**Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.**

**109. Ueber Koffeinbestimmungen in Thee, Kaffee
und Kola.**

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 9. I. 1899.)

Veranlassung zu den nachstehenden Untersuchungen gab nicht die Absicht, zu den zahllosen Bestimmungsmethoden des Koffeins in koffeinhaltigen Drogen und Präparaten eine neue hinzuzufügen. Vielmehr wurden sie nur unternommen, um zwei ziemlich gleichzeitig publizierte Vorschriften auf ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit zu prüfen, nämlich die von Hilger-Juckenack¹⁾ und die von C. C. Keller²⁾. Ich kann daher eine eingehende Aufzählung der umfangreichen Litteratur übergehen und direkt die Gründe auseinandersetzen, die mich zu der Nachprüfung veranlassten. Da dabei auch einiges Neue, das von allgemeinem Interesse sein durfte, beobachtet wurde, nahm ich bereits auf der Naturforscherversammlung 1898 zu Düsseldorf Veranlassung, kurz über die Ergebnisse zu referieren.

I. Thee.

Sowohl Hilger-Juckenack, als namentlich C. C. Keller haben nach den von ihnen gegebenen Vorschriften eine grössere Anzahl von Handelssorten des Thees untersucht und die gefundenen Werte mitgeteilt. Dabei zeigte sich die auffällige Thatsache, dass die Hilger-Juckenack'schen Werte recht erheblich hinter den C. C. Keller'schen zurückstanden. Während letzterer im Durchschnitt von 50 Proben 3,064% Koffein, und zwar 1,78 % als Minimum, 4,24 % als Maximum ermittelte, wurden von den ersteren im Durchschnitt von

¹⁾ Forschungsber. über Lebensmittel etc. IV, 49 und IV, 145 ff.

²⁾ Ber. der deutsch. pharm. Ges. 1897, Heft 13, 105 ff.

8 Proben 1,56 % als Mittel, 1,12 % als Mindest- und 1,989 % als Höchstgehalt gefunden, so dass also das Minimum nach Keller ziemlich ebenso hoch war als das Maximum nach Hilger-Juckenack. Wenn man also nicht an einen Zufall bei der Auswahl der untersuchten Theesorten glauben wollte, war der einzig mögliche Schluss, dass eine der beiden Methoden mit irgend einer Fehlerquelle behaftet sei. Da ferner beide Methoden, durch Beleg- und Kontrollanalysen gestützt, von ihren Urhebern zum allgemeinen Gebrauch empfohlen wurden, schien es wünschenswert, ihren Wert an ein und demselben Objekt zu prüfen, um so mehr, als die Hilger-Juckenack'sche Methode zwar ein sehr reines Koffein liefern soll, aber recht umständlich und zeitraubend ist, während die C. C. Keller'sche Methode sich durch Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung auszeichnet. Die Grundzüge der beiden Verfahren bestehen in folgendem:

1. Hilger-Juckenack: Der Thee wird nach dem Aufquellen mit Wasser $1\frac{1}{2}$ Stunde unter Ergänzung des verdampften Wassers gekocht. Nach dem Abkühlen auf $60-70^{\circ}$ wird Aluminiumacetatlösung und so viel Natriumbikarbonat in kleinen Portionen zugegeben, dass die Hälfte der Essigsäure des Aluminiumacetats neutralisiert wird, und nochmals kurze Zeit gekocht. Nach dem Auffüllen zu einem bestimmten Gewicht, wird $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit abfiltriert, mit Aluminiumhydroxyd und Papierschnitzeln zur Trockne eingedampft und nach dem Trocknen bei 100° im Soxhlet 8—10 Stunden mit Vierfachchlorkohlenstoff extrahiert.

2. C. C. Keller: Der Thee (6 g) wird mit 120 g Chloroform in einem Scheidetrichter übergossen, nach dem Durchziehen damit mit 6 ccm Ammoniak versetzt und während einer halben Stunde öfters umgeschüttelt. Nach völliger Klärung des Chloroforms, wird ein aliquoter Teil desselben abfiltriert, verdunstet und das rückständige Extrakt mit einigen ccm absolutem Alkohol übergossen. Nach dem Wegkochen des letzteren auf dem Wasserbade wird das vom Chlorophyll und Harz etc. durch diese Operation im wesentlichen getrennte Koffein in eigenartiger Weise aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Als Untersuchungsmaterial diente ein Souchong im Preise von 8 Mk. pro Kilo. Es versteht sich von selbst, dass die Vorschriften genau innegehalten wurden, namentlich aber möchte ich hervorheben, dass der zur Hilger'schen Bestimmung verwendete Vierfachchlorkohlenstoff nach den Angaben der Autoren gereinigt worden ist, dass aber trotzdem das nach diesem Verfahren gewonnene Koffein nichts weniger als rein war. Worauf dies zurückzuführen ist, entzieht sich

vorläufig meiner Kenntnis. Das durch Wägung gefundene Koffein wurde in den meisten Fällen noch durch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl auf seine Reinheit geprüft, indem der dabei gefundene Wert für Ammoniak auf Koffein umgerechnet und als Reinkoffein angenommen wurde. Die nachstehende Tabelle zeigt die bei den einzelnen Versuchen gefundenen Mengen auf Prozente berechnet.

C. C. Keller		Hilger-Juckenack	
Rohkoffein	Reinkoffein	Rohkoffein	Reinkoffein
3,026	3,01	2,794	2,174
3,010	3,008	2,46 (16 Stunden)	2,20
3,014	—	2,241	—
3,020	—	2,434	2,19
		2,45	2,196

Während also nach C. C. Keller rund 3 % Koffein gefunden wurde, war das Ergebnis nach Hilger-Juckenack im Durchschnitt noch nicht ganz 2,2 %, also um reichlich ein Viertel niedriger. Es lag nun die Möglichkeit vor, dass nach der Hilger'schen Methode wohl das Gesamtkoffein ermittelt wurde, die anderen eventuell noch vorhandenen stickstoffhaltigen Körper aber wegen der Wahl des Lösungsmittels nicht zur Bestimmung gelangten, wohl aber nach C. C. Keller. In diesem Falle würde das letztere Verfahren trotz seiner Einfachheit und Eleganz haben zurückstehen müssen. Wenn das nach den obigen Daten auch kaum zu erwarten war, wurde doch eine grössere Menge Thee genau nach C. C. Keller auf Koffein verarbeitet und das letztere auf seine Reinheit untersucht. 120 g gaben eine Ausbeute von 3,6 g, also übereinstimmend mit dem oben gefundenen Prozentgehalt.

1. 0,1336 desselben (wasserfrei!) nach Kjeldahl verbrannt verbrauchten 27,4 ccm n/10 Salzsäure.

2. 0,2163 verbrauchten 44,3 ccm n/10 Salzsäure.

Gefunden:

I.	II.
N 28,71	28,67

Berechnet für

$C_8H_{10}N_4O_2$:
28,86.

Ein Teil des Präparates wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und in das Goldsalz verwandelt. Dasselbe war vollkommen einheitlich, auch aus den letzten Mutterlaugen konnten anders zusammengesetzte Krystalle nicht erhalten werden.

0,2240 g verloren beim Trocknen 0,0144 g H_2O und hinterliessen beim Glühen 0,0772 g Gold.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$ + $2\text{H}_2\text{O}$:
Au	34,47	34,5
H_2O	6,44	6,32.

Damit war die Reinheit des nach C. C. Keller erhaltenen Koffeins bewiesen und der Fehler konnte nur in der Hilger-Juckenack'schen Methothe liegen. Bei einer kritischen Betrachtung des Verfahrens ergab sich, das der zu geringe Befund an Koffein durch folgende Umstände bedingt sein konnte:

1. Der in der Flüssigkeit erzeugte Niederschlag von Aluminiumhydroxyd reisst entweder für sich oder
2. in Verbindung mit Gerbstoff, das zunächst in Lösung gebrachte Koffein zum Teil mit nieder.
3. Das Koffein wird nicht völlig durch anderthalbstündiges Kochen aus den Theeblättern ausgezogen oder
4. wenn dies doch der Fall ist, lässt Vierfachchlorkohlenstoff einen Teil des Koffeins im Extrakt bei achtsündiger Behandlung im Soxhlet ungelöst zurück.

Um zunächst die beiden ersten Fälle zu prüfen, wurden je 0,6 g Koffein (wasserfrei) — diese Menge wurde gewählt, weil nach der C. C. Keller'schen Bestimmung soviel Koffein in 20 g des vorliegenden Thees enthalten waren — einmal für sich, das andere Mal mit 2 resp. 2,5 g Tannin genau nach den Angaben von Hilger-Juckenack mit Aluminiumacetat und Natriumbikarbonat etc. in denselben Konzentrationsverhältnissen behandelt. $\frac{3}{4}$ der Gesamtflüssigkeit gelangten zur Bestimmung und im ersten Falle wurden 0,4525 g an Stelle 0,45 g, im zweiten 0,4685 g, die nach Kjeldahl 0,4487 g Reinkoffein entsprachen, wiedergewonnen. Bei Anwendung von 2,5 g Tannin wurde aus der Hälfte der Lösung 0,287 g Reinkoffein an Stelle 0,300 erhalten.

Danach konnten also nur Spuren von Koffein bei dem Verfahren verloren gehen und es blieben nur noch die Möglichkeiten 3 und 4.

Als bei einer Untersuchung des Thees der Vierfachchlorkohlentoff durch Chloroform ersetzt wurde, wurden aus 15 g Thee 0,416 = 2,7% Rohkoffein, nach Kjeldahl 2,21% Reinkoffein erhalten, also die nämliche Menge wie bei Anwendung von Vierfachchlorkohlenstoff.

Sonach konnte nur noch die Extraktion des Thees mit Wasser eine ungenügende sein. Mit Rücksicht darauf, dass bei der Keller'schen

Bestimmung Ammoniak als Mittel zum Aufschliessen angewendet wird, wurde das Verfahren von Hilger-Juckenack in der Weise abgeändert, dass der Thee erst mit Ammoniak aufgequollen und dann nach den Angaben der Verfasser weiter verarbeitet wurde. In dem einen Fall wurde nach einstündiger Einwirkung des Ammoniaks der Ueberschuss desselben durch Essigsäure neutralisiert, im andern einfach weggekocht.

Im ersteren wurde 2,64 % Roh- = 2,13 % Reinkoffein, im letzteren 2,55 % Roh- = 2,11 % Reinkoffein gefunden.

Die Verwendung des Ammoniaks erwies sich also als ganz einflusslos. Diese Thatsache veranlasste mich, umgekehrt im Kellerschen Verfahren das Ammoniak durch Wasser zu ersetzen. Die Resultate haben in der That ergeben, dass das Ammoniak nur ein schnelleres Arbeiten gestattet, da dasselbe rascher vom Thee absorbiert wird, dass aber Wasser bei genügend langem Stehen dieselben oder doch annähernd dieselben Dienste leistet.

Beim Einhalten derselben Zeiten wie bei Ammoniak wurden 2,81 und 2,82 % Reinkoffein, bei etwas längerer Ausdehnung des Versuchs 2,97 % Reinkoffein gefunden, denen im Durchschnitt 3,015 % nach Keller gegenüberstehen.

Die gewünschte Aufklärung über den Fehler in der Hilger-Juckenackschen Bestimmungsmethode hat endlich folgender Versuch ergeben:

- I. 10 g Thee wurden, mit Wasser zu 500 ccm versetzt, drei Stunden im Wasserbade unter häufigem Umschütteln digeriert und nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt.
- a) 250 ccm = 5 g Thee wurden nach der Filtration auf ein kleines Volum eingedampft und in einem eigens konstruierten Perforator, dessen Beschreibung die folgende Abhandlung bringen soll, mit Chloroform erschöpft. Das Koffein wurde direkt in grosser Reinheit in einer Menge von 2,654 % erhalten.
- b) Der Rückstand samt Filter, der ebenfalls 5 g Thee entsprach, wurde zur Trockne eingedampft und das Koffein darin nach C. C. Keller bestimmt = 3,478 %. Als Gesamtgehalt berechnet sich daraus nach

$$\frac{a + b}{2} = x; x = \frac{2,654 + 3,478}{2} = 3,066 \%,$$

also nur wenig verschieden von dem nach C. C. Keller stets gefundenen.

Noch lehrreicher ist folgender Versuch, da in ihm die gewichtlichen Verhältnisse nach Hilger-Juckenack besser eingehalten sind.

II. 20 g Thee wurden genau nach der Vorschrift mit Wasser aufgeweicht und dann mit 1 Liter Wasser $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden unter Ergänzung des verdampften Wassers im Sieden erhalten.

- a) 250 ccm des klaren Filtrats = 5 g Thee, wie oben im Perforator behandelt, lieferten 2,49 % Koffein.
- b) 250 ccm = 5 g Thee wurden mit Seesand zur Trockne eingedampft und im Soxhlet mit Chloroform extrahiert, alsdann nochmals zerrieben und wieder mit Chloroform ausgezogen. Erst dann wurde annähernd dieselbe Menge Koffein erhalten = 2,41 %.
- c) Die festen Bestandteile, nebst Filtern, und soviel Flüssigkeit, dass sie zusammen ebenfalls 5 g Thee entsprachen, wurden nach dem Eindampfen zur Trockne nach C. C. Keller untersucht. Das Koffein war in diesem Falle ziemlich unrein und betrug 5,51 %, nach Kjeldahl verbrannt 4,75 %.

Der wahre Gehalt des Thees berechnet sich in diesem Falle nach der Formel

$$\frac{3a + c}{4} = x; x = 3,05.$$

Diese Versuche lehren unzweifelhaft, dass dem Thee durch Wasser das Koffein nur unvollkommen entzogen wird, dass man also einen Fehler macht, wenn man Thee mit Wasser digeriert, von der Flüssigkeit einen aliquoten Teil nimmt und darin den Koffeingehalt bestimmt.

Weshalb eine relativ grössere Menge Koffein in den Theeblättern zurückbleibt, als in die Digestionsflüssigkeit hineingeht, kann ich mit Sicherheit nicht entscheiden. Ausgeschlossen muss jedenfalls die Annahme sein, dass es sich um ein „fester gebundenes“ Koffein handle, weil dann bei Anwendung der Hilger-Juckenackschen Vorschrift unter gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak auch dieses Koffein hätte frei werden und zur Bestimmung hätte gelangen müssen. Ich neige zu der Ansicht, dass hier rein mechanische Kräfte zur Geltung kommen.

Dass ausserdem die Extraktion eingedampfter und durch irgend ein Medium in Verteilung gehaltener trockener Extrakte etwas missliches an sich hat, konnte bei dieser Gelegenheit gleichfalls beobachtet werden.

Im Versuch II b wurde nach halbtägiger Extraktion nur wenig über 1% Koffein ermittelt. Erst nach dem erneuten Zerreiben war eine völlige Erschöpfung eingetreten. Da die im Versuch II a oder b erhaltene Koffeinmenge noch höher ist, als nach Hilger-Juckenack erhalten werden konnte, scheint es allerdings, als ob noch andere Momente den Fehler vergrösserten. Vielleicht bestehen dieselben im Wesentlichen darin, dass in völlig trockenen Extrakten, die noch Gerbstoff enthalten, das als Tannat vorhandene Koffein durch Chloroform oder Vierfachchlorkohlenstoff nicht mit ausgezogen wird. Wenigstens sprechen dafür die Erfahrungen, welche an den Kolapräparaten gemacht worden sind.

II. Kaffee.

Die Frage, ob sich die so elegante und genaue Koffeinbestimmungsmethode C. C. Kellers auch auf den Kaffee und Kolapräparate werde ausdehnen lassen, ist für den ersteren, soweit es sich um ungerösteten Kaffee handelt, bereits von P. Siedler¹⁾ im bejahenden Sinne beantwortet worden. Die von letzterem für das Umkrystallisieren vorgeschlagene Modifikation ist wegen des höheren Fettgehaltes des Kaffees empfehlenswert, wenn auch die Kellersche Vorschrift zu genügend genauen Resultaten führt. Für gerösteten Kaffee ist die C. C. Kellersche Methode ebenfalls gut brauchbar. Das Koffein ist zwar etwas braun gefärbt, aber immer noch von genügender Reinheit, wie nachstehende Zahlen erkennen lassen.

C. C. Keller		Hilger-Juckenack	
Roh	Rein	Roh	Rein
1,452	—	1,69	1,25
1,484	1,38	—	—

Auch hier wird nach Hilger-Juckenack etwas weniger Koffein gefunden als nach Keller.

III. Kola und Kolapräparate.

Komplizierter, wie bei Thee und Kaffee, lagen die Verhältnisse bei den Kolanüssen und den daraus dargestellten Präparaten. Während bei Thee und Kaffee nur der Gesamtkoffeingehalt in Frage kommt,

¹⁾ Ber. der deutsch. pharm. Ges. 1898, 8, 19.

hat man bei letzterem eine Unterscheidung zwischen freiem und gebundenem Koffein machen zu müssen geglaubt. Ueber die Natur des gebundenen Koffeins sind die Ansichten noch sehr verschieden.

Die Theorie der glukosidartigen Natur der Verbindung, welche zeitweilig behauptet wurde, findet heute wohl nur noch vereinzelte Anhänger; am weitesten verbreitet ist wohl die Anschauung, dass Koffein und die geringen Mengen von Theobromin zum Teil in der Form von Kolanannaten als Doppelverbindungen in den Nüssen vorliegen. Bei der Gegenwart reichlicher Mengen von Gerbsäuren in den Kolanüssen ist eine derartige Bindung des Koffeins allerdings sehr wahrscheinlich; eine andere Frage ist die, ob die Unterscheidung von freiem und gebundenem Koffein thatsächlich von so grossem Wert ist, als man ihr vom therapeutischen Standpunkte beilegen möchte.

Es war auch für diesen Fall nicht meine Absicht, mich in den Kampf der widerstreitenden Meinungen einzumischen. Mein Wunsch war nur festzustellen, ob die C. C. Keller'sche Methode auch zur Bestimmung des Gesamtkoffeins und des gebundenen Koffeins in den Kolanüssen würde verwendet werden können. Wenn man die Idee betrachtet, welche der Karl Dieterich'schen¹⁾ Bestimmung dieser Bestandteile der Kola zu Grunde liegen, so musste die Frage vom rein theoretischen Standpunkt aus unbedingt bejaht werden.

K. Dieterich lässt in den getrockneten feingeraspelten Nüssen einmal direkt das Koffein mit Chloroform extrahieren und stellt die so gefundene Menge als „freies Coffein“ in Rechnung, im andern Fall wird die Extraktion nach Vermischen mit gekörntem, ungelöschem Kalk ausgeführt und so das Gesamtkoffein bestimmt.

Dieselben Bedingungen, Gegenwart eines Alkalis, bietet die gewöhnliche Bestimmungsmethode von C. C. Keller durch die Verwendung von Ammoniakflüssigkeit. Ersetzt man letztere durch Wasser, so sind offenbar ähnliche Verhältnisse geschaffen, wie sie bei der Dieterich'schen Bestimmung des freien Koffeins obwalten.

Die nachstehenden Untersuchungen sind mit Material ausgeführt, welches Herr Dr. Karl Dieterich mir bereitwilligst zur Verfügung stellte und nicht nur das, sondern zugleich mit dem nach seiner Methode ermittelten Gehalt an freiem und gebundenem Koffein. Ich verfehle daher nicht, Herrn Dr. Karl Dieterich für sein Entgegenkommen und seine Bemühungen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die Untersuchungen haben sich nur auf getrocknete und geröstete Nüsse resp. daraus dargestellte Fluidextrakte erstreckt, nicht hingegen

¹⁾ Helfenberger Annalen 1897, 181 ff.

auf frische Nüsse, so dass die erzielten Resultate für letztere nicht unbedingt dieselbe Bedeutung besitzen brauchen, wenn ich auch glaube, dass man auch bezüglich der frischen Nüsse sich allzu sanguinischen Erwartungen hingiebt.

Das Kolapulver wurde in der skizzierten Weise einmal mit, das andere Mal ohne Ammoniak untersucht und ergab dabei folgende Resultate:

	Mit Ammoniak	Ohne Ammoniak	Gebundenes
	Gesamtkoffein	Freies Koffein	Koffein
1.	1,66 %	1,66 %	0
2.	1,70 „	1,58 „	0,12 (?)
Nach Dr. Dieterich	1,58 „	0,856	0,724.

Während also der nach C. C. Keller gefundene Gesamtalkaloidgehalt ziemlich genau mit dem von Dr. Dieterich gefundenen übereinstimmt, zeigte sich bei der Substitution des Ammoniaks durch Wasser, dass auch dann das gesamte Koffein gefunden wurde. Ist man unter diesen Umständen berechtigt, von freiem und gebundenem Koffein zu sprechen? Meiner Ansicht nach keinesfalls, denn wenn auch gern zugegeben werden soll, dass in der Kolanuss das Koffein zum Teil als Tannat vorhanden sein mag, bei dem Zutritt von Wasser zerfällt es offenbar in seine Bestandteile, sonst konnte nach der von mir angewendeten Methode im zweiten Falle nicht die gleiche Menge Coffein gefunden werden, wie im ersteren. Da aber doch sicherlich die Wirkung im Organismus bei Gegenwart von Wasser erfolgt, liegt auf der Hand, dass für die therapeutische Verwendung das sogenannte gebundene Koffein keinen andern Wert haben kann, wie das sogenannte freie.

Dass Kolanüsse und daraus dargestellte Präparate eine andere Wirkung als Koffein besitzen, ist gewiss auf anderes zurückzuführen, als auf das gebundene Koffein. Von dem Glauben, dass die Wirkung der starkwirkenden Drogen nur auf deren Alkaloidgehalt beruht, ist man doch längst abgekommen, und so dürften auch bei der Kola andere, chemisch noch nicht definierbare Stoffe in Verbindung mit dem Koffein die Kolawirkung bedingen.

Wenn nach dem Vorstehenden durchaus nicht geleugnet worden ist, dass in der Kolanuss auch gebundenes Koffein vorkommt, liegen für die Fluidextrakte die Verhältnisse wesentlich anders. In ihnen haben wir es bereits mit Lösungen zu thun, die doch offenbar als solche wirken. Wenn daher, wie wir unten sehen werden, die Fluidextrakte nach Entfernung des Alkohols bei der direkten Extraktion mit Chloroform ohne jeden Zusatz von Alkali ebenfalls ihr gesamtes Koffein abgeben, so muss doch zugegeben werden, dass in ihnen gebundenes

Koffein nicht enthalten sein kann, oder jedenfalls höchstens in Form von Salzen, die ja bekanntlich sehr leicht dissoziieren, niemals aber in der Form eines Esters, wie Dr. Karl Dieterich in Düsseldorf gelegentlich der Diskussion annahm¹⁾). Wenn es auch Ester giebt, die unter dem Einfluss von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerfallen, so werden doch gerade derartige Ester nicht durch blosses Eindampfen regeneriert. Eine Regeneration aber müsste angenommen werden, wenn dieselben Fluidextrakte in wässriger Lösung ihr gesamtes Koffein, im zur Trockene eingedampften Zustande aber nur einen Teil ihres Koffeins an Chloroform abgeben. Ich kann daher nur auf dem Standpunkte stehen bleiben, dass sogenanntes gebundenes Koffein in den Fluidextrakten nicht enthalten ist oder zum mindesten nur im stark dissoziierten Zustande, gebundenes Koffein aber sich erst beim Eindampfen bildet und zwar als Salz, als Tannat, nicht als Ester. Dass das Tannat im trockenen Zustande gegen Chloroform beständig sein mag, ist von meiner Seite nicht in Zweifel gezogen worden. Vielmehr habe ich gerade dadurch die von K. Dieterich gefundenen Werte für freies und gebundenes Koffein erklären zu können geglaubt.

Das von Herrn Dr. Dieterich mir übersandte Fluidextrakt enthielt nach seinen eigenen Angaben:

0,903 % Gesamt-Koffein,
0,523 „ freies Koffein,
0,380 „ gebundenes Koffein.

Bei den Untersuchungen von meiner Seite wurden je 20 g des Fluidextraktes durch Erwärmen im Dampfbade vom Alkohol befreit und zwar 1. für sich, 2. nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, 3. nach Zusatz von Ammoniak. Mit Wasser zum ursprünglichen Volumen aufgefüllt, wurden sie dann im unten beschriebenen Perforator eine Stunde mit Chloroform extrahiert.

Wasser		Schwefelsäure		Ammoniak	
Roh	Rein	Roh	Rein	Roh	Rein
I. 1,54	1,08	1,05	0,8775	1,10	0,990
II. —	0,991	—	—	1,22	0,999

Beim Zusatz von Schwefelsäure wurde demnach etwas weniger Koffein gefunden, als bei Anwendung von Wasser oder Ammoniak, weil das schwefelsaure Salz verhältnismässig beständig ist, bei Anwendung von Wasser oder Ammoniak hingegen annähernd die gleichen

¹⁾ Apoth.-Ztg. 1898 No. 78, 678, 679.

Mengen und zwar etwas mehr als Herr Dr. Dieterich Gesamt-Koffein ermittelt hatte.

Hiermit war mein Interesse an dem behandelten Gegenstand erschöpft. Wenn die vorstehenden Thatsachen zur Klärung der Frage beitragen, ist meine Absicht vollauf erreicht.

Herrn Apotheker H. Wagner bin ich für die Ausführung einiger Kontrollanalysen zu bestem Dank verpflichtet.

110. Ein neuer Universal-Perforator.

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 9. I. 1899.)

Die ursprüngliche Form des Perforators, wie sie van Ledden-Hulsebosch für den Nachweis von Alkaloiden in forensischen Fällen etc. empfohlen hat, birgt den Nachteil in sich, dass als Extraktionsmittel nur eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von niedrigerem spez. Gew. als das Wasser Verwendung finden kann. Als solche kommt speziell der Aether in Betracht. Das für manche Fälle nahezu unersetzliche Chloroform hingegen lässt sich bei diesem Apparate nicht verwenden. Diesem Uebelstande haben eine Anzahl anderer Apparate abzuhelpen gesucht, die zum Teil nur für spezifisch schwerere Flüssigkeiten konstruiert sind, so z. B. die Apparate von Bremer und neuerdings von J. Alfred Mjöen¹⁾, zum Teil aber auch, durch geringfügige Aenderungen in der Anordnung der einzelnen Teile, für alle Flüssigkeiten geeignet werden, so der Apparat von C. Th. L. Hagemann²⁾. Letzterer aber ist im wesentlichen nur dann anwendbar, wenn es sich um die Erschöpfung grösserer Mengen von Flüssigkeiten handelt. Keiner von allen Apparaten hat aber die weitgehende Verbreitung gefunden, welche dem Soxhlet'schen Extraktionsapparate für feste Substanzen zu teil geworden ist und doch liegt auf der Hand, dass es in vielen Fällen von grossem Werte ist, wenn die Extraktion direkt mit den Flüssigkeiten vorgenommen werden kann, da durch das Eindampfen zur Trockene, namentlich bei Gegenwart von

¹⁾ Apoth.-Ztg. 13, 591—92.

²⁾ Ber. 26, 1975.