Rückstand dieser Lösung kann durch Alkohol zur Bildung von Krystallen veranlaßt werden. Auch Chloroform, auf dem das Harz schwimmt, löst nur sehr wenig davon auf. Noch weniger löst Tetrachlorkohlenstoff, auf dem das Harz ebenfalls schwimmt. Benzol und Petroläther lösen nur Spuren. In Schwefelkohlenstoff wird das Harz nach vielen Tagen äußerlich weich und klebrig, es lösen sich aber nur Spuren darin auf. Etwas mehr geht in Lösung, wenn man eine mit etwas Wasser versetzte alkoholische Lösung mit Schwefelkohlenstoff schüttelt, weil letzterer Alkohol aufnimmt. Eine gesättigte wässrige Lösung von Chloralhydrat löst das Harz ziemlich leicht und rasch mit grünlich brauner Farbe (154). Die Lösung ist ganz klar. Glycerin löst es sehr langsam mit blaßgelber Farbe, läßt jedoch einen Teil als feinflockige Trübung ungelöst. Azeton löst das Harz sehr leicht. Krystallbildung konnte aus dieser Lösung nicht beobachtet werden. Von rauchender Salzsäure wird es sehr langsam gelöst. Die Lösung ist zunächst gelb, wird rasch grünlich und trübt sich bald durch Ausscheidung eines feinflockigen, schmutzig rostroten Niederschlages, wobei die Lösung blaßrot wird. Verdünnt man diese Lösung mit viel Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so tritt keine Fluoreszenz auf. Konzentrierte Schwefelsäure von 1·839 spezifischem Gewicht löst das Harz mit blutroter Farbe (32), die bei weiterem Lösen immer dunkler (28) und nach 5 bis 6 Stunden tief violettrot wird (579, 580). Fünfprozentige Natronanlauge löst es leicht und rasch zu rötlichgelber Flüssigkeit, aus der es durch Ansäuern mit Salzsäure als grobflockiger

schmutzig gelblicher Niederschlag gefällt wird. Ebenso leicht löst es sich in Ammoniak mit grünlich bräunlicher Färbung. Durch Borax und Dinatriumphosphat scheint die Löslichkeit in Wasser nur unbedeutend erhöht zu werden. Natriumkarbonat löst nur einen Teil des Harzes mit lichtgelber Farbe. Ein erheblicher Anteil bleibt als amorphe Masse ungelöst. Da Olivil in Natriumkarbonat leicht löslich ist, so muß der unlösliche Körper ein zweiter Bestandteil des Harzes sein. Ganz ähnlich wirkt auch Natriumhydrokarbonat.

Spezifisches Gewicht. Die Bestimmung wurde in Benzol vorgenommen, und zwar durch Einsenken an einem sehr dünnen, eingeschmolzenen Aluminiumdraht. Stückchen, die gänzlich frei von Luftbläschen waren, konnten leider nicht gefunden werden, doch war die Zahl und Größe der Bläschen bei den ausgewählten Stücken sehr gering. Drei Bestimmungen ergaben folgende Zahlen:

1. 1.321
2. 1.312
3. 1.326

Die letzte Zahl dürfte am richtigsten sein, da das zu ihrer Bestimmung verwendete Stück am wenigsten Luft enthalten hat.

Reaktionen. Wie schon Pelletier und später Sobrero angegeben hat, wird eine alkoholische Lösung des Harzes durch Salpetersäure in der Kälte tiefrot gefärbt. Diese Färbung kommt dem Olivil zu und tritt selbst in sehr verdünnten Lösungen und mit schwacher Salpetersäure ein. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Harzes mit so viel Wasser, daß eine sehr schwache, bleibende Trübung eintritt und setzt etwas Eisenchlorid zu, so tritt zunächst eine schmutzig violette Färbung ein, die durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid rostbraun wird, wobei sich ein viel hellerer, flockig-käsiger Niederschlag abscheidet. Durch Natronlauge entsteht eine tief rotbraune klare Lösung. Versetzt man Fehling'sche Lösung mit einer Auflösung des Harzes in fünfprozentiger Natronlauge, so bleibt sie in der Kälte zwar unverändert, wird aber bei längerem Kochen kräftig reduziert. Auch ammoniakalische Silberlösung wird durch obige Harzlösung in der Kälte nicht verändert, scheidet aber beim Kochen unter Bräunung und Schwärzung einen Silber Spiegel ab.

Chemische Zusammensetzung. Pelletier hat 1816 angegeben, daß das Olivenharz aus Olivil, einem Harz und einer sehr kleinen Menge Benzoesäure bestehe, die sich durch Kalk nachweisen lasse (a. a. O.). Er ist der einzige, der außer dem Olivil auch das »Harz« dargestellt und genauer beschrieben hat. Eine Elementaranalyse des Olivils veröffentlichte er erst 1832 (a. a. O.). Sobrero behauptete 1845, daß das Olivenharz vier Körper enthalte, nämlich 1. ein in Äther und heißem Alkohol lösliches, in

kaltem Alkohol fast unlösliches Harz; 2. ein in Alkohol sehr leicht, in Äther schwer lösliches Harz; 3. ein in Wasser wenig, in Äther und Alkohol nicht lösliches Gummi; 4. Olivil. Von Benzoesäure vermochte er niemals die geringsten Spuren zu finden.¹ Von allen späteren Untersuchern wurde nur das Olivil untersucht, die übrigen Bestandteile blieben unberücksichtigt.

Aus den geschilderten Eigenschaften des Olivenharzes geht unzweifelhaft hervor, daß es kein Gummi enthält, somit kein Gummiharz ist. Die Vermutung, daß es ein Gummiharz ist, dürfte vielleicht dadurch entstanden sein, daß es beim Befeuchten oder beim Liegen in Wasser sehr klebrig wird. Ebenso wenig kann die Unterscheidung der beiden von Sobrero aufgestellten Harze aufrecht gehalten werden. Es bleibt also nur Olivil und das von Pelletier angegebene Harz übrig, da die geringe Menge Benzoesäure sehr zweifelhaft ist. Da dieses Harz nach Pelletier bei der trockenen Destillation die gleichen Stoffe gibt wie das Olivil, so scheint es diesem sehr nahe zu stehen und aus ihm erst durch nachträgliche Veränderung entstanden zu sein. Da das Olivenharz ursprünglich als weiche klebrige Masse ausgeflossen sein muß und Reste eines flüchtigen organischen Lösungsmittels darin nicht vorkommen, so ist es offenbar als wässrige, dicke klebrige Masse ausgetreten und langsam eingetrocknet. Das Olivenharz ist somit ein Körper von ganz eigener Art, der durch seine physikalischen Eigenschaften den Harzen zwar nahe steht, sich jedoch durch seine Löslichkeit in Wasser von ihnen wesentlich unterscheidet. Über die Eigenschaften seines Hauptbestandteiles, des Olivils, soll in einer nächsten Mitteilung berichtet werden.

¹ A. a. O., p. 69 und 70.
