Wir schlagen demnach vor, eine Milch, deren Beurteilung auf Grund des äußeren Befundes zweifelhaft ist, als übermäßig verschmutzt anzusehen, wenn aus 100 ccm derselben nach dem von uns angegebenen Verfahren mehr als 1 mg Schmutz erhalten wird. Hiermit soll nicht ausgeschlossen sein, daß eine Milch, welche äußerlich schon einen unzweifelhaft verschmutzten Eindruck macht, zurückgewiesen werden kann, selbst wenn die gewichtsanalytische Bestimmung einen geringeren Schmutzgehalt als 10 mg im Liter ergibt.

Über den Theobromingehalt einiger Kakaobohnen.

Von

Ad. Kreutz.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Straßburg i. Els.

[Eingegangen am 14. März 1909.]

In meiner Mitteilung über den Theobromingehalt des Kakaos¹⁾ habe ich am Schluß gesagt, daß noch untersucht werden sollte, ob auch in der rohen Bohne sich bereits freies Theobromin neben gebundenem vorfinde und in welchem Verhältnis die beiden Arten des Vorkommens zueinander stehen. In den folgenden Zeilen sollen nun die Ergebnisse dieser Untersuchung mitgeteilt werden. Es war meine Absicht, die nachstehend beschriebenen Versuche auch auf frische ungerottete Bohnen auszuweiten. Die Beschaffung derselben hat aber bis jetzt nicht gelingen wollen. So kann ich denn zunächst nur die an den gerotteten rohen Bohnen gemachten Erfahrungen mitteilen und muß mir das weitere bezüglich der ungerotteten Bohnen noch vorbehalten.

Das in der oben erwähnten Arbeit angeführte Verfahren der Theobromin-Bestimmung durch Extraction mit Chloralalkoholat und Äther läßt sich auf die gerotteten und geschälten Bohnen nicht übertragen. Es geht bei der Behandlung mit Chloralalkoholat mindestens sehr viel Farbstoff mit in Lösung; denn wenn das Alkoholat, der Äther und das Fett aus dem Extraktgut entfernt sind, hinterbleibt eine tief dunkelbraun gefärbte Masse, die zwar das gesamte lösliche Theobromin enthält, aber sich ohne große Verluste an Theobromin nicht reinigen läßt. Schon das Aussehen des ätherischen Filtrates deutete darauf hin, daß außer Fett und Theobromin noch stark gefärbte bzw. färbende Substanzen in Lösung gegangen waren. Es war deutlich rot gefärbt.

Um meinen Zweck der Trennung der etwa vorhandenen verschiedenen Bindungsformen des Theobromins zu erreichen, mußte ich daher nach einem Lösungsmittel suchen, das wohl das freie Theobromin, nicht aber das in anderer Form gebundene Theobromin löste. Dazu war es nötig, erst einmal diese Verbindung des Theobromins darzustellen und ihr Verhalten gegen Lösungsmittel zu studieren. An der Hand der

¹⁾ Diese Zeitschrift 1908, 16, 579.

Hilger'schen Mitteilungen¹⁾ habe ich versucht, das dort beschriebene Glykosid darzustellen. Es gelang mir aber nicht, den von Hilger beschriebenen Körper in irgend nennenswerten Mengen zu erhalten. Auf einem anderen Wege habe ich dann eine Substanz abscheiden können, in der sich neben Theobromin wohl ein Kohlenhydrat, aber kein Kakaorot nachweisen ließ, die sich also nicht deckt mit der von Hilger beschriebenen Substanz. Auch im äußeren unterscheidet sie sich von dieser; Hilger beschreibt sein Glykosid als einen rotbraunen amorphen Körper. Die von mir isolierte Substanz ist dagegen fast weiß. Die genauere Untersuchung derselben ist noch nicht beendet und soll darüber später besonders berichtet werden. Es liegt aber die Annahme sehr nahe, daß in diesem Körper die zweite Bindungsform des Theobromins oder ein Bruchstück derselben vorliegt. Dieser Körper ist nun in kaltem Chloroform und in kaltem und heißem Äther unlöslich; in siedendem Chloroform löst er sich sehr schwer.

Auf Grund dieser Beobachtungen habe ich dann versucht, mit Chloroform die Trennung der beiden Formen durchzuführen. Wenn auch bei der Verwendung des Chloroforms die Gefahr vorliegt, daß außer Fett und Theobromin noch andere Substanzen in Lösung gehen — eine Gefahr, die übrigens bei der Anwendung von Äther auch vorhanden ist —, so habe ich ihm doch den Vorzug vor dem Äther gegeben, weil es ein besseres Lösungsmittel für das Theobromin ist. Zudem lag es ja auch nicht in meiner Absicht, eine quantitative Trennung der beiden Bindungsformen des Theobromins auszuarbeiten. Das wird erst möglich sein, wenn die Form der Bindung durch ein eingehendes Studium des oben angeführten Körpers bekannt geworden ist. Tatsächlich sind auch außer Fett und Theobromin noch andere Körper, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, in dem Extraktionsgut enthalten, wie die unten mitgeteilte Stickstoff-Bestimmung deutlich beweist.

Die geschälten Bohnen wurden grob zerkleinert und davon 1,5—2 g abgewogen, mit Seesand fein verrieben und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat 8—10 Stunden mit Chloroform extrahiert. Bei dem ersten Versuch habe ich die Extraktion nach 6 Stunden und nach weiteren 3 Stunden unterbrochen und jedesmal einen neuen gewogenen-Kolben mit frischem Chloroform eingefügt. Dabei ergab sich, daß die Extraktion praktisch nach 9 Stunden beendet ist. Denn nach einer weiteren 3-stündigen Extraktion fand sich in dem Kolben nach dem Verjagen des Chloroforms nur ein leichter weißer Anflug, der kaum wägbar war. Für die Folge wurden also alle Extraktionen nach 9—10-stündiger Dauer abgebrochen. Nach dem Verjagen des Chloroforms wurde aus dem Rückstande das Fett mit kaltem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und das Theobromin auf einem gewogenen Filter gesammelt. Dieses Theobromin ist nicht ganz weiß zu erhalten; es hat stets einen leichten Stich ins Rötliche. Obwohl es die Murexidreaktion in kleinsten Mengen deutlich gibt, enthält es doch kleine Verunreinigungen, wie die Stickstoff-Bestimmung zeigt.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8N_4O_2$
Stickstoff	28,78 %	31,11 %

Die in der Extraktionshülse befindliche Masse wird nun verlustlos in ein Kölbchen übergeführt und mit 30—40 ccm 4 %-iger Schwefelsäure $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die saure Flüssigkeit wird heiß mit Bariumcarbonat neutralisiert,

¹⁾ Apotheker-Zeitung 1892, 7, 469; Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1893, 25, Heft 3.

im Hoffmeister'schen Schälchen zur Trockne verdampft, pulverisiert und von neuem 6 Stunden mit Chloroform extrahiert. Das nach dem Verjagen des Chloroforms im Kolben zurückbleibende Theobromin wird getrocknet und gewogen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse der bei drei verschiedenen Sorten gerotteter und mit der Hand geschälter Kakaobohnen angestellten Versuche zusammengestellt.

Name des Kakaos	Theobromin	
	frei	gebunden
Samana	2,38 %	2,75 %
Venezuela, St. Rosa	1,54 „	1,29 „
Bahia	1,54 „	1,58 „

Die mitgeteilten Zahlen sind Durchschnittszahlen aus mehreren Bestimmungen. Sie machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da die Methode der Extraktion mit Chloroform nicht einwandfrei ist und auch das, was als Theobromin nach der ersten Extraktion zur Wägung gelangt, nicht als reines Theobromin anzusprechen ist. Sie sollen nur beweisen, daß auch in den gerotteten, aber noch nicht gerösteten Bohnen sich das Theobromin teils in freier teils in gebundener Form vorfindet.

Die untersuchten Kakaobohnen wurden aus einer größeren Reihe mir in liebenswürdigster Weise von der hiesigen Schokoladenfabrik L. Schaal & Co. zur Verfügung gestellter Sorten wahllos herausgegriffen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, genannter Firma an dieser Stelle meinen besten Dank für das freundliche Entgegenkommen auszudrücken.

Kürzere Mitteilungen aus der Praxis.

Von

Martin Fritzsche.

Mitteilungen aus dem Staatlichen chemischen Untersuchungsamte für die
Auslandsfleischschau zu Cleve.

[Eingegangen am 23. März 1909.]

I. Mineralöhlhaltige Butterfarben.

Unter Butterfarben sind im folgenden Auflösungen von Farbstoffen in Ölen zu verstehen, die zum Färben von Butter und Margarine bestimmt sind.

Derartige Farblösungen gehen öfter aus dem Auslande ein und sind seit dem 1. März 1906 nach dem Warenverzeichnis zum Zolltarife wie das verwendete fette Öl zu verzollen.

Als fette Öle wurden hier vorwiegend Lein-, Rüböl und Gemische derselben angetroffen. Die Tatsache, daß neuerdings zwei ausländische Sendungen in Fässern hier