Mitteilung aus dem chem.-pharmaz. Laboratorium der Herzogl. Technischen Hochschule zu Braun- schweig.

Beiträge zur chemischen Kenntnis der Kakao- bohnen.

Von H. Beckurts.

(Eingegangen den 9. XI. 1893.)

Die von C. Hartwich und mir an einer größeren Kollektion von Kakaobohnen verschiedener Provenienz ausgeführten Untersuchungen¹⁾ haben den Beweis erbracht, daß sowohl hinsichtlich der Beschaffenheit der Pigmentzellen, wie auch der Reaktionen der wässerigen Auszüge bei Anwendung geeigneter Reagentien keine hinreichende Uebereinstimmung mit den Resultaten Zipperer's²⁾ und Trojanowsky's erzielt werden kann. Die zu diesen Untersuchungen benutzte sehr reichhaltige Sammlung von Kakaobohnen, für welche ich der Firma Wittekop & Co. hierselbst zu Danke verpflichtet bin, ist noch dazu benutzt worden, kritische Beiträge zur chemischen Kenntnis der Kakaobohnen zu sammeln, über welche auf Grund von Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn C. Heidenreich ausführte, in dem Folgenden berichtet werden soll.

Die neuesten Untersuchungen über den Gehalt der Kakaobohnen an Fett, Theobromin, Asche und Stärke sind auf Veranlassung Hilger's, von Zipperer³⁾ und P. Diesing⁴⁾ ausgeführt worden. In den Arbeiten beider Autoren finden sich historische Notizen über die bislang ausgeführten Arbeiten, auf welche hiermit verwiesen werden soll.

Bestimmung des Kakaofetts.

Das Zerkleinern der rohen und geschälten Bohnen wurde in einer Exzelsiormühle vorgenommen und lieferte ein vollkommen zweckentsprechendes Pulver. Zur Bestimmung des Fettgehaltes wurden vergleichsweise Versuche angestellt mit Aether, Petroläther und Chloroform behufs Auswahl des geeignetsten Lösungsmittels.

¹⁾ Diese Zeitschr. 1892, 589.

²⁾ Wie Herr Dr. Zipperer mitteilt, hat er sich selbst davon überzeugt, daß die von ihm ausgearbeitete Methode, die Kakaoarten nach der Farbe des Pigmentes zu bestimmen, nicht durchführbar ist, da diese in den verschiedenen Jahrgängen wechselt, wozu noch kommt, daß die Handelssorten zuweilen aus Bohnen verschiedener Provenienz gemischt werden. Angaben in diesem Sinne hat Herr Dr. Zipperer schon in seinem Buche „Die Chokoladefabrikation, Berlin, S. Fischer's Verlag“ gemacht.

³⁾ Untersuchung über Kakao und dessen Präparate. Hamburg und Leipzig. L. Vols. 1887.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation Erlangen 1890.

10 g der gepulverten und mit der gleichen Menge feinkörnigen Quarzsandes gemischten Bohnen wurden durch achttündige Extraktion mit Aether unter Anwendung eines Soxhlet'schen Extraktionsapparates nur unvollkommen von Fett befreit. Der ätherische Auszug enthält neben Fett Theobromin (Coffein) in Spuren; aus dem gewonnenen Fette lassen sich die letzten Anteile Aether erst durch länger anhaltendes Erhitzen im Luftbade entfernen. Das gleiche Verhalten zeigt Petroleumäther. Auch Chloroform entzog dem Kakaobohnenpulver das Fett während einer achttündigen Extraktionsdauer nur unvollständig, jedoch ließen sich aus dem gewonnenen Fette die letzten Anteile Chloroform in kürzester Zeit und vollständig entfernen. Der Chloroformauszug enthielt aber reichliche Mengen von Theobromin. Erst nach sechzehnstündiger Dauer der Extraktion waren die Kakaobohnen bei Anwendung sämtlicher 3 Lösungsmittel vollständig entfettet. Darnach trifft die Behauptung Zipperer's und Diesing's, daß eine achttündige Extraktion zur Gewinnung des Fettes genüge, nicht zu, verdient aber auch entgegen den Angaben anderer Autoren keins der Lösungsmittel in dieser Beziehung den Vorzug. Da sich aber die letzten Anteile Aether und namentlich Petroleumäther nur schwer aus dem isolierten Fette entfernen lassen, so verdient unserer Ansicht nach Chloroform zur quantitativen Bestimmung des Fettes den Vorzug.

Sämtliche drei Lösungsmittel entziehen neben dem Fett den Kakaobohnen Theobromin, und zwar Aether und Petroleumäther kleinere, Chloroform größere Mengen. Dasselbe läßt sich dem Fette durch Auskochen mit Wasser leicht entziehen und durch Verdunsten des Wassers, Oxydation mit Chlorwasser und Zusatz von Ammoniak leicht nachweisen. Unter Berücksichtigung dieser That-sachen wurde den Kakaobohnen das Fett durch sechzehnstündige Extraktion der gepulverten, mit feinkörnigem Quarzsand vermischten Bohnen mit Chloroform, Verdunsten des Chloroforms und Wägen des bei 100° getrockneten Rückstandes bestimmt, nachdem diesem zuvor das Theobromin durch Auskochen mit Wasser entzogen war.

Während nach Zipperer (l. c.) der Gehalt an Fett in den rohen geschälten Bohnen zwischen 48 und 52 Proz. variiert, erhielten wir die folgenden zwischen 42 und 57,4 Proz. schwankenden Werte.

Handelware	Proz. Fett	Handelware	Proz. Fett
Bahia	55,7	Java	47,75
Para	55,13	Kamerun	42,0
Maracas	52,76	Ariba Guayaquil	46,0
Gutzko	57,4	(Sommerernte)	
Canca	44,3	Ariba Guayaquil	47,0
Caracas	43,23	(Winterernte)	
Caraquez	42,76	Machala Guayaquil	53,58
Domingo	53,50	St. Lucia	55,41
Garupano	46,31	Puerto Cabello	51,18
Ceylon	51,80	Trinidad	51,86
Domingo	51,0	St. Thomé	49,48
Granada	51,1	Guayaquil Balao	47,05

Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Kakaofettes, namentlich mit Rücksicht auf die verschiedene Provenienz desselben sind von uns nicht ausgeführt worden, da die Resultate solcher Untersuchungen wenig belangreich für die diese Arbeit anstrebenden Ziele gewesen wären. Dagegen schien uns die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette, des Schmelzpunktes der aus diesen isolierten Fettsäuren, ferner Verseifungszahl und Jodzahl von praktischer Bedeutung zu sein.

Schmelzpunktsbestimmungen des Fettes und der aus diesem isolierten Fettsäuren.

Der Schmelzpunkt des Kakaofettes liegt nach W. Lenz¹⁾ zwischen 28,3—30,90°, nach E. Lammhofer²⁾ bei 32,78°, nach Ch. Dubois nach S. Padé³⁾ bei 31,8—32,40°, während Th. Wimmel⁴⁾ und in Uebereinstimmung mit diesem P. Zipperer (l. c.) denselben bei 33,5—34° fanden. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes des Kakaofettes diente das mittels Chloroform isolierte Fett, nachdem es zuvor durch Auskochen mit Wasser von dem beigemengten Theobromin befreit, getrocknet und filtriert war. Da der Schmelzpunkt des Kakaofettes nach den von Zipperer bestätigten Angaben von Ch. Dubois und S. Padé bis drei Tage nach der Erstarrung variant ist, so wurden die einzelnen Proben erst drei Tage nach der Beschickung der Capillare auf ihren Schmelzpunkt geprüft. In gleicher Weise wurde die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fettsäuren ausgeführt. Letztere wurden erhalten durch Zerlegen einer aus 3 g Kakaofett erhaltenen Kaliseife mit verdünnter Schwefelsäure, Auswaschen der Fettsäuren mit kaltem und heißem Wasser und Trocknen. In nachfolgender Tabelle bezeichnet die niedrige Ziffer die Temperatur, bei welcher das Fett soeben anfängt zu schmelzen, und die höhere, bei welcher das Fett vollkommen durchsichtig erscheint.

Handelssorte	Schmelzpunkt		Handelssorte	Schmelzpunkt	
	des Fettes	der Fettsäure		des Fettes	der Fettsäure
Bahia	32,5—36	49,5—52,5	Kamerun	33—36,5	49—53
Para	33—36	49—52	Guayaquil	30—36	49—53
Maracas	30—33	49,5—52,5	Balao		
Gutzko	30—33	49,5—53	Ariba	32,5—35,5	49—53
Canca	32,5—36	49—53	Guayaquil Sommerernte		
Caracas	32,5—36	49—52	Desgl.	32,5—36	49—53
Caraquez	32,5—36	49—52,5	Winterernte		

¹⁾ Zeitschr. anal. Chemie.

²⁾ Amer. Journ. of Pharm. 1877, 237.

³⁾ Bull. Soc. Chim. Vol. 45, 161.

⁴⁾ Chem. Jahresb. 1868, 792.

Handelssorte	Schmelzpunkt		Handelssorte	Schmelzpunkt	
	des Fettes	der Fettsäure		des Fettes	der Fettsäure
Domingo	33—36,5	49,5—52,5	Machala	32,5—36	49—53
Garupano	33—36	48,5—52	Guayaquil		
Ceylon	32,5—36	49—52,5	St. Lucia	33—36	49—53
Domingo	32,5—36	49—53	Puerto Cabello	32,5—35,5	49—52,5
Granada	32,5—36	49—52,5	Trinidad	32,5—36	49—52,5
Java	32,5—36	48,5—52	St. Thomé	33—36,5	49—52,5

Im Anschlusse an diese Bestimmungen, welche sowohl hinsichtlich des Schmelzpunktes des Kakaofettes, wie auch der aus dem Fette abgeschiedenen festen Fettsäuren keine wesentlichen Unterschiede bei dem aus den Kakaobohnen verschiedener Provenienz abgeschiedenen Fetten erkennen ließen, wurden Versuche angestellt, ob ein Zusatz fremder Fette (Rindstalg, Hammeltalg, Kokosöl) auf den Schmelzpunkt von so wesentlichem Einflusse sei, dass man daraus auf die stattgefundene Verfälschung schließen könne. Die diesbezüglichen Versuche — über welche bei ihrer Belanglosigkeit des Näheren nicht referiert werden soll — haben in Uebereinstimmung mit P. Zipperer zu einem verneinenden Resultate geführt.

Bestimmung der Köttsdorfer'schen Verseifungszahl und der Hübl'schen Jodzahl.

Ebensowenig wie der Schmelzpunkt des Fettes und der aus diesen abgeschiedenen Fettsäuren ist die Hehner'sche Zahl (94,5—95) zum Nachweise von Verfälschungen des Kakaofettes zu verwerthen. Dagegen kann sowohl die Köttsdorfer'sche Verseifungszahl, wie auch die Hübl'sche Jodzahl unter Umständen (Nachweis von Kokosöl z. B.) den Nachweis einer Verfälschung ermöglichen. Brauchbare Resultate, z. B. zum Nachweise von Hammeltalg, Wachs, Paraffin liefert die Björklund'sche Aetherprobe (s. Zipperer l. c.)

Die Bestimmung der Verseifungszahl und der Hübl'schen Jodzahl des Fettes aus Kakaobohnen verschiedenen Ur-führte zu den folgenden Werten:

Handelssorte	Ver-seif-zahl	Jod-zahl	Handelssorte	Ver-seif-zahl	Jod-zahl
Bahia	198,5	34,15	Java	200	34,20
Maracas	218	38,8	Kamerun	202	34,1
Gutzko	220	40	Ariba Guayaquil	198	34
			Sommerernte		
Canca	195	34,07	desgl. Winterernte	203	35,7
Caracas	199	34,25	Machala Guayaquil		
Caraquez	195	35,65	St. Lucia	198	34
Garupano	193	33,47	Puerto Cabello	195	33
Ceylon	195	34,40	Trinidad	200	35,67
Domingo	200	32,8	St. Thomé	198	36,21
Granada	195	36,9	Guayaquil Balao	201	34,28

Bestimmung des Theobromins.

Die seither bei der quantitativen Bestimmung des Theobromins in den rohen, geschälten Kakaobohnen erhaltenen Werte schwanken innerhalb sehr weiter Grenzen, sie variieren zwischen 0,38 bis 2,5 Proz. Ist nun auch anzunehmen, daß diese Schwankungen im Theobromingehalt nicht in Wirklichkeit bestehen, sondern auf die Unzuverlässigkeit der zur Anwendung gekommenen Methoden zurückzuführen sind, so bot doch die reichliche, uns zur Verfügung stehende Auswahl von Kakaobohnen verschiedener Provenienz eine sehr willkommene Gelegenheit, den Gehalt an Theobromin nach zuverlässigen Methoden festzustellen.

Seither waren die gebräuchlichsten Methoden zur Theobrominbestimmung diejenigen von Dragendorff,¹⁾ Wolfram²⁾ und Legler.³⁾ Zipperer⁴⁾ hat diese Methoden auf ihren Wert untersucht und gefunden, daß bei Befolgung derselben ein „zu viel“ an Theobromin gefunden, und dasselbe auch nicht in vollkommener Reinheit gewogen werde.

Zipperer empfiehlt, die Bohnen durch Petroläther zu entfetten und darauf dreimal mit 80 prozentigem Alkohol zu behandeln, sodaß nach je 3 Stunden das Extraktionskölbchen abgenommen und durch ein Neues ersetzt wird. Die so gewonnenen Auszüge wurden mit 15 g Calciumhydroxyd auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und das trockne Pulver in einer Tüte von Filtrierpapier im Extraktionsapparat von Soxhlet mit 100 ccm Chloroform während drei Stunden extrahiert. Nach dieser Zeit wird das Kölbchen noch warm abgenommen, der Extraktionsapparat mit Chloroform nachgespült und hierauf das ganze Chloroform abgeblasen. Die zurückbleibende weiße, an der Wand des Kölbchens hängende Masse wird mittelst siedenden Wassers möglichst gelöst, heiß in eine tarierte Platinschale filtriert, und Kölbchen, wie Filter mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird zuerst im Wasserbade, dann im Exsiccator zur Trockne gebracht und als wasserfreies Theobromin gewogen. Bei diesem Verfahren, nach welchem Zipperer 0,81 bis 0,9 Proz. Theobromin fand, geht bei der Behandlung mit 80 proz. Alkohol außer Theobromin auch der in den Kakaobohnen vorhandene Zucker, sowie die Kakaogerbssäure zum größeren Theil in Lösung. Durch den Zusatz von Calciumhydroxyd zu dieser Lösung bilden sich im Chloroform unlösliche oder nur sehr schwer lösliche Calciumverbindungen der Kakaogerbssäure und des Kakaorots, sowie sekundäres Calciumsaccharat, dessen geringe in Chloroform lösliche Mengen bei der Behandlung mit Wasser, worin nur das Theobromin löslich ist, von diesem getrennt werden.

¹⁾ Arch. d. Pharm.

²⁾ Polytech. Journal 230, 240.

³⁾ Zehnter und elfter Jahresb. der Kgl. Centralstelle f. öff. Gesundheitspflege, Dresden 1892, 33.

⁴⁾ l. c.

Nach diesem Verfahren wurden von mir in den Kakaobohnen nur sehr geringe und bei wiederholten Bestimmungen sehr wechselnde Mengen von Theobromin gefunden. Dies ist meiner Ansicht nach darin begründet, daß Theobromin beim Eindampfen seiner Lösungen mit Calciumhydroxyd eine mehr oder minder umfangreiche Zersetzung erfährt.

Neuerdings hat A. Hilger¹⁾ gefunden, daß die Kakaobohnen ein Glykosid enthalten, welches durch Fermente, Säuren und kochendes Wasser in ein Gemenge von Dextrose, Kakaorot, Theobromin und Coffein zerfällt. Diese Thatsache ist geeignet, die bei Befolgung der seitherigen Methoden erhaltenen sehr schwankenden Werte zu erklären.

Schon bevor wir Kenntnis von dieser Arbeit Hilgers hatten, wurde zur Bestimmung des Theobromins in den rohen, geschälten Kakaobohnen der folgende Weg eingeschlagen.

„Das durch Extraktion mit Chloroform aus 10 g Kakaobohnen erhaltene Fett wurde mit 150 ccm Wasser, dem 1 ccm Salzsäure zugesetzt war, unter öfterem, tüchtigen Durchschütteln so lange im Wasserbade erwärmt, bis das Theobromin gelöst war. Dann wurde der Kolben bis zum Erstarren des Fettes bei Seite gestellt, von letzterem die Theobrominlösung abfiltriert, das Filtrat mit überschüssigem Magnesiumhydroxyd versetzt und zur Trockne verdampft. Dem Verdunstungsrückstand wurde sodann das Theobromin im Extraktionsapparate mit Chloroform entzogen. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende im Exsiccator getrocknete Rückstand wurde als Theobromin gewogen. Dasselbe ist von fast weißer Farbe und frei von Mineralbestandteilen.“

Der nach Extraktion des Fettes mit Chloroform bleibende Rückstand der gepulverten Kakaobohnen wurde sodann dreimal mit je 100 ccm 80 prozentigen, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Alkohols heiß ausgezogen, von den vereinigten filtrierten Auszügen der Alkohol möglichst abdestilliert, der Rückstand mit überschüssigem Magnesiumhydroxyd zur Trockne verdampft und aus dem Verdunstungsrückstand in beschriebener Weise das Theobromin in reinem Zustande gewonnen.

Durch Addition beider Theobrominbestimmungen erhält man den Gesamtgehalt an Theobromin.“

Bei Befolgung dieses Verfahrens ergaben die folgenden Handelsorten Kakaobohnen die folgenden Mengen Theobromin in Prozenten :

Handels- sorte.	Theobromin aus dem mit CHCl ₃ isolier- ten Fette.	Theobromin aus dem fett- freien Rückstände.	Ges.- Theobromin- Gehalt.
Bahia	0,93	1,11	2,04
Para	0,47	0,72	1,19
Maracas	—	—	1,24
Gutzko	—	—	1,775
Canca	0,70	0,9	1,600

¹⁾ Apoth.-Ztg. 1892, 469.

Handels-Sorte.	Theobromin aus dem mit CHCl_3 isolier- ten Fette.	Theobromin aus dem fett- freien Rückstande.	Ges.- Theobromin- Gehalt.
Caracas	1,27	0,79	2,06
Caraquez	0,44	1,05	1,49
Domingo	0,60	0,7	1,30
Garupano	1,33	0,62	1,92
Ceylon	0,98	0,53	1,51
Domingo	0,55	0,72	1,27
Granada	0,80	0,72	1,52
Java	1,25	0,95	2,2
Kamerun	0,32	0,88	1,2
Guayaquil Balao	0,45	0,35	0,8
Ariba Guayaquil (Sommerernte)	0,520	0,32	0,84
Ariba Guayaquil (Winterernte)	0,67	0,61	1,38
Machala Guayaquil	0,40	0,23	0,63
St. Lucia	0,37	0,38	0,75
Puerto Cabello	1,10	0,74	1,84
Trinidad	1,30	6,88	2,18
St. Thomé	1,27	0,95	2,20

Diese Untersuchungsergebnisse beweisen, daß die Kakaobohnen einen wesentlichen größeren Gehalt an Theobromin besitzen, als Zipperer auf Grund seiner Untersuchungen annahm.*) Dieser Umstand findet meiner Ansicht nach seine Erklärung einmal in der zersetzenden Wirkung des Kalkhydrats auf das Theobromin, sowie in der unvollkommenen Zerlegung des in den Kakaobohnen enthaltenen Theobromin abspaltenden Glykosids durch Auskochen der enthülsten Bohnen mit 80 proz. Alkohol. Ein Blick auf die von uns erhaltenen Zahlen lehrt aber weiter, daß der Gehalt an freiem Theobromin in den Kakaobohnen, welches diesen zugleich mit dem Fett durch Chloroform entzogen wird, großen Schwankungen unterworfen ist, vermuthlich entsprechend der Zersetzung, welche das Glykosid der Kakaobohnen durch Alter, Art der Aufbewahrung etc. erfahren hat, so daß also der Gehalt an freiem Theobromin ein wechselnder ist.

Danach ist auch ganz unzweckmäßig das von Diesing (l. c.) zur Bestimmung des Theobromins empfohlene Verfahren, wonach man die durch Petroläther entfetteten Bohnen vier Stunden lang mit Chloroform extrahiert, den Rückstand nach dem Verdunsten des Chloroforms mehrmals mit Wasser auskocht, diesen wässerigen Auszug mit dem durch Kochen des betreffenden Fettes mit Wasser erhaltenen vereinigt und diese Lösungen in einer Platinschale ein-

*) Zipperer fand in rohen geschälten Bohnen:

	Ariba	Machala-Guayaquil	Caracas	Puerto Cabello
Proz. Theobromin	0,35	0,33	0,77	0,54
	Surinam	Trinidad	Portau Prince	im Mittel
Proz. Theobromin	0,5	0,4	0,32	0,45

trocknen läßt. Bei diesem Verfahren wird nur das im freien Zustande vorhandene Theobromin bestimmt.

Bestimmung der Asche.

Die nach den Angaben von Bensemann*) ausgeführten Aschenbestimmungen der enthülsten Bohnen führten zu den folgenden unter den Kakaobohnen verschiedener Provenienz gut übereinstimmenden Zahlen:

Bahia 2,9 Proz., Maracas 3,2 Proz., Gutzko 3,6 Proz., Canca 3,75 Proz., Caracas 3,75 Proz., Caraquez 3,75 Proz., Garupano 3,4 Proz., Ceylon 3,3 Proz., Domingo 3,1 Proz., Granada 3,45 Proz., Java 3,2 Proz., Kamerun 2,95 Proz., Ariba Guayaquil (Sommerernte) 3,65 Proz., Ariba Guayaquil (Winterernte) 3,50 Proz., Machala-Guayaquil 3,5 Proz., St. Lucia 2,2 Proz., Puerto Cabello 3,3 Proz., Trinidad 2,7 Proz., St. Thomé 2,75 Proz., Guayaquil Balao 3,45 Proz.

Bestimmung der Stärke.

Zur Bestimmung der Stärke wurden die von Fett, Theobromin, Gerbsäure und Zucker befreiten Bohnen in Druckflaschen, die mit Wasser gefüllt sind, im Soxhlet'schen Dampfdruckkessel 3—4 Stunden lang einem Drucke von 3—4 Atmosphären ausgesetzt; nach dieser Zeit wurde erkalten gelassen, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure invertiert, abermals filtriert, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Fehling'scher Lösung titriert. Die erhaltenen Prozente Dextrose wurden in Stärkemehl umgerechnet. Die auf diese Weise erhaltenen Werte für Stärkemehl liegen erheblich höher als diejenigen, welche Zipperer und andere Forscher fanden.

Handelssorte	Prozente Stärke	Handelssorte	Prozente Stärke
Bahia	14,31	Kamerun	16,2
Canca	12,12	Ariba Guayaquil (Sommerernte)	16,0
Caracas	13,85	(dergl. Winterernte)	12,05
Caraquez	13,47	Machala Guayaquil	9,43
Garupano	15,01	St. Lucia	10,41
Ceylon	10,77	Puerto Cabello	12,74
Domingo	9,00	Trinidad	11,15
Granada	9,00	St. Thomé	12,75
Java	7,56	Guayaquil Balao	16,53

Zum Vergleiche wurde nach dem Vorgange von Diesing (l. c.) der Gehalt an Stärke in den Kakaobohnen noch dadurch bestimmt, daß die von Fett und Theobromin etc. befreiten Bohnen bei einer Temperatur von 60° mit frisch bereiteter Liptner'schen Diastase behandelt und der gebildete Zucker nach Allihn bestimmt wurde. Die nach dieser Methode erhaltenen Werthe haben aber bislang sehr ungleichmäßige Resultate ergeben, so daß von ihrer Veröffentlichung einstweilen Abstand genommen werden muß.

*) Repert. d. analyt. Chemie 1885, 178.