Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,

sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 5.

1. März 1909.

17. Band.

Verfahren zur Bestimmung des Coffeins im Kaffee.

Von

K. Lendrich und E. Nottbohm.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

[Eingegangen am 20. Januar 1909.]

Unterzieht man die große Anzahl der veröffentlichten Methoden zur Bestimmung des Coffeins und Theobromins in den diese Basen enthaltenden Nahrungs- und Genußmitteln sowie Drogen einer vergleichenden Betrachtung, so lassen sie sich im wesentlichen unter folgenden Gesichtspunkten in 3 Gruppen einteilen:

1. Erschöpfung der Substanz mit Wasser, mit oder ohne Anwendung von Aufschließungs- und Reinigungsmitteln. Weiterbehandlung des wässerigen Auszuges direkt oder nach dem Abdampfen zur Trockene mit verschiedenartigen organischen Lösungsmitteln.
2. Erschöpfung der Substanz mit Lösungen organischer Salze (Natriumsalicylat, benzoat und anderer) und Weiterbehandlung wie unter 1.
3. Erschöpfung der getrockneten, luftgetrockneten oder durchfeuchteten Substanz mit einem organischen Lösungsmittel allein oder in Gegenwart einer Base (Kalk, Magnesia, Ammoniak und anderen).

Von diesen 3 Gruppen interessiert uns hier vornehmlich die letzte, da die hierunter fallenden Methoden in engerer oder weiterer Beziehung zu dem von uns ausgearbeiteten neuen Verfahren der Coffeinbestimmung stehen.

Wir lassen daher zunächst die wichtigsten Methoden dieser Gruppe der Zeit ihrer Veröffentlichung nach hier folgen, jedoch nur insoweit, als sie in bezug auf die Durchführung der Extraktion von Interesse sind.

Wohl das älteste hierher zu rechnende Verfahren verdanken wir Commaille¹⁾: „5 g pulverisierter Kaffee werden mit 1 g calcinierter Magnesia innig gemischt und 24 Stunden auf dem Wasserbade getrocknet. Das zerriebene Pulver wird 3-mal mit je 100 ccm kochendem Chloroform ausgezogen.“

1865 Verfahren von Claus²⁾ im Tee: „Verfasser extrahiert die in einem Löffchen eingehüllten Blätter vollständig mit Äther.“ — Iwanow³⁾ befeuchtet die Teeblätter mit sehr verdünnter Natronlauge, läßt sie eintrocknen und zieht erst jetzt mit Äther aus.

¹⁾ Nach Hilger's Mitt. a. d. Pharm. Inst. Erlangen Heft III. 1890, 1.

²⁾ Viertelj. f. prakt. Chemie 13, 414; nach Hilger's Mitt. a. d. Pharm. Inst. Erlangen Heft III. 1890, 113.

³⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1865, 4, 207.

1871 Verfahren von Zöller¹⁾ im Tee: „Zur Theinbestimmung wird der bei 100° getrocknete und gepulverte Tee mit gering verdünnter Schwefelsäure bis zur Verflüssigung auf dem Wasserbade digeriert, mit etwas Wasser verdünnt, mit breiigem Bleioxydhydrat die Schwefelsäure hinweggenommen und die Masse nach und nach mit heißem 80°-igem Alkohol erschöpft“. Löwenthal²⁾ zieht den fein gepulverten Tee in der Siedehitze mit Chloroform aus.

1874 Verfahren von Allen³⁾ im Tee und Kaffee: „Das Coffein ermittelt man dadurch, daß man fein gepulverten Tee mit gelöschtem Kalk und Wasser zu einem dünnen Teig anrührt und einige Stunden unter beständigem Umrühren stehen läßt, hierauf die Mischung auf dem Wasserbade zur Trockene bringt und mit kochendem Benzol wiederholt auszieht.“

Die Methode von Commaile ist von Cazeneuve⁴⁾ vervollkommen worden.

1875 Verfahren von Trojanowsky⁵⁾ im Kakao: „Zuerst wird eine bestimmte Menge Kakao mit Petroläther entfettet, dann mit Glaspulver und Wasser fein gerieben, mit dem gleichen Gewichte des angewandten Kakaopulvers Magnesiumoxyd gemischt und bei 60–70° getrocknet. Der trockene Rückstand wird nachdem gerieben, mit 50 ccm 80°-igem Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde ausgekocht und diese Operation mit 30 ccm $\frac{1}{4}$ Stunde lang wiederholt.“

1877 Verfahren von P. Cazeneuve und O. Caillol⁶⁾. Verfasser mischen die in Betracht kommende Substanz mit Wasser und gelöschtem Kalk, dampfen zur Trockene und extrahieren mit heißem Chloroform im Extraktionsapparat.

In demselben Jahre kommen Legrip und A. Petit⁷⁾ bei der Nachprüfung der verschiedenen Verfahren zur Extraktion des Coffeins, besonders des Verfahrens der vorher erwähnten Autoren, zu folgender Methode der Coffeinbestimmung im Tee: „Man gießt auf den grob gepulverten Tee das Doppelte seines Gewichtes an kochendem Wasser, läßt einige Zeit bei Wasserbadtemperatur einweichen, führt das feuchte Pulver, das aus dieser Behandlung hervorgeht, in einen Extraktionsapparat und erschöpft mit Chloroform, man hört damit auf, wenn das Chloroform farblos abläuft.“

1880 Verfahren von J. M. Eder⁸⁾: „10 g Tee werden im Wasserbade ausgetrocknet, zu feinem Pulver zerrieben, mit 3 g entwässertem Natriumcarbonat und 3 g Bleioxyd innig gemischt. Das Gemisch wird mit 10 g Wasser angefeuchtet, an einem gelinde warmen Orte ausgetrocknet, wiederum zu einem feinen Pulver zerrieben und mit Chloroform extrahiert.“

1882 Verfahren von James Bell⁹⁾ im Kakao. „Der mit Benzol ausgezogene Kakao (zur Entfernung des Fettes) wird mit 10 g gebrannter Magnesia, Sand und Wasser zu einem Brei angerieben und die Mischung nach dem Trocknen im Wasserbade wiederholt mit Alkohol von 90% behandelt.“

1883 Verfahren von Hilger¹⁰⁾: 50 g Tee werden mit 50–60°-igem Alkohol extrahiert“.

¹⁾ Jahresber. Chem. 1871, 818; nach Hilger's Mitt. a. d. Pharm. Inst. Erlangen Heft III. 1890, 113.

²⁾ Pharm. Zeitschr. f. Rußland 11, 369; nach Hilger's Mitt. a. d. Pharm. Institut Erlangen Heft III. 1890, 113.

³⁾ Pharm. Journ. and Transact. [3] 4, 331; nach Hilger's Mitt. a. d. Pharm. Inst. Erlangen Heft III. 1890, 113.

⁴⁾ Paul Cazeneuve, Extraction des Alkaloides. 1875 chez Delahaye.

⁵⁾ Trojanowsky, Inaugural-Dissertation Dorpat 1875; Forschungsber. über Lebensmittel 1894, 1, 109.

⁶⁾ Bull. de la Soc. Chim. de Paris 1877, [2] 27, 290.

⁷⁾ Bull. de la Soc. Chim. de Paris 1877, [2] 27, 199.

⁸⁾ Dingler's Polyt. Journ. 231, 445. Zeitschr. analyt. Chemie 1880, 19, 371.

⁹⁾ J. Bell, Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel; übersetzt von Mirus. Berlin 1882; nach Forschungsber. über Lebensmittel 1894, 1, 110.

¹⁰⁾ Handbuch d. Hygiene 1, 278; nach Hilger's Mitt. a. d. Pharm. Institut Erlangen Heft III, 1890, 113.

1885 Verfahren von Schimoyama und A. Meyer¹⁾: „Man mischt 5 g fein gepulverten Tee mit 2 g Kalkhydrat, durchfeuchtet gut mit Wasser und trocknet auf dem Wasserbade beinahe vollständig aus, dann extrahiert man das Gemisch mit 50 ccm Chloroform.“

1887 Verfahren von Paul und Cownley²⁾: „5 g Teepulver werden mit heißem Wasser aufgebrüht, 1 g Kalkhydrat hinzugemischt und das Ganze getrocknet. Man extrahiert den Rückstand mit starkem Alkohol.“

Verfahren von Zipperer im Kakao³⁾: „Die entfetteten Kakaopräparate werden 3-mal je 3 Stunden lang mit je 100 ccm 80 %-igem Alkohol ausgezogen. Man vereinigt die Auszüge, dampft zur Trockne ein, löst die trockne Masse in 100 ccm 50 %-igem Alkohol, dampft mit Calciumhydroxyd wiederum zur Trockne ein und extrahiert 3 Stunden lang im Soxhlet-Apparat mit 100 ccm Chloroform.“

1890 Verfahren von Diesing⁴⁾ im Kakao: „Die mit Petroläther entfetteten Kakao-sorten werden 4 Stunden lang mit Chloroform ausgezogen.“

1893 Verfahren von Beckurts⁵⁾ im Kakao: „Der nach Extraktion des Fettes mit Chloroform bleibende Rückstand der gepulverten Kakaobohnen wird sodann dreimal mit je 100 ccm 80 %-igem Alkohol, der mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert ist, heiß ausgezogen.“

In demselben Jahre gaben A. Grandval und H. Lajoux⁶⁾ ein Verfahren zur Bestimmung des Coffeins in Vegetabilien an: „5 g der gepulverten Droge (Kaffee, Tee usw.) werden mit einer Mischung von 5 g Ather und 1 g Ammoniak, die direkt vor dem Zusatze umgeschüttelt werden muß, durch Bearbeiten mit einem Pistill gleichmäßig befeuchtet und mit 50 ccm Chloroform am Rückflußkühler extrahiert.“

1895 Verfahren von Socolof⁷⁾ im Tee: „Man behandelt die schwach angefeuchteten Teeblätter mit 15 bis 20 Tropfen Ammoniakflüssigkeit und extrahiert das Coffein mit Chloroform.

1896 Erweiterung des früher angegebenen Verfahrens von A. Petit durch A. Petit und P. Terrat⁸⁾: 25 g pulverisierter Tee werden mit 75 g kochenden Wassers befeuchtet und nach 15 Minuten auf dem Dampfbade so weit eingeengt, daß sich die Masse noch stark feucht anfühlt, worauf man sie in einem geeigneten Gefäße mit Chloroform erschöpft.

1897 Verfahren von H. Trillich und H. Göckel⁹⁾ (abgeändertes Verfahren Socolof): „10 g feingemahlener, nicht getrockneter Kaffee werden in einem Scheidetrichter mit Glaswollefilter mit Ammoniak befeuchtet, $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen, dann mit 200 ccm Essigäther übergossen und unter öfterem Umschwenken 12 Stunden behandelt.“

Verfahren von James W. T. Knox und Albert B. Prescott¹⁰⁾ in Kolanuß: „Um der Kolanuß die Alkaloide zu entziehen, zerreibt man sie mit Alkohol, trocknet die so erhaltene Paste und erschöpft mit siedendem Chloroform, welches das freie Coffein und Theobromin löst.“

Verfahren von Karl Dieterich¹¹⁾ in Kola:

a) Bestimmung des freien Coffeins: „10 g der fein geraspelten „trockenen“ Droge mischt

¹⁾ Vortrag a. d. 58. Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte; nach Hilger's Mitt. a. d. Pharm. Institut Erlangen Heft III 1890, 113.

²⁾ Pharm. Journ. and Transaction 1887, 417.

³⁾ Dr. Paul Zipperer, Untersuchungen über Kakao und dessen Präparate. 1887, S. 38.

⁴⁾ Diesing, Inaugural-Dissertation Erlangen 1890; nach Forschungsber. über Lebensmittel 1896, 3, 276.

⁵⁾ Archiv der Pharmacie 1893, 231, 687; nach Forschungsber. über Lebensm. 1896, 3, 276.

⁶⁾ Journ. Pharm. et Chim. 1893, 27, 168; nach Beckurts' Jahresber. 1895, 70.

⁷⁾ Revue intern. des falsificat. 1895, 8, 84; nach Beckurts' Jahresber. 1895, 112.

⁸⁾ Journ. Pharm. et Chim. 1896, 3, 524; nach Beckurts' Jahresber. 1896, 113.

⁹⁾ Forschungsber. über Lebensmittel 1897, 4, 78.

¹⁰⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 63; Bull. de la Société Chim. de Paris. 1897, [3] 18, 681.

¹¹⁾ Helfenberger Annalen 1887, 181.

man ohne vorherige Anfeuchtung mit 10 g grobem Sandpulver und extrahiert im Soxhlet-Apparat 2 Stunden mit Chloroform.“

b) Bestimmung des Gesamtalkaloides (Coffein und Theobromin) „10 g der fein geraspelten Droge, die man mit etwas Wasser gleichmäßig befeuchtet hat, mischt man mit 10 g ungelöschem Kalk (gekörnt) und bringt die Mischung in eine Patrone. Dieselbe wird im Soxhlet-Apparat $\frac{3}{4}$ Stunden ausgezogen, jedenfalls nur so lange, als noch das Chloroform klar abläuft — dann mit Chloroform nachgespült usw.“

Verfahren von C. C. Keller¹⁾ im Tee: „In einen etwas weithalsigen Scheidetrichter bringt man 6 g getrocknete, unzerkleinerte Teeblätter und übergießt sie mit 120 g Chloroform. Nach einigen Minuten, d. h. nachdem das Chloroform den Tee durchdrungen hat, gibt man 6 ccm Ammoniakflüssigkeit (10 %-ig) hinzu und schüttelt die Mischung während einer halben Stunde kräftig um usw.“

1902 Verfahren von J. Katz²⁾: „10 g der gepulverten coffeinhaltigen Droge werden mit 200 g Chloroform und 5 g Ammoniak eine halbe Stunde lang geschüttelt. Nach dem Absetzen der Flüssigkeit wird die Chloroformlösung durch ein Sander'sches Zigarettenfilter filtriert, wobei mit Leichtigkeit 150 g eines völlig blanken und wasserfreien Filtrates erhalten werden.“

1903 Verfahren von A. Léger³⁾ für Kola, Guarana, Tee und Kaffee. „Eine 15 g Trockensubstanz entsprechende Menge der Droge wird in einem Mörser mit 10 g gebrannter Magnesia und 15 ccm Wasser gemischt. Die Mischung wird in einen Kolben von 500 ccm Inhalt gebracht. Nach 2 Stunden gibt man 250 g Chloroform hinzu, wägt den Kolben mit Inhalt, kocht im Wasserbade am Rückflußkühler 1 Stunde, stellt durch Zusatz von Chloroform das ursprüngliche Gewicht wieder her usw.“

1904 abgeändertes Verfahren von J. Katz⁴⁾: „10 g des Pulvers werden mit 200 g Chloroform und 10 g Ammoniak $\frac{1}{2}$ Stunde lang in der Schüttelmaschine geschüttelt.“

Die angeführten Methoden der Gruppe 3 lassen sich weiter unter folgenden Gesichtspunkten zusammenfassen: 1. Extraktion der getrockneten Substanz, 2. Extraktion der luftgetrockneten oder durchfeuchteten Substanz.

Lendrich und Murdfield⁵⁾ haben durch ihre Untersuchungen festgestellt, daß poröse Körper ein erhebliches Adsorptionsvermögen gegenüber Coffein besitzen, so daß es nicht möglich ist, ein auf derartige Körper durch Eintrocknen fixiertes Coffein vermittelst organischer Lösungsmittel, selbst durch fortgesetzte Extraktion, quantitativ auszuziehen. Dies gelingt erst dann, wenn das Adsorptionsvermögen durch Zuführen von Wasser aufgehoben worden ist. Auch Katz²⁾ hat ein ähnliches Verhalten des Coffeins gegenüber Kieselgur festgestellt, als er eine wässrige Coffeinelösung mit Kieselgur zur Trockene eindampfte und im Soxhlet-Apparat mit Chloroform extrahierte. Nach zweistündiger Extraktion fand Katz erst etwa die Hälfte und nach achtestündiger Extraktion erst ungefähr 80 % des angewendeten Coffeins wieder. Katz erklärt diese Eigenschaft folgendermaßen:

„Die pulverförmigen Körper binden das Coffein durch Oberflächenanziehung; da nun Chloroform diese Körper nicht ordentlich benetzt, so wird die Oberflächenanziehung durch die lösende Wirkung des Chloroforms nur schwer und unvollständig überwunden. Wasser benetzt die Pulver viel vollkommener und bewirkt daher auch eine bessere Lösung des Coffeins, das alsdann durch das Chloroform erst aus der wässrigen Lösung wieder extrahiert wird.“

¹⁾ Ber. d. Deutschen Pharmaz. Gesellschaft 1897, 7, 105.

²⁾ Ber. d. Deutschen Pharmaz. Gesellschaft 1902, 12, 250.

³⁾ Journ. Pharm. Chim. 1903, 6, 57; diese Zeitschrift 1904, 7, 302.

⁴⁾ Archiv der Pharmacie 1904, 242, 42.

⁵⁾ Diese Zeitschrift 1908, 16, 656.

Dieses eigenartige Verhalten des Coffeins gegenüber verschiedenen Aufsaugungsmitteln veranlaßte uns, durch Versuche festzustellen, ob diese Eigenschaften auch auf den Kaffee selbst sich erstreckten und inwieweit ein Zusammenhang zwischen dem Feuchtigkeitsgehalt des Kaffees und der Extrahierbarkeit des Coffeins bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel bestand.

Die Versuche wurden an rohem und geröstetem Santos-Kaffee, sowie an einem gerösteten Viktoria-Kaffee mit bekanntem Coffeingehalt, gleichmäßig nach dem von uns später angegebenen Verfahren durchgeführt und hierbei festgestellt:

- a) Das Verhalten von Rohkaffee nach dem Trocknen;
- b) Das Verhalten von rohem und geröstetem Kaffee mit natürlichem Wassergehalt;
- c) Das Verhalten von rohem und geröstetem Kaffee nach Durchfeuchtung mit 50⁰/₁₀₀ Wasser.

Als Extraktionsflüssigkeiten wurden Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff verwendet.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der nachstehenden Tabelle I a, b und c entsprechend zusammengefaßt. Auf die Ausführung im einzelnen, sowie die Gründe, die uns veranlaßten zur Durchfeuchtung des Kaffees 50⁰/₁₀₀ Wasser anzuwenden und die Extraktionen mit den genannten drei Lösungsmitteln durchzuführen, kommen wir später noch zurück. Die Befunde lassen sich dahin zusammenfassen, daß die Ausbeute an Coffein, bei gleichen Extraktionsbedingungen, direkt abhängig ist von dem Wassergehalt des betreffenden Kaffees. Diese Beziehungen kommen in der folgenden graphischen Darstellung, — für die wir die mit Tetrachlorkohlenstoff durchgeführten Versuche gewählt haben, da dieser auf Grund der gemachten günstigen Beobachtungen bei unserem Verfahren als Extraktionsmittel ausschließlich in Anwendung kommt, — besonders deutlich zum Ausdruck.

Einfluß des Wassergehaltes eines rohen Santos auf die direkte Extrahierbarkeit des Coffeins mittels Tetrachlorkohlenstoffs.

Fig. 24.

- a - - - - - = 3 Stunden bei 100° getrockneter Kaffee.
b - · - - - - = Kaffee mit 8,40 % natürlichem Wassergehalt.
c ————— = Mit 50 % Wasser durchfeuchteter Kaffee.

[Fortsetzung S. 247.]

Tabelle I.

a) Verhalten von rohem Kaffee nach dem Trocknen.

Fünfmalige Extraktion eines rohen Santos nach 3-stündigem Trocknen bei 100°, in Abschnitten von je 3 Stunden; vor der letzten Extraktion Durchfeuchtung mit 50% Wasser.

Art des Lösungsmittels	I. Extraktion		II. Extraktion	III. Extraktion	IV. Extraktion	II. bis IV. Extraktion		Gesamt-Extrakt	Gesamt-Coffein aus dem Stickstoff berechnet	Gesamtcoffein in % des wirklichen Coffeingehaltes von 1,23%	V. Extraktion vorh. getrocknet + 10 cm Wasser 2 Std. gewelcht		Gesamt-Coffein der I. bis V. Extraktion, aus dem Stickstoff berechnet
	Ex-trakt	Coffein aus N				Ex-trakt	Coffein aus N				Extrakt	Coffein aus N	
	‰	‰	Extrakt ‰			‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	
Chloroform	12,96	0,16	0,71	0,67	0,18	1,56	0,01 ¹⁾	14,52	0,17	13,82	1,46	1,09	1,26
Benzol	12,97	0,16	0,76	0,59	0,17	1,52	0	14,49	0,16	13,01	1,39	1,06	1,22
Tetrachlorkohlenstoff	12,25	0,12	0,67	0,64	0,25	1,56	0	13,81	0,12	9,76	1,52	1,13	1,25

¹⁾ Die Hülse hatte mit Inhalt über Nacht gestanden und vermutlich etwas Feuchtigkeit angezogen.

b) Verhalten von rohem und geröstetem Kaffee mit natürlichem Wassergehalt.

Viermalige Extraktion eines rohen Santos mit 8,40% Wasser und desselben Kaffees im gerösteten Zustand mit 0,77% Wasser in Abschnitten von je 3 Stunden.

Art des Lösungsmittels	I. Extraktion				II. Extr.		III. Extr.		IV. Extr.		II. bis IV. Extraktion				Gesamt-Extrakt		Gesamt-Coffein aus d. Stickstoff berechnet		Gesamtcoffein in % d wirklichen Coffeingehaltes	
	Extrakt		Coffein aus d. Stickstoff berechnet		Extrakt		Extrakt		Extrakt		Extrakt		Coffein aus d. Stickstoff berechnet		roh ge-röstet		roh ge-röstet		von 1,23% von 1,40%	
	roh	ge-röstet	roh	ge-röstet	roh	ge-röstet	roh	ge-röstet	roh	ge-röstet	roh	ge-röstet	roh	ge-röstet	roh	ge-röstet	roh	ge-röstet	roh	ge-röstet
	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
Chloroform	15,16	15,41	0,952	0,463	0,46	0,92	0,37	0,88	0,19	0,50	1,03	2,31	0,130	0,112	16,19	17,72	1,082	0,575	87,97	41,07
Benzol	15,55	15,21	1,097	0,427	0,28	0,84	0,14	0,57	0,06	0,35	0,49	1,75	0,080	0,061	16,04	16,96	1,177	0,488	95,69	34,86
Tetrachlorkohlenstoff	14,93	14,51	0,910	0,325	0,56	0,79	0,28	0,63	0,11	0,39	0,96	1,80	0,150	0,034	15,89	16,31	1,060	0,359	86,18	25,64

c) Verhalten von rohem und geröstetem Kaffee nach der Durchfeuchtung mit 50% Wasser.

Zweimalige Extraktion eines rohen Santos und eines gerösteten Viktoria nach Durchfeuchtung mit 50% Wasser.

Art des Lösungsmittels	I. Extraktion (3 Stunden)				II. Extraktion (1 Stunde)			
	Extrakt		Coffein aus dem Stickstoff berechnet		Extrakt		Coffein aus dem Stickstoff berechnet	
	roh	geröstet	roh	geröstet	roh	geröstet	roh	geröstet
	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
Chloroform	10,43	16,96	1,26	1,15	0,76	0,63	0	0
Benzol	9,58	15,79	1,26	1,16	0,64	0,31	0	0
Tetrachlorkohlenstoff	8,96	14,52	1,22	1,16	0,77	0,40	0	0

[Fortsetzung von S. 245.]

Hiernach ergibt sich folgendes:

a) Aus dem getrockneten Rohkaffee wurden innerhalb drei Stunden 9,76% des vorhandenen Coffeins ausgezogen und durch fortgesetzte Extraktion in weiteren 9 Stunden bestimmbare Mengen Coffein nicht mehr gewonnen.

b) Aus dem Rohkaffee mit einem natürlichen Wassergehalt von 8,4% wurden in 3 Stunden bereits 73,98% Coffein ausgezogen und durch fortgesetzte weitere Extraktion in 9 Stunden noch 12,20%, sodaß insgesamt 86,18% Coffein in 12 Stunden erhalten wurden.

c) Aus dem vorher mit 50% Wasser durchfeuchteten Roh-Kaffee wurde durch dreistündige Extraktion das gesamte Coffein gewonnen.

d) Aus dem nach zwölfstündiger Extraktion nur unvollkommen erschöpften Kaffee der Versuchsreihe a wurde nach vorheriger Entfernung des Extraktionsmittels und darauf folgender Durchfeuchtung mit 50% Wasser bei weiterer dreistündiger Extraktion das zurückgebliebene Coffein vollständig gewonnen.

Auf Grund dieser Feststellungen und der bereits früher gemachten Erfahrungen bezüglich des Verhaltens des Coffeins in Verbindung mit anderen porösen Körpern gegenüber organischen Lösungsmitteln dürfte der Schluß berechtigt sein, daß von den oben angeführten Methoden diejenigen, welche auf einer Extraktion der trockenen Substanz beruhen, zu einer quantitativen Coffeinbestimmung nicht führen können. Weitere Beweise für diese Annahme werden wir später noch durch andere Versuche erbringen.

Die übrigen auf einer Extraktion des mehr oder weniger feuchten Materials beruhenden Verfahren lassen sich weiterhin zusammenfassen

1. in solche, bei denen außer Wasser ein Alkali Verwendung findet,
2. in solche, bei denen lediglich Wasser angewendet wird.

Die Verfahren, bei denen die Extraktion der mehr oder weniger feuchten Substanz vermittelst organischer Lösungsmittel vorgenommen wird, lassen in den meisten Fällen gleichzeitig ein Alkali anwenden, indem die Verfasser von der Voraussetzung ausgehen, daß das Coffein oder Theobromin in der Substanz teilweise oder ganz im gebundenen Zustande enthalten ist und erst nach Freimachen durch eine Base in das verwendete Lösungsmittel übergehen kann. Legrip und Petit¹⁾ haben zu dieser Auffassung bereits im Jahre 1877 Stellung genommen, nachdem sie erkannt hatten, daß der Zusatz einer Base vor der Extraktion der Substanz mit einem organischen Lösungsmittel unnötig ist, daß vielmehr ein Aufweichen mit Wasser allein genügt, um alles Coffein daraus durch Ausziehen mit Chloroform und anderen Lösungsmitteln zu gewinnen. In diesem Sinne wurde im Jahre 1896 von A. Petit und P. Terrat²⁾ eine Methode ausgearbeitet.

Wie Tassily³⁾ erwähnt, vernichtete Petit die Kritiken von Paul und Cownley bezüglich der Fähigkeit, welche Magnesia und besonders Kalk gehabt hätte, das Coffein nur teilweise an Chloroform abzugeben aber vollständig an Alkohol, indem er zeigte, daß die An- oder Abwesenheit von Wasser in der Mischung einzig und allein die Ausbeute beeinträchtigte, diese sei andererseits viel höher mit verdünntem als mit absolutem Alkohol gewesen.

¹⁾ Bull. de la Soc. Chim. de Paris 1877, [2] 27, 199.

²⁾ Journ. Pharm. et Chim. 1896, 3, 524; nach Beckurts' Jahresbericht 1896, 113.

³⁾ Bull. de la Soc. Chim. de Paris 1897, [3] 17, 761.

Während also Legrip, Petit und Terrat auf der Erkenntnis der Notwendigkeit der Gegenwart von Wasser bei der Extraktion von Coffein mit organischen Lösungsmitteln direkt eine Methode aufbauten — ohne dafür eine Begründung zu geben — liegen noch anderweitige Beobachtungen über den Einfluß des Wassers auf das Ergebnis von Coffeinbestimmungen vor.

Trillich und Göckel¹⁾ verwenden zur Extraktion Essigester, bemerken aber hierzu, daß der Grad der Zerkleinerung und die Trocknung des Kaffees von wesentlichem Einfluß sei; so lieferten „vorgetrocknete Kaffees stets zu niedrige Werte“. Verff. nehmen an, daß durch das Vortrocknen des Kaffees die Fetteile oxydieren und unlöslich werden, wodurch anscheinend Fette mit höherem Schmelzpunkte bezw. wachsartige Körper betroffen werden, die das Coffein hartnäckig zurückhalten. Sie erhielten bei 30-stündiger Extraktion mit Chloroform aus Rohkaffee vorgetrocknet 0,79%, nicht vorgetrocknet 1,23% Coffein; aus geröstetem Kaffee vorgetrocknet kein Coffein, nicht vorgetrocknet 1,12%.

Als von Trillich und Göckel bei Nachprüfung des Verfahrens von Commaile nacheinander mit Chloroform, Benzol und Essigester extrahiert wurde, ergab die Extraktion mit Essigester immer noch erhebliche Mengen Coffein, nachdem die vorherige nur noch wenig gebracht hatte.

Diese Erscheinung dürfte nach unserer Ansicht darin ihre Erklärung finden, daß auch hier nur Wasser das Ergebnis beeinflußt hat. Entweder ist wasserhaltiger Essigester verwendet worden, oder der Kaffee hat beim Verdunsten des Benzols, bezw. wenn Benzol zuerst angewendet wurde, des Chloroforms, Wasser angezogen.

Bei Anwendung des Socolof'schen Verfahrens auf Kaffee erhielten die genannten Autoren zunächst zu niedrige Coffeinwerte; es zeigte sich aber, daß hieran lediglich die Trocknung des Kaffees schuld war, da bei einem Vergleichsversuche nach vorherigem Durchfeuchten wesentlich höhere Werte ermittelt wurden.

Sie fassen schließlich ihre Erfahrungen dahin zusammen: „daß Vortrocknungen des Kaffees nicht stattfinden dürfen ohne nachherige Wiederdurchfeuchtung. Zweckmäßig ist Durchfeuchtung.“

Als Gadamer²⁾ bei Coffeinbestimmungen im Tee nach dem Verfahren von C. C. Keller das Ammoniak durch Wasser ersetzte, fand er, daß dieses „bei genügend langem Stehen des Tees gleiche oder doch annähernd gleiche Dienste leistet“.

Auch bei Cola wurde beim Ersatz des Ammoniaks durch Wasser das gesamte Coffein erhalten.

Diese Ansicht Gadamer's konnte A. Beitter³⁾ zwar voll und ganz bestätigen, er gab aber der Anwendung von Ammoniak aus dem Grunde den Vorzug, weil es zugleich „eine gewisse Verseifung“ der fettartigen Substanzen bewirkt, wodurch dieselben nachher mehr Tendenz zur Löslichkeit im Wasser haben und von dem perforierenden Chloroform nicht mehr aufgenommen werden.

In der Diskussion, die sich an einen auf der Naturforscher-Versammlung zu Karlsbad von J. Katz gehaltenen Vortrag „über die quantitative Bestimmung des Caffeins“ anschloß⁴⁾, führte dieser eine Beobachtung von Bernegau an, nach der

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel 1897, 4, 78.

²⁾ Archiv der Pharmacie 1899, 237, 58.

³⁾ Berichte der Deutschen Pharmac. Gesellschaft 1901, 11, 339.

⁴⁾ Berichte der Deutschen Pharmac. Gesellschaft 1902, 12, 250.

es leicht gelingt, aus frischen (also wasserhaltigen) Colanüssen alles Coffein mittels Chloroforms ohne jeden Zusatz zu extrahieren, während bei getrockneten Nüssen eine Zugabe von Wasser oder Ammoniak gemacht werden muß, um auch das sogenannte „gebundene“ Coffein extrahieren zu können.

Nach einer 1906 erschienenen Arbeit von Wolff¹⁾ beschäftigte sich dieser mit dem Verfahren von Trillich und Göckel und fand dabei, daß man durch direkte Extraktion des Rohkaffees mit Chloroform nach seiner Ansicht alles Coffein ausziehen kann; bei dem Versuche, diese Methode auch für gerösteten Kaffee in Anwendung zu bringen, erhielt er jedoch schlecht übereinstimmende Werte. Der Grund hierfür ist nach unseren Erfahrungen nur darin zu suchen, daß der natürliche Wassergehalt des Rohkaffees (etwa 10 % und mehr) bei genügend langer Extraktionsdauer unter Umständen für eine quantitative Entziehung des Coffeins ausreichend sein kann, während der bedeutend niedrigere Wassergehalt des gerösteten Kaffees, besonders alsbald nach dem Rösten, hierzu nicht ausreicht, wie wir durch unsere Versuche (Tabelle I b) bereits gezeigt haben.

Diese Beobachtungen über den Einfluß des Wassers auf die Extrahierbarkeit des Coffeins aus dem Kaffee sind auch in den in neuerer Zeit erschienenen Patenten zur Herstellung „coffeinfreien Kaffees“ technisch nutzbar gemacht worden, wie insbesondere aus den verschiedenen Patentansprüchen der Bremer Kaffee-Handels-Aktien-Gesellschaft hervorgeht.

Auf Grund unserer umfangreichen Untersuchungen über die Eigenschaften des Coffeins als Bestandteil des rohen und gerösteten Kaffees und in Berücksichtigung der hierüber vorliegenden anderweitigen Beobachtungen haben wir ein Verfahren ausgearbeitet, welches es ermöglicht, das Coffein sowohl im rohen und gerösteten, als auch im sogenannten „coffeinfreien“ Kaffee quantitativ zu bestimmen.

Das Verfahren ist folgendes:

„20 g, auf 1 mm Korngröße vermahlener und gesiebter, roher oder gerösteter Kaffee werden in einem geeigneten Glasgefäß mit 10 ccm destilliertem Wasser versetzt, sofort durchgemischt und unter zeitweiligem Umrühren 2 Stunden bzw. 1 Stunde stehen gelassen. Hierauf wird das Kaffeepulver verlustlos in eine Schleicher und Schüll'sche Extraktionshülse gebracht und 3 Stunden mit Tetrachlorkohlenstoff bei direkter Feuerung ausgezogen.

Dem gewonnenen Auszuge wird etwa 1 g festes Paraffin zugesetzt, hierauf der Tetrachlorkohlenstoff vollkommen abdestilliert und der verbleibende Rückstand viermal mit kochend heißem Wasser ausgezogen. Hierzu verwendet man zuerst 50 ccm, dann dreimal je 25 ccm Wasser. Die abgekühlten wässerigen Auszüge werden durch ein angefeuchtetes Filter gegossen und letzteres mit kochend heißem Wasser nachgewaschen.

Das auf Zimmertemperatur abgekühlte Filtrat wird mit 10 bzw. 30 ccm einer 1 %-igen Kaliumpermanganatlösung versetzt und gemischt. Nachdem das Permanganat $\frac{1}{4}$ Stunde eingewirkt hat, wird das Mangan durch tropfenweisen Zusatz einer 3 %-igen Wasserstoffsuperoxydlösung, die in 100 ccm 1 ccm Eisessig enthält, als Superoxyd zur Abscheidung gebracht. Hierauf wird die Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, heiß filtriert und der Filtrierrückstand mit kochend heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Glasschale auf dem Wasserbade zur

¹⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1906, 12, 186.

Trockene eingedampft, der Rückstand $\frac{1}{4}$ Stunde im Trockenschrank bei 100° nachgetrocknet und sofort mit warmem Chloroform unter Abfiltrieren erschöpft. Der Chloroformauszug wird vom Lösungsmittel befreit und das so erhaltene Coffein nach halbstündigem Trocknen bei 100° zur Wägung gebracht.

An Stelle des Eindampfens der mit Permanganat gereinigten wässerigen Coffeinelösung kann man dieser das Coffein auch durch direkte Ausschüttelung mit Chloroform quantitativ entziehen. In den Fällen, wo es auf möglichst genaue Coffeinwerte ankommt, empfiehlt es sich, noch die Stickstoffbestimmung auszuführen und aus dem erhaltenen Wert für Stickstoff das Coffein zu berechnen.“

Als wir bereits unser Verfahren der quantitativen Bestimmung des Coffeins endgültig festgelegt hatten, aber noch mit dem Verfahren zur Reinigung der aus geröstetem Kaffee gewonnenen Coffeinauszüge beschäftigt waren, erschien eine Arbeit von Th. Gorter¹⁾, betitelt: „Beiträge zur Kenntnis des Kaffees“, worin dieser an der Hand seiner Beobachtungen über das chlorogensaure Kali-Coffein eine Coffeinbestimmung für Rohkaffee angibt, die insofern mit der unserigen übereinstimmt, als derselbe den Rohkaffee gleichfalls mit Wasser durchfeuchtet, weichen läßt und im Soxhlet-Apparat 3 Stunden extrahiert.

Auf diese Arbeit kommen wir noch gelegentlich zurück.

Im nachstehenden geben wir eine nähere Erläuterung über die Ausführung unseres Verfahrens in seinen einzelnen Abschnitten, wie sie sich auf Grund zahlreicher Versuche und Beobachtungen am zweckmäßigsten gestaltet hat unter gleichzeitiger Beweisführung für die hierbei ermöglichte quantitative Bestimmung des Coffeins in den verschiedenen Kaffeearten.

a) Die Vorbereitung des Kaffees für die Extraktion.

Eine Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Kaffees wird gemahlen und das erhaltene Pulver auf 1 mm Korngröße gesiebt. Von dem gut durchgemischtem Kaffeepulver werden 20 g in einem geeigneten Becherglase mit 10 cm destilliertem Wasser versetzt und sofort am besten mit einem aus starkem Draht gefertigten Rührer gut durchgemischt.

Den durchfeuchteten Kaffee überläßt man bei bedecktem Becherglase, falls Rohkaffee vorliegt, einer zweistündigen, anderenfalls einer einstündigen Weichdauer, indem man während dieser Zeit jede Viertelstunde gut durchmischt. Alsdann wird das Kaffeepulver in eine Schleicher und Schüll'sche Extraktionshülse (33×94) fest eingefüllt, das Becherglas mit etwas angefeuchteter Watte nachgeputzt und die Hülse durch einen Wattebausch oder durch eine Filtrierpapierdecke, die durch Umkanten des Hülsenrandes festgehalten werden, verschlossen.

Wir haben bereits vorher gezeigt, daß bei der direkten Extraktion des Kaffees mit organischen Lösungsmitteln die Ausbeute an Coffein von dem Wassergehalte des Kaffees abhängig ist, und daß dem Kaffee durch weitere Zuführung von Wasser auf diese Weise das Coffein quantitativ entzogen werden kann.

Zur Entscheidung der Frage, wie hoch in allen Fällen der Wasserzusatz bemessen werden muß, um in einer bestimmten Zeit dem Kaffee alles Coffein entziehen zu können, haben wir mit rohem und geröstetem Kaffee dahingehende Versuche an-

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie 1908, 358, 327.

gestellt, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt worden sind. Die Ausführung der Versuche erfolgte im übrigen analog dem angegebenen Verfahren.

Tabelle II.

Einfluß der Durchfeuchtung mit verschiedenen Wassermengen auf die Extrahierbarkeit des Coffeins aus rohem und geröstetem Kaffee.

(Zur Anwendung kamen roher Santos- und gerösteter Viktoria-Kaffee.)

Zu 20 g Kaffee zuge- setzte Was- sermenge	I. Extraktion (3 Stunden)						II. Extraktion (1 Stunde)			
	Extrakt		Coffein ge- wogen		Coffein aus dem Stickstoffgehalt berechnet		Extrakt		Coffein ge- wogen	
	roh ‰	ge- röstet ‰	roh ‰	ge- röstet ‰	roh ‰	ge- röstet ‰	roh ‰	ge- röstet ‰	roh ‰	ge- röstet ‰
2,5 ccm	13,36	15,74	1,26	1,19	1,22	1,14	0,34	0,20	nicht nachweisbar	
5 „	10,40	15,54	1,26	1,18	1,22	1,14	0,26	0,18	desgl.	
7,5 „	9,53	15,00	1,28	1,23	1,24	1,18	0,23	0,24	desgl.	
10 „	9,11	15,66	1,28	1,20	1,24	1,16	0,28	0,15	desgl.	

Aus diesen Befunden geht hervor, daß eine dreistündige Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff in allen Fällen genügt, um aus 20 g Kaffee das Coffein quantitativ zu gewinnen, gleichgültig, ob zur Durchfeuchtung des Kaffees 2,5, 5, 7,5 oder 10 ccm Wasser angewendet werden.

Wenn wir bei unserem Verfahren einen Wasserezusatz von 10 ccm, also 50% gewählt haben, so veranlaßten uns hierzu eine Reihe von Beobachtungen, die sich bei den verschiedenen Versuchen ergeben hatten. So gestaltete sich die Durchfeuchtung des Kaffees bei den in Anwendung gekommenen verschiedenen Wassermengen mit 10 ccm Wasser besonders gleichmäßig und insofern vorteilhaft, als die Ausbeute an coffeinfreien Extraktstoffen bei Rohkaffee geringer war als bei Anwendung von weniger Wasser.

Eine Weichdauer von einer Stunde war für gerösteten Kaffee immer ausreichend, um durch dreistündige Extraktion alles Coffein auszuziehen, nicht aber für Rohkaffee, indem wir hier bei weiterer Extraktion mit neuer Vorlage in wiederholten Fällen noch Coffein, wenn auch nur in sehr geringen Mengen erhielten. Nachdem wir die Weichdauer für Rohkaffee auf zwei Stunden verlängert hatten, wurde durch 3-stündige Extraktion dem Kaffee das Coffein immer quantitativ entzogen.

Diese Beobachtungen stehen mit dem Verfahren von Gorter insofern im Widerspruch, als dieser den durchfeuchteten Rohkaffee vor der Extraktion nur eine halbe Stunde weichen läßt.

b) Die Extraktion.

Die Extraktion erfolgt im Soxhlet-Apparat mittelst Tetrachlorkohlenstoff, indem die wegen des Auftriebes etwa mit einem massiven Glasstopfen zu beschwerende Hülse 3 Stunden in der Weise erschöpft wird, daß der Apparat innerhalb 5 Minuten einmal abhebert. Als Vorlage dient zweckmäßig ein weithalsiger Kolben von 200 ccm Inhalt aus Jenaer Glas, ein sogenannter Verseifungskolben. Um ein gleichmäßiges

lebhaftes Sieden des Tetrachlorkohlenstoffes herbeizuführen, ist es angebracht, in den Kolben einige Körnchen Seesand zu geben und die Erhitzung auf einem doppelten Drahtnetz vorzunehmen. Ein Überhitzen der oberen Teile des Kolbens während der Extraktion durch seitliche Wärmestrahlung vermeidet man zweckmäßig durch Auflegen einer in der Größe des Kolbenbodens ausgeschnittenen Asbestplatte auf das Drahtnetz.

Nach Verlauf von 3 Stunden wird der Kolben durch einen neuen ersetzt und nochmals eine Stunde extrahiert. Auf diese Weise kann man sich stets überzeugen, ob die erste 3-stündige Extraktion eine vollkommene gewesen ist. Sofern die zweite Extraktion Coffein auch nur in Spuren noch ergibt, ist dieses nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffes in dem verbliebenen minimalen Rückstand nach dem Trocknen ohne weiteres mit der Lupe zu erkennen.

Bei genauer Innehaltung der gegebenen Vorschrift wird nach unseren Erfahrungen in der zweiten Vorlage niemals Coffein mehr nachgewiesen werden können.

Als Lösungsmittel für Coffein zogen wir zunächst Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in Betracht, da diese als hierzu besonders geeignet bekannt sind und infolge ihres verhältnismäßig hohen Siedepunktes eine direkte Feuerung gestatten.

Durch 2 Versuchsreihen konnten wir feststellen, daß sowohl durch Chloroform als auch durch Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, bei gleicher Arbeitsweise, dem Kaffee das Coffein vollkommen entzogen wird. Tetrachlorkohlenstoff erwies sich auch hier als vorteilhafter, da derselbe weniger coffeinfreie Bestandteile als Chloroform und Benzol in Lösung brachte, wie bereits von Juckenack und Hilger und von Waentig beobachtet worden ist. Wir entschieden uns daher für Tetrachlorkohlenstoff als Extraktionsmittel bei unserem Verfahren. Die bei diesen Versuchen im einzelnen erhaltenen Werte sind aus den Tabellen Ia und c zu ersehen.

c) Die Abscheidung des Fettes und der übrigen wasserunlöslichen Bestandteile.

Der bei der Extraktion erhaltene Tetrachlorkohlenstoffauszug des Kaffees wird mit etwa 1 g festem Paraffin versetzt, durch Destillation vom Lösungsmittel befreit und hierauf etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im Wassertrockenschranke nachgetrocknet.

Zur Abscheidung des Fettes und der übrigen wasserunlöslichen Bestandteile des Trockenrückstandes verfahren wir in ähnlicher Weise wie Katz¹⁾ bei der Bestimmung des Coffeingehaltes eines als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses, jedoch ohne Anwendung von Salzsäure und Äther, indem der Trockenrückstand zuerst mit 50, dann dreimal mit je 25 ccm Wasser ausgezogen wurde. Hierbei wurde der Kolbeninhalt unter Auflegen eines Uhrglases auf einer Asbestplatte jedesmal zum Sieden erhitzt, $\frac{1}{2}$ Minute darin erhalten und nach dem Abkühlen durch ein angefeuchtetes Filter filtriert, wobei tunlichst vermieden wurde, daß erstarrte Fetteilchen mit auf das Filter gelangten; schließlich wurde gut mit kochendem Wasser nachgewaschen. Findet während der Filtration der einzelnen Auszüge ein Verstopfen des Filters statt, so kann dieser Übelstand unbeschadet einer etwa hierdurch auftretenden stärkeren Trübung des Filtrates durch Auswaschen mit kochendem Wasser behoben werden.

¹⁾ Archiv der Pharmacie 1904, 242, 42.

Der gewonnene wässrige Auszug ist entweder blank oder mehr oder weniger opalisierend getrübt und bei Rohkaffee fast farblos, bei geröstetem Kaffee braungelbgefärbt. Auf eine etwa vorhandene Trübung braucht keinerlei Rücksicht genommen zu werden, da dieselbe durch die nachfolgende Permanganatbehandlung vollkommen beseitigt wird.

d) Die Behandlung mit Kaliumpermanganat.

Der etwa 200 ccm betragende, auf Zimmertemperatur abgekühlte wässrige Auszug wird bei Rohkaffee mit 10, bei geröstetem Kaffee mit 30 ccm einer 1 0/0-igen Kaliumpermanganatlösung versetzt und durchgemischt. Nach viertelstündiger Einwirkung des Permanganats fügt man tropfenweise eine etwa 3 0/0-ige Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, die auf 100 ccm 1 ccm Eisessig enthält. Für gerösteten Kaffee sind in der Regel 2—3 ccm Wasserstoffsuperoxyd erforderlich, für rohen Kaffee, der nur verhältnismäßig geringe Mengen Permanganat verbraucht, etwas mehr. Sofort beginnt eine Abscheidung von Mangansuperoxyd, das sich schließlich oben auf der Flüssigkeit ansammelt.

Man erkennt die vollständige Abscheidung des Mangans leicht daran, daß die Flüssigkeit nicht mehr braun, sondern bei Rohkaffee farblos, bei geröstetem Kaffee weingelb aussieht. Jetzt stellt man den Kolben etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf ein siedendes Wasserbad, wobei die Abscheidung allmählich zu Boden sinkt, filtriert heiß und wäscht das Filter mit heißem Wasser nach. Das so gewonnene, völlig blanke Filtrat wird am besten in einer Glasschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft.

Alle bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Bestimmung des Coffeins in coffeinhaltigen Drogen geben trotz der verschiedenartigsten Reinigungsverfahren, namentlich beim gerösteten Kaffee, ein mit Extraktivstoffen mehr oder weniger verunreinigtes Endprodukt, sodaß das gewogene Coffein mit dem aus dem Stickstoff berechneten Differenzen ergibt, welche die praktische Verwertbarkeit des durch Wägung erhaltenen Coffeins zweifelhaft erscheinen lassen.

Auch die von uns angestellten zahlreichen Versuche, die das Coffein begleitenden färbenden Substanzen des gerösteten Kaffees zu entfernen, blieben erfolglos, bis wir dazu übergingen, Permanganat anzuwenden.

Die Versuche erstreckten sich nicht nur auf die gewonnenen wässrigen Coffeinauszüge, sondern auch auf den Kaffee selbst, indem an Stelle von Wasser wässrige Lösungen entfärbend wirkender Substanzen in Anwendung kamen. In letzterem Falle wurde z. B. der Kaffee anstatt mit Wasser mit Bleiacetat- und Aluminiumacetatlösungen verschiedener Konzentration durchfeuchtet und hierauf extrahiert, ohne daß hierdurch der mindeste Erfolg erzielt wurde. Ebenso führte ein vorheriges Eintrocknen des Kaffees mit diesen Lösungsmitteln und nachherige Durchfeuchtung desselben mit Wasser bei der Extraktion farblose Auszüge nicht herbei. Die Behandlung der wässrigen Coffeinauszüge mit Magnesium-, Barium-, Calciumcarbonat, Aluminium- und Bleihydroxyd, Eisenoxydul- und -oxydsalzen war auf die Abscheidung der Extraktstoffe ohne sichtbaren Einfluß. Etwas Wirkung hatte das Eindampfen der wässrigen Coffeinauszüge mit Paraldehyd, wodurch bei der späteren Aufnahme mit Chloroform eine erhebliche Gewichtsabnahme der das Coffein begleitenden Verunreinigungen erzielt wurde. Immerhin war auch hierbei die Differenz zwischen der Stickstoffbestimmung und der direkten Wägung noch erheblich, sodaß uns diese Art der Reinigung nicht brauchbar erschien.

Um ferner noch zu prüfen, ob durch reduzierende Mittel die färbenden Stoffe zur Abscheidung gebracht werden können, stellten wir Versuche mit schwefliger Säure an, die jedoch zu einem Ergebnis nicht geführt haben.

Nach erfolgtem Eindampfen und Trocknen der braungelben wässerigen Coffeinelösung machten wir die Beobachtung, daß bei der Aufnahme des Rückstandes mit Chloroform ein Teil der färbenden Bestandteile ungelöst zurückblieb. Dieselbe Erscheinung zeigten nach dem Abdampfen die wiederum getrockneten Auszüge stets bei erneuter Aufnahme mit Chloroform, sodaß es auf diese Weise allmählich gelang, die färbenden Bestandteile zum größeren Teil abzuschcheiden.

Dieses Verhalten der Auszüge ließ die Vermutung aufkommen, daß es sich bei den färbenden Stoffen im wesentlichen um leicht oxydierbare Körper handeln müsse, und veranlaßte uns, die Wirkung von Oxydationsmitteln zu prüfen. Versuche ergaben dann, daß auf Zusatz einer wässerigen Permanganatlösung zu den gefärbten kalten Auszügen sofort eine Reaktion ausgelöst wurde, indem die Farbe des Permanganats in braunrot umschlug.

Da dieser Weg zur Reinigung des Coffeins anscheinend Erfolg versprach, zugleich aber auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen war, daß dabei das Coffein angegriffen würde, gingen wir dazu über, den Einfluß des Permanganats auf wässrige Coffeinelösungen und weiterhin auf die gewonnenen wässerigen Auszüge aus Kaffee zu prüfen.

Kaliumpermanganat ist unseres Wissens bisher zur Reinigung des aus Drogen gewonnenen Coffeins nicht verwendet worden. In einem Bericht Butlerow's¹⁾ über eine Arbeit von Markownikoff findet sich zwar folgende Stelle: „Man erhitzt 15 g Tee mit Wasser und 5 g Mangan (manganèse) während einer halben Stunde, fügt dann in 3 Portionen 5 g Mangan (manganèse) hinzu.“ Da aber in einem Referat über dieselbe Arbeit²⁾ nur von Magnesia die Rede ist, so liegt hier nach unserer Ansicht ein Druckfehler vor, denn es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß es in dem Bericht „magnésium“ statt „manganèse“ heißen soll.

Leider war es nicht möglich, die betreffende Originalarbeit Markownikoff's, die wahrscheinlich im Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Petersburg oder im Bulletin de la Société des naturalistes de Moscou veröffentlicht ist, aufzufinden. Vielleicht ist der eine oder andere Fachgenosse orientiert, wir würden ihm für eine etwaige Aufklärung zu Dank verpflichtet sein.

Loewenthal bestimmt bekanntlich das Tannin in der Weise, daß er mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von überschüssiger Indigocarminlösung titriert. Dieses Verfahren hat P. Dvorkovitch³⁾ auf Tee angewendet und insofern erweitert, als er zunächst direkt mit Permanganat und Indigocarminlösung das Tannin titriert; dann setzt er Barytlösung zu und titriert mit Permanganat nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Die so verbrauchte Menge Permanganat gibt nach Abzug des Indigocarmins, welches zur Oxydation verbraucht wurde, die Menge der Zersetzungsprodukte des Tannins oder besser den Grad der Vergärung an. Dvorkovitch läßt das in der wässerigen Teelösung vorhandene Coffein unberücksichtigt und scheint mithin anzunehmen, daß es von Permanganat unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht angegriffen wird.

¹⁾ Bull. de la Soc. Chim. de Paris 1877, [2], 27, 266.

²⁾ Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. 1876, 9, 1312.

³⁾ Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. 1891, 24, 1950.

In der uns zur Verfügung stehenden, einschlägigen Literatur haben wir Angaben über die Einwirkung von Permanganat in der Kälte auf Coffein in neutraler wässriger Lösung nicht auffinden können und daher zunächst darüber Versuche angestellt. Hierzu benutzten wir die wässrige Lösung eines chemisch reinen Coffeins, die in 100 ccm 0,2284 g Coffein enthielt, wie aus der Stickstoffbestimmung festgestellt wurde, ferner eine 1 0/0-ige Kaliumpermanganatlösung. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß wir je 100 ccm der Coffeinelösung mit 20, 25 und 30 ccm Permanganatlösung versetzten, auf 200 ccm brachten und das Permanganat 5, 15 und 30 Minuten in der Kälte einwirken ließen. Alsdann wurde das Kaliumpermanganat durch eine 3 0/0-ige Wasserstoffsuperoxydlösung, der auf 100 ccm 1 ccm Eisessig zugesetzt war, zersetzt und das Mangan als Superoxyd abgeschieden. Das Coffein wurde dann weiter nach dem angegebenen Verfahren bestimmt. Aus unseren Versuchen, bei denen wir die Coffein- und Wassermengen gleich so bemessen hatten, wie sie nach unserem Verfahren durch Ausziehen des Tetrachlorkohlenstoffextraktes aus 20 g Kaffee mit Wasser in der Regel erhalten werden, ging, wie aus nach stehender Zusammenstellung (Tabelle III) ersichtlich, hervor, daß der Permanganatzusatz unter den gegebenen Bedingungen einen Verlust an Coffein nicht zur Folge gehabt hatte.

Tabelle III.

Verhalten einer wässrigen Lösung, enthaltend 0,2284 g Coffein, gegenüber Kaliumpermanganat.

Einwirkungsdauer	Angewendete Menge einer 1 0/0-igen Kaliumpermanganatlösung		
	20 ccm	25 ccm	30 ccm
	Coffein, berechnet aus dem Stickstoff		
5 Minuten	a) 0,227	0,228	0,228
	b) 0,228	0,227	0,227
15 Minuten	a) 0,228	0,230	0,225
	b) 0,226	0,227	0,224
30 Minuten	a) 0,228	0,226	0,226
	b) 0,229	0,227	0,228

Diese günstigen Ergebnisse veranlaßten uns zu weiteren Versuchen mit den nach unserem Verfahren gewonnenen wässrigen Kaffeeauszügen, die an zwei gerösteten Kaffees durchgeführt wurden und die in Tabelle IV (S. 256) zusammengestellten Ergebnisse lieferten.

Auch aus diesen Befunden geht hervor, daß die verschiedenen Permanganatmengen bei einer Einwirkungsdauer derselben bis 45 Minuten in der Kälte einen Verlust an Coffein nicht herbeigeführt haben, wohl aber eine bedeutende Wirkung auf die sonstigen Extraktstoffe haben, die in der minimalen Differenz zwischen dem gewogenen und dem aus dem Stickstoff berechneten Coffein zum Ausdruck kommt.

Diese Versuche haben wir an verschiedenartigem Material fortgesetzt, wobei die Permanganatlösung auch in kleineren Mengen zur Einwirkung kam, und hierbei festgestellt, daß die Reaktion nach 5 Minuten im wesentlichen, nach 15 Minuten sicher beendet war. Die Wirkung des Permanganats war stets eine vollkommene, wenn ein geringer Überschuß davon vorhanden war, was in allen Fällen mit 30 ccm der vorgeschriebenen Lösung erreicht wurde.

Tabelle IV.

Verhalten der aus Kaffeeextrakten gewonnenen wässerigen Auszüge gegenüber Kaliumpermanganat.

(Zur Anwendung kamen ein gerösteter Kaffee unbekannter Herkunft mit 1,10% und ein gerösteter Viktoria mit 1,17% Coffein.)

Herkunft des Kaffees	Einwirkungs- dauer Minuten	Angewendete Menge einer 1%-igen Kaliumpermanganatlösung					
		20 ccm		25 ccm		30 ccm	
		Coffein		Coffein		Coffein	
		gewogen	aus dem Stickstoffgehalt berechnet	gewogen	aus dem Stickstoffgehalt berechnet	gewogen	aus dem Stickstoffgehalt berechnet
		0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Unbekannt	15	1,13	1,10	1,15	1,10	1,14	1,09
Viktoria	5	—	—	1,22	1,17	1,21	1,18
	15	—	—	1,21	1,17	1,18	1,17
	30	1,21	1,17	—	—	1,19	1,18
	45	—	—	—	—	1,20	1,18

Versuche über die Wirkung des Permanganats in größeren Mengen und bei längerer Einwirkungsdauer, sowie in der Wärme haben wir nicht angestellt, da diese Verhältnisse für unser Verfahren nicht in Betracht kamen. Die Abscheidung des Permanganats durch Wasserstoffsuperoxydlösung ist erforderlich, da einmal die Erfahrung gelehrt hat, daß Coffein nach dem Eintrocknen mit festen Substanzen schwer und unter Umständen nur teilweise mit organischen Lösungsmitteln ausziehbar ist, dann, weil unsere dahingehenden Versuche ergeben haben, daß beim Eindampfen einer wässerigen Coffeinelösung mit Kaliumpermanganat die Gefahr einer Zersetzung des Coffeins besteht. Ist das Mangan vorher abgeschieden, so tritt ein Coffeinverlust beim Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit nicht ein. Zur Abscheidung des Mangans benutzten wir Wasserstoffsuperoxyd, da erfahrungsgemäß bei Anwendung von Basen beim Eindampfen Verlust an Coffein eintreten kann und außerdem eine Erhöhung des Abdampfdruckstandes aus dem schon erwähnten Grunde vermieden werden sollte. Schließlich stellten wir noch fest, daß ein geringer Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd beim nachherigen Erhitzen der Flüssigkeit ohne Einwirkung auf das Coffein ist.

Für eine glatte Abscheidung des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd ist die Gegenwart einer geringen Menge Säure erforderlich. Zu diesem Zwecke verwendeten wir mit Vorteil Essigsäure in der angegebenen Mischung; eine Steigerung des Säurezusatzes ist wegen der lösenden Wirkung auf das Mangan zu vermeiden.

Es erübrigt nun noch festzustellen, daß auch das Coffein an sich durch die Permanganat- und Wasserstoffsuperoxydbehandlung keine Veränderung erfahren hatte.

Zu diesem Zwecke wurden die Schmelzpunkte des aus wässerigen Lösungen von chemisch reinem Coffein, sowie aus Auszügen von rohem und geröstetem Kaffee nach der vorerwähnten Behandlung erhaltenen Coffeins bestimmt. Eine Abweichung von den für reines Coffein angegebenen Schmelzpunkten wurde hierbei nicht festgestellt.

e) Die Gewinnung des Coffeins.

Die nach der Permanganatbehandlung erhaltenen blanken Lösungen sind bei Rohkaffee vollkommen farblos, bei geröstetem Kaffee weingelb gefärbt. Es beruht

also hier die Wirkung des Permanganats nicht in einer vollkommenen Entfärbung der Lösung, sondern, wie sich bei der Aufnahme des Abdampfrückstandes mit Chloroform zeigt, in einer Unlöslichmachung der das Coffein begleitenden färbenden Extraktstoffe.

Die wässrige Lösung wird in einer geeigneten Glasschale auf dem Wasserbade zur Trockene abgedampft und hierauf $\frac{1}{4}$ Stunde im Wassertrockenschranke nachgetrocknet.

Wir wollen an dieser Stelle gleich die Frage erörtern, ob beim Abdampfen einer wässrigen Coffeinelösung auf dem Wasserbade ein Substanzverlust eintreten kann. Von Tassily¹⁾ liegen hierüber Versuche vor, die zu dem Schlusse führen, daß ein Mitreißen von Coffein durch Wasserdampf auf dem Wasserbade nicht stattfindet oder, daß der erlittene Verlust innerhalb der Arbeitsfehlergrenze liegt. Die Durchführung seiner Versuche dürfte aber insofern nicht ganz einwandfrei sein, als er Versuche mit krystallwasserhaltigem Coffein gewichtsanalytisch ausführte, ohne die Coffeinwerte durch Stickstoffbestimmungen zu kontrollieren. Beitter²⁾ hebt als beachtenswert hervor, daß die Temperatur beim Trocknen des Coffeins nicht über 85° betragen soll, da dasselbe nach seinen Erfahrungen bei längerem Trocknen bei 90—95° schon zu sublimieren anfängt. Mit dieser Ansicht dürfte Beitter wohl allein dastehen. Nach Tassily verliert das aus Wasser umkrystallisierte Coffein bereits bei 50—55° an Gewicht, ist aber bei 110° noch nicht vollständig entwässert. Bei 150° verliert nach seiner Ansicht das Coffein einen weiteren Teil seines Krystallwassers und wird dabei gleichzeitig flüchtig, sodaß der Wasserverlust dann nicht mehr durch Wägung festgestellt werden kann. „Wasserfreies Coffein“ dagegen erfährt nach Tassily's Angaben bei 110° keine merkliche Veränderung.

Aus unseren Versuchen über die Adsorptionswirkung von Kaffee gegenüber Coffein, auf die wir noch später zu sprechen kommen, geht hervor, daß weder beim Eindampfen einer wässrigen Coffeinelösung, noch bei der von uns angewendeten Trockendauer ein Verlust an Coffein stattfindet.

Der im Gange unseres Verfahrens erhaltene Trockenrückstand, der bei Rohkaffee fast weiß, bei geröstetem Kaffee braungelb ist, wird sofort mit heißem Chloroform auf dem Wasserbade unter Auflage eines Uhrglases aufgenommen und filtriert. Die alsbaldige Aufnahme des coffeinhaltigen Trockenrückstandes mit Chloroform ist notwendig, weil die das Coffein jetzt noch begleitenden, färbenden Extraktstoffe und Salze hygroskopisch sind und entsprechend der Wasseranziehung beim Stehen an der Luft in Chloroform löslich werden. Zur Extraktion des Coffeins genügt ein etwa 4—5-maliges Ausziehen mit je 25—30 ccm Chloroform, sodaß einschließlich des Nachwaschens des Filters mit heißem Chloroform etwa 150—175 ccm Lösung erhalten werden.

Hier zeigt sich die Wirkung des Permanganats. Dampft man nämlich den wässrigen Coffeinauszug direkt ein, d. h. ohne ihn mit Permanganat behandelt zu haben, so sind die färbenden Extraktivstoffe in Chloroform löslich, nicht aber nach der Behandlung des Coffeinauszuges mit Permanganat.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms ist das Coffein jetzt bei Rohkaffee rein weiß, bei geröstetem Kaffee hat es noch einen minimalen Stich ins Gelbliche,

¹⁾ Bull. de la Soc. Chim. de Paris 1897, [3] 17, 596.

²⁾ Berichte der Deutschen Pharmac. Gesellschaft 1902, 12, 250.

ohne daß hierdurch das Gewicht des Coffeins merklich beeinflußt wird. Den Beweis dafür, daß das gewogene Coffein mit dem aus dem Stickstoff berechneten im Einklang steht, werden wir später noch durch eine größere Versuchsreihe (siehe die Tabelle V auf S. 259) erbringen.

An Stelle des Eindampfens des mit Kaliumpermanganat gereinigten Coffeinauszuges kann man diesem das Coffein auch durch Ausschütteln mit Chloroform entziehen. Es genügt hierzu ein 4-maliges Ausschütteln der wässrigen Lösung in der Weise, daß man zuerst 100 ccm, dann dreimal 50 ccm Chloroform anwendet. Wie wir durch Versuche mit reinen Coffeinslösungen von verschiedener Konzentration und mit Kaffeeauszügen festgestellt haben, führt auch die Ausschüttelung zu einem quantitativen Ergebnis; die für letztere erhaltenen Werte sind in der Tabelle auf S. 259 bei der zweiten Versuchsreihe in Klammern gestellt.

Das hier geschilderte Verfahren haben wir an der Hand einer größeren Anzahl uns von befreundeter Seite gütigst zur Verfügung gestellter Kaffeeproben, die gleichzeitig die gebräuchlichsten Kaffeesorten des Handels darstellen, sowie an einer Reihe Proben coffeinfreier Kaffees des Kleinhandels ausgeführt. Die naturellen Kaffees gelangten sowohl roh als auch geröstet zur Untersuchung.

Die hierbei erhaltenen Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle V auf S. 259 zusammengestellt worden.

Die Zusammenstellung enthält zwei Versuchsreihen, aus denen einmal hervorgeht, daß das Verfahren in allen Fällen ein quantitatives ist, dann, daß durch die Permanganatbehandlung die das Coffein begleitenden wasserlöslichen Extraktivstoffe beseitigt werden. Die Werte der ersten Versuchsreihe wurden in der Weise erhalten, daß die von den wasserunlöslichen Stoffen befreite wässrige Lösung der Kaffeeauszüge direkt eingedampft, kurze Zeit getrocknet und der erhaltene Rückstand mit Chloroform aufgenommen und filtriert wurde. Das nach dem Verdampfen des Chloroforms verbleibende Rohcoffein wurde nach halbstündiger Trocknung gewogen, hierauf nach Kjeldahl verbrannt und der gefundene Stickstoff auf Coffein berechnet.

Die zweite Versuchsreihe ist nach dem von uns ausgearbeiteten Verfahren durchgeführt.

Die Differenzen zwischen den gewogenen und den aus dem Stickstoff berechneten Werten der zweiten Versuchsreihe sind sowohl bei Rohkaffee, als auch bei geröstetem Kaffee unerheblich, sodaß für die Praxis die gewichtsanalytische Bestimmung des Coffeins in allen Fällen genügen dürfte. In der Regel liegen die gewogenen Werte für Coffein nur um ein Geringes höher, als die aus der Stickstoffbestimmung berechneten. Einzelne größere Differenzen sind darauf zurückzuführen, daß wir es anfangs unterlassen hatten, das Coffein direkt nach der Trocknung mit heißem Chloroform aufzunehmen.

Vergleicht man die ohne Permanganatbehandlung erhaltenen Zahlen des aus der Stickstoffbestimmung berechneten Coffeins des Rohkaffees mit denen nach der Behandlung mit Permanganat, so läßt sich in allen Fällen eine fast absolute Übereinstimmung erkennen, ein weiterer Beweis dafür, daß durch die angewandte Behandlung kein Verlust an Coffein eingetreten sein kann.

Während bei Rohkaffee demnach außer Coffein keine wasserlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert wurden, deuten die bei gerösteten Kaffees festgestellten entsprechenden Werte darauf hin, daß hier infolge des Röstens geringe Mengen stickstoffhaltiger Substanzen für Tetrachlorkohlenstoff

[Fortsetzung S. 260.]

Tabelle V.

Herkunft und Art des Kaffees	Wasser			Erste Versuchsreihe. Extraktionsdauer 3 Stdn.				Trockenrückstand des wässerigen Auszuges ohne Reinigung				Zweite Versuchsreihe. Extraktionsdauer 3 Stdn. Trockenrückstand des wässerigen Auszuges nach der Reinigung mit Fernmanganatlösung			
	Gesamt-Extrakt			Coffein gewogen				Coffein aus dem Stickstoff berechnet				Coffein gewogen			
	roh %	geröstet %	geröstet %	roh %	geröstet %	geröstet %	geröstet %	roh %	geröstet %	geröstet %	geröstet %	roh %	geröstet %	geröstet %	geröstet %
Süd-Amerika	Santos	11,31	1,06	8,98	15,52	1,02	1,61	0,96	1,12	0,96	1,14; 1,12; (1,13)	0,96	1,14; 1,12; (1,13)	0,96	1,10; 1,9; (1,10)
	Rio	9,52	0,66	8,34	15,50	1,09	1,55	1,04	1,18	1,04	1,26; 1,21	1,04	1,26; 1,21	1,04	1,21; 1,18
	Venezuela	10,52	0,96	9,73	17,63	1,19	1,70	1,16	1,98	1,16	1,36; 1,36	1,16	1,36; 1,36	1,16	1,33; 1,33
	Peru	10,39	1,07	8,96	15,70	1,10	1,55	1,07	1,24	1,06	1,24; 1,24	1,06	1,24; 1,24	1,07	1,22; 1,23
	Costarica	10,62	1,76	10,59	14,17	1,26	1,59	1,17	1,34	1,18	1,35; 1,40	1,18	1,35; 1,40	1,18	1,34; 1,33
Zentral-Amerika	Guatemala	10,64	1,18	8,95	14,44	1,28	1,56	1,17	1,36	1,16	1,37; 1,40	1,16	1,37; 1,40	1,16	1,36; 1,34
	Haiti	9,72	0,90	8,80	16,79	1,24	1,69	1,15	1,34	1,15	1,33; 1,36; (1,32)	1,15	1,33; 1,36; (1,32)	1,16	1,32; 1,30; (1,30)
	Portorico	10,66	1,07	9,37	14,75	1,35	1,88	1,27	1,51	1,27	1,50; 1,51	1,27	1,50; 1,51	1,28	1,50; 1,47
	Java-Liberia	10,33	1,15	6,38	11,77	1,54	2,26	1,47	1,72	1,51	1,69; 1,76	1,51	1,69; 1,76	1,48	1,67; 1,65
Asien	Java (Westind. Bereitung)	10,35	1,12	8,84	12,35	1,31	1,88	1,27	1,43	1,31	1,47; 1,49	1,31	1,47; 1,49	1,26	1,44; 1,41
	Padang braun	9,59	0,72	8,94	15,52	1,34	1,88	1,25	1,43	1,27	1,41; 1,48; (1,46)	1,27	1,41; 1,48; (1,46)	1,24	1,39; 1,39; (1,40)
	Arabischer Mokka	10,06	1,11	11,21	17,48	1,10	1,66	1,04	1,22	1,07	1,21; 1,27	1,07	1,21; 1,27	1,05	1,19; 1,19
	Usambara	10,08	1,10	11,68	13,84	1,13	1,75	1,04	1,24	1,06	1,24; 1,32	1,06	1,24; 1,32	1,04	1,20; 1,20
Afrika	Abessinischer Mokka	10,17	1,04	11,90	16,13	1,10	1,50	0,97	1,11	0,97	1,11; 1,21; (1,20)	0,97	1,11; 1,21; (1,20)	0,95	1,08; 1,07; (1,10)
	Cazengo	9,61	1,06	6,21	12,55	2,72	3,40	2,57	2,97	2,60	2,99; 3,02	2,60	2,99; 3,02	2,56	2,90; 2,94
	Liberia	10,20	1,16	6,88	12,17	1,32	1,86	1,20	1,46	2,20	1,42; 1,47	2,20	1,42; 1,47	1,18	1,37; 1,40
	No. 5	—	7,95	—	14,12	—	0,40	—	0,12	—	0,09; 0,10	—	0,09; 0,10	—	0,10; 0,10
der Kaffee-Handels-Aktiengesellschaft Bremen	No. 6	—	4,28	—	8,76	—	0,40	—	0,07	—	0,05; 0,06; (0,08)	—	0,05; 0,06; (0,08)	—	0,05; 0,03; (0,04)
	No. 7	—	4,80	—	11,77	—	0,52	—	0,19	—	0,35; 0,22	—	0,35; 0,22	—	0,18; 0,17
	No. 8	—	5,74	—	10,95	—	0,43	—	0,11	—	0,13; 0,08	—	0,13; 0,08	—	0,08; 0,08
	No. 9	—	6,01	—	10,52	—	0,44	—	0,11	—	0,10; 0,12; (0,11)	—	0,10; 0,12; (0,11)	—	0,07; 0,07; (0,08)
	Karlsbader Mischung	—	4,06	—	11,58	—	0,41	—	0,14	—	0,10; 0,10	—	0,10; 0,10	—	— 0,08
der G. m. b. H. Coffeinfrei Mann heim-Rhein	Familien-Mischung	—	3,02	—	13,27	—	0,40	—	0,14	—	0,13; 0,12	—	0,13; 0,12	—	0,11; 0,10
	Konsum-Mischung	—	3,65	—	14,09	—	0,40	—	0,15	—	0,15; 0,14	—	0,15; 0,14	—	0,11; 0,12
	Coffeinfreier Kaffee	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[Fortsetzung von S. 258.]

löslich gemacht und von diesem ausgezogen sind. Auf diese Stoffe werden wir später noch zurückkommen. Bei der Eindeutigkeit unserer sämtlichen Befunde, die insbesondere noch in den von den Verfassern unabhängig voneinander durchgeführten Doppelbestimmungen zum Ausdruck kommen, bedurfte es der weiteren Beweisführung, daß das angegebene Verfahren ein quantitatives ist, durch Heranziehung anderer Methoden nicht, um so weniger als dasselbe in den einzelnen Abschnitten jederzeit eine Kontrolle gestattet.

So haben wir bei sämtlichen untersuchten Kaffees nach der dreistündigen Extraktion unter Vorlage eines neuen Kolbens nochmals eine Stunde extrahiert und die so erhaltenen Extrakte, deren Menge bei Rohkaffee 0,15—0,45⁰/₀, bei geröstetem Kaffee 0,19—0,38⁰/₀ des angewendeten Kaffees betrug, direkt nach Kjeldahl verbrannt. In keinem Falle wurden mehr als 0,7 ccm ¹/₁₀ N.-Schwefelsäure verbraucht, durchschnittlich nur 0,3 ccm. Würde man den gefundenen höchsten Wert auf Coffein berechnen, so würden sich noch nicht 0,02⁰/₀ ergeben, also ein zu vernachlässigender Fehler, abgesehen davon, daß dieser Stickstoff nicht von Coffein herrührt, wie dahingehende Prüfungen der zweiten Vorlage ergaben.

Wenn es nach alledem noch eines Beweises für den quantitativen Verlauf des Verfahrens bedürfte, so würde dieser durch unsere später folgenden Versuchsergebnisse über die Adsorptionswirkung des Kaffees gegenüber Coffein sicher erbracht sein.

Die Werte für den gewogenen Gesamtextrakt der ersten Versuchsreihe wurden in der Weise gewonnen, daß der Tetrachlorkohlenstoffauszug ohne jeden Zusatz vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand eine halbe Stunde getrocknet und hierauf gewogen wurde. Bei Rohkaffee betragen die erhaltenen Werte 6,21—11,90⁰/₀, bei geröstetem Kaffee 11,77—17,63⁰/₀ des angewendeten Kaffees. Die das Coffein begleitenden wasserlöslichen Extraktstoffe, die sich aus der Differenz zwischen dem aus dem Stickstoff berechneten Coffein der Versuchsreihe II und dem „gewogenen Trockenrückstand“ der Versuchsreihe I ergeben, kommen bei den Rohkaffees kaum in Betracht. Sie schwanken zwischen 0,03⁰/₀ bei Peru und 0,16⁰/₀ bei Cazengo und betragen im Mittel 0,08⁰/₀.

Bei den gerösteten Kaffees sind sie nicht unerheblich und betragen hier 0,21⁰/₀, bei Guatemala bis 0,60⁰/₀ bei Java-Liberia, im Mittel 0,42⁰/₀.

Da die meisten Coffeinbestimmungsmethoden, auch solche, die eine umständliche Reinigung vorschreiben, erfahrungsgemäß kein reines Coffein liefern, sondern ein mehr oder weniger braungefärbtes Produkt, das dem Gewicht nach wesentlich mehr Coffein ergibt, als nach der Verbrennung aus dem Stickstoff sich berechnet, so dürfte hier die Beantwortung der Frage von Bedeutung sein: „Gibt der aus dem Stickstoff des gefärbten Produktes erhaltene Wert den wahren Coffeingehalt an, oder fällt dieser zu hoch aus, das heißt, enthalten die färbenden Substanzen Stickstoff?“.

Forster und Riechelmann¹⁾ bestimmten in dem aus dem wässrigen Kaffeeabsud mit Chloroform extrahierten, unreinen Coffein den Stickstoff und berechneten daraus den Wert für Reincoffein. Den Beweis, daß das Chloroform außer Coffein keine anderen stickstoffhaltigen Körper gelöst hatte, erbrachten sie in der Weise, daß sie die Chloroformlösung in gleiche Teile teilten, in dem einen Teil direkt den Stickstoffgehalt ermittelten und auf Coffein berechneten, in dem anderen Teil

¹⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1897, 3, 129.

nach dem Verjagen des Chloroforms das Coffein mit Phosphormolybdänsäure ausfällen und aus dem Stickstoffgehalt des Niederschlages ebenfalls den Coffeingehalt feststellten. Belegversuche veranlaßten diese Autoren zu der Annahme, daß außer Coffein nicht noch andere stickstoffhaltige Körper in Lösung gegangen waren; allerdings fanden sie das eine Mal durch direkte Stickstoffbestimmung 5,93 und nach der Phosphormolybdänsäurebehandlung 5,82%, also 0,11% weniger.

Auch Trillich und Göckel¹⁾ halten bei der angegebenen Abänderung des Verfahrens von Socolof die Bestimmung des Coffeins aus dem Stickstoff für genauer, als die Wägung des erhaltenen Produktes, nehmen also an, daß die scheinbar vorhandene Differenz zwischen beiden Bestimmungen nicht durch stickstoffhaltige Körper verursacht wird. Im Gegensatz hierzu äußerten sich Juckenack und Hilger²⁾ gelegentlich der Besprechung der Methode von Forster und Riechelmann dahin, daß infolge der Anwendung von Natronlauge in den wässerigen Auskochungen die beim Rösten gebildeten Basen (Aminbasen) in Freiheit gesetzt werden und mit in das Chloroform übergehen, weshalb das Rohcoffein mit stickstoffhaltigen Basen verunreinigt sei, sodaß eine Stickstoffbestimmung in demselben, auf reines Coffein berechnet, unrichtige Werte ergeben müsse.

Sie fanden an Coffein, aus dem Stickstoff berechnet:

im Rohkaffee:	{	nach Forster und Riechelmann	1,07 % Coffein
		„ Juckenack und Hilger	0,94 „ „
	{	„ Forster und Riechelmann	1,43 „ „
		„ Juckenack und Hilger	0,96 „ „
in demselben Kaffee,			
geröstet:			

In einer Entgegnung wiesen Forster und Riechelmann³⁾ diese Behauptung zurück, indem sie hinzufügten, der Grund für die wesentlich niedrigeren Werte, die nach dem Verfahren von Juckenack und Hilger erhalten würden, müsse ein anderer sein. Heute wissen wir, worin der Grund liegt.

Waentig⁴⁾ zog das Verfahren von Trillich und Göckel nicht in den Kreis seiner Untersuchungen, einerseits wegen der bei der Extraktion des Kaffees mit Natronlauge zu befürchtenden Zersetzung des Coffeins, andererseits wegen der starken stickstoffhaltigen Verunreinigungen des gewonnenen Coffeins.

Lendrich und Murdfield mußten, als sie bei Nachprüfung des Verfahrens von Juckenack und Hilger, um alles Coffein zu erhalten, feucht extrahierten, das erhaltene Coffein wegen der färbenden Beimengungen aus dem nach Kjeldahl ermittelten Stickstoffgehalte berechnen. Da hierbei für die einzelnen Versuchsreihen annähernd gleiche Coffeinemengen ermittelt wurden, während die entsprechenden Extraktmengen im Gewicht erhebliche Unterschiede aufwiesen, so glaubten sie annehmen zu können, daß die das Coffein in den Tetrachlorkohlenstoffauszügen begleitenden Verunreinigungen keine Stickstoffsubstanzen enthielten. Um die Frage des etwaigen Stickstoffgehaltes der das Coffein begleitenden Verunreinigungen zu klären, haben wir von sämtlichen zur Untersuchung gekommenen rohen und gerösteten Kaffees den Stickstoffgehalt des Rohcoffeins (Trockenrückstand des aus dem Tetrachlorkohlenstoffextrakt gewonnenen wässerigen Auszuges ohne Reinigung) festgestellt und den erhaltenen Wert auf Coffein berechnet.

¹⁾ Forschungsber. über Lebensmittel 1897, 4, 78.

²⁾ Forschungsber. über Lebensmittel 1897, 4, 145.

³⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1897, 3, 235.

⁴⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1906, 23, 315.

Wie aus der ersten Versuchsreihe der Tabelle V auf S. 259 zu ersehen ist, gibt die Bestimmung des Coffeins durch Verbrennen des ungereinigten Produktes und Berechnen des erhaltenen Wertes auf Coffein beim Rohkaffee keinen Unterschied mit dem gereinigten; beim gerösteten Kaffee dagegen beträgt die Erhöhung durchschnittlich etwa 0,04^o/. Dieser Wert ist gleichfalls unerheblich, sodaß aus der großen Anzahl unserer Untersuchungen wohl der Schluß berechtigt ist, daß bei der Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff in der angegebenen Weise, Eindampfen der wässerigen Lösung nach Entfernen der wasserunlöslichen Bestandteile und Aufnehmen mit Chloroform, bei Rohkaffee kein, bei geröstetem Kaffee trotz des verhältnismäßig hohen Gewichtes der wasserlöslichen Extraktivstoffe nur unbedeutende Mengen stickstoffhaltiger Substanzen das Coffein begleiten.

Wolff¹⁾ konnte aus seinen dahingehenden Versuchen den Schluß ziehen, daß aus Rohkaffee durch Chloroform von stickstoffhaltigen Stoffen nur Coffein ausgezogen wurde. Auf dieser Voraussetzung fußend, führte er seine Bestimmung des Coffeins im Rohkaffee in der Weise aus, daß er das Chloroformextrakt direkt verbrannte und aus dem erhaltenen Stickstoff das Coffein berechnete.

Diese Versuche wurden von uns in bezug auf verschiedene Lösungsmittel erweitert und auch auf gerösteten Kaffee ausgedehnt.

Als Extraktionsmittel wurden Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gewählt. Die Versuche lieferten folgende Ergebnisse:

		Gesamt-Extrakt	Coffein aus dem Stickstoff berechnet
Guatemala-Rohkaffee mit 1,16 % Coffein	Chloroform-Auszug	9,71 %	1,24 %
	Benzol-Auszug	9,48 „	1,22 „
	Tetrachlorkohlenstoff-Auszug . . .	8,44 „	1,20 „
Derselbe Kaffee, geröstet, mit 1,35 % Coffein	Chloroform-Auszug	14,80 „	1,56 „
	Benzol-Auszug	13,91 „	1,59 „
	Tetrachlorkohlenstoff-Auszug . . .	12,47 „	1,45 „

Daraus geht hervor, daß bei dem von uns angegebenen Extraktionsverfahren und direktem Verbrennen des gesamten Auszuges bei Rohkaffee der wahre Coffeinwert nur wenig erhöht wird, und zwar bei Anwendung von Chloroform um 0,08^o/, von Tetrachlorkohlenstoff um 0,04^o/, d. h. also, daß mit Tetrachlorkohlenstoff so gut wie keine Stickstoffverbindungen außer Coffein aus dem Kaffee ausgezogen wurden. Man kann also, wenn es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, das Gesamtextrakt verbrennen und daraus, wie Wolff es tat, das Coffein berechnen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse beim gerösteten Kaffee. Hier wurden beim direkten Verbrennen des Gesamtextraktes und Berechnen des erhaltenen Stickstoffes auf Coffein bei Chloroform 0,21^o/ und bei Tetrachlorkohlenstoff 0,10^o/ mehr erhalten, als der wahre Coffeingehalt beträgt; das Gesamtextrakt enthält also nicht zu vernachlässigende Mengen Stickstoffsubstanz. Wie wir schon früher hervor gehoben haben, erwies sich auch hier der Tetrachlorkohlenstoff als Extraktionsmittel bei weitem günstiger als Benzol und besonders als Chloroform. Ob die Verhältnisse beim Ausziehen des Kaffees mit heißem Wasser anders liegen, vermögen wir nicht anzugeben, da dahingehende Versuche nicht angestellt wurden.

Über die Beschaffenheit der beim gerösteten Kaffee auftretenden färbenden

¹⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1906, 12, 186.

Verunreinigungen des Coffeins sagt Beitter¹⁾, daß sie von „Spuren mitgelöster Chromogene herrühren, die erst beim Zutritt der Luft sich färben“.

Allen empfiehlt, das stark gefärbte Coffein in Wasser zu lösen, wenige Tropfen Natronlauge zuzufügen und mit Chloroform auszuschütteln. Auch Forster und Riechelmann schütteln die wässrige Coffeinelösung aus, nachdem sie dieselbe alkalisch gemacht haben.

Wie wir uns durch eigene Versuche überzeugten, bleibt beim Ausschütteln einer mit Natriumcarbonat alkalisch gemachten, stark gefärbten Coffeinelösung ein beträchtlicher Teil der färbenden Substanzen zurück. Demnach dürfte es sich bei diesem Teile derselben vielleicht um Körper von Säurecharakter handeln, die mit Alkali in Chloroform unlösliche Salze bilden. Andererseits deutet, wie schon erwähnt, die allmähliche Abscheidung der gefärbten Beimengungen bei wiederholtem Eindampfen mit Wasser darauf hin, daß leicht oxydierbare, vielleicht aldehydartige Körper vorliegen, welche Anschauung durch die Entfernbarkeit der färbenden Stoffe mit Kaliumpermanganat gestützt wird. Jedenfalls werden diese Stoffe durch die Einwirkung von Permanganat soweit verändert, daß sie bei der späteren Aufnahme des Trockenrückstandes mit Chloroform ungelöst zurückbleiben.

Nach der zurzeit bestehenden Anschauung sind Coffein und Theobromin in den in Betracht kommenden Drogen in der Hauptsache nicht in freiem Zustande vorhanden, sondern mehr oder weniger gebunden. Aus diesem Grunde werden, wie bereits hervorgehoben wurde, in den weitaus meisten Fällen bei der Extraktion mittels organischer Lösungsmittel Alkalien oder alkalische Enden bzw. Säuren verwendet, um die angenommenen Bindungen zu spalten und so die Basen für das Lösungsmittel aufnahmefähig zu machen. Inwieweit die Anschauungen in den einzelnen Fällen zutreffend sind, wollen wir hier dahingestellt sein lassen.

Für Cola²⁾, Paraguay-Tee³⁾ und neuerdings auch für Kakao⁴⁾ sind ferner Methoden ausgearbeitet worden, die auf eine Bestimmung des darin angenommenen freien und gebundenen Coffeins bzw. Theobromins hinauslaufen.

Nach unseren an Kaffee gesammelten Erfahrungen glauben wir schließen zu können, daß die Methoden für die Bestimmung der freien und gebundenen Basen keine absoluten Werte liefern, sondern daß vielmehr je nach dem Wassergehalt des Ausgangsmaterials und je nach der Art des angewendeten Extraktionsmittels verschiedene Ergebnisse erhalten werden müssen.

K. Dieterich⁵⁾ sagt von dem in Colanüssen vorhandenen Coffein: „mit dem Trocknen oder Erhitzen nimmt das freie Coffein zu, indem die Doppelverbindung verseift und Gerbsäure abgespalten und verändert (oxydiert) wird.“

Würde man diese Annahme auf Kaffee übertragen, so müßte — abgesehen von der Art der Bindung des Coffeins im Kaffee — auch hier durch das Rösten eine Zunahme an freiem Coffein, d. h. demjenigen Coffein, das sich ohne jeden Zusatz durch direkte Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel ausziehen läßt, eintreten.

Wie aus der Tabelle I b hervorgeht, ist das aber nicht der Fall, es gibt vielmehr

¹⁾ Ber. d. Deutschen Pharm. Ges. 1901, **11**, 339.

²⁾ Helfenberger Annalen 1897, 181.

³⁾ Ber. d. Deutschen Pharm. Ges. 1901, **11**, 253.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1908, **16**, 579.

⁵⁾ Helfenberger Annalen 1896, 207.

der Santos bei zwölfstündiger Extraktion in rohem Zustande 86,18⁰/₀, in geröstetem dagegen nur 25,64⁰/₀ des vorhandenen Coffeins an Tetrachlorkohlenstoff ab.

Es ist verabsäumt worden, festzustellen, wieviel Coffein dem gerösteten Santos in vollkommen wasserfreiem Zustande durch zwölfstündige Extraktion mittels Tetrachlorkohlenstoff entzogen werden kann. Wir glauben aber, annehmen zu können, daß dieser Wert, wenn man den Röstverlust noch in Rechnung zieht, ebenso wie bei rohem Santos, etwa 10⁰/₀ betragen dürfte. Durch das Rösten des Kaffees wird außer weitgehenden Zersetzungen eine Auflockerung des Gewebes der Bohne herbeigeführt, wodurch voraussichtlich dem Lösungsmittel ein besseres Eindringen gestattet wird, so daß eine Erhöhung des Coffeinwertes durch die Extraktion des getrockneten gerösteten Kaffees gegenüber dem getrockneten ungerösteten immerhin nicht ausgeschlossen erscheint. Sicher aber spielt der Wassergehalt des Kaffees in bezug auf die Extrahierbarkeit seines Coffeins mittels organischer Lösungsmittel die Hauptrolle.

Hinsichtlich der Kaffees hat die Anschauung Platz gegriffen, daß das darin enthaltene Coffein im wesentlichen an chlorogensaures Kalium gebunden ist. Payen¹⁾ war der erste, der diese Ansicht aussprach. Griebel²⁾ erhielt ebenfalls bei der Bearbeitung der Kaffeeerbsäure chlorogensaures Kalicoffein und zwar etwa 1,1⁰/₀.

Neuerdings hat Th. Gorter³⁾ sich eingehend mit der Art der Bindung des Coffeins im Kaffee beschäftigt. Er erhielt beim Extrahieren von rohem Liberiakaffee mit etwa 60⁰/₀-igem Alkohol 3,3⁰/₀ eines krystallisierten Rohmaterials, das sich nach dem Umkrystallisieren als chlorogensaures Kalicoffein erwies. Diese Substanz bestand zu einem Drittel aus Coffein, also etwa 1,1⁰/₀. Nimmt man mit Gorter an, daß die Mutterlaugen noch mit dieser Substanz gesättigt waren, so muß aus seinen Angaben gefolgert werden, daß bei dem angeführten Gesamtgehalt des verwendeten Kaffees von 1,8⁰/₀ Coffein der weitaus größte Teil desselben, wenn nicht alles, in Form von chlorogensaurem Kalicoffein vorhanden gewesen sein muß. Während alle drei Autoren das chlorogensaure Coffein in Händen gehabt haben, gibt jeder einzelne eine andere Zusammensetzung für diesen Körper an.

Nach Gorter kommt ihm die Formel $C_{32}H_{36}O_{19}K_2(C_8H_{10}N_4O_2)_2 + 2H_2O$ zu; er ist demnach eine Verbindung von 2 Molekülen Coffein mit einem Molekül chlorogensaurem Kalium, da für Chlorogensäure die Formel $C_{32}H_{38}O_{19}$ festgelegt wurde. Gorter hebt als bemerkenswert hervor, daß das Coffein dieser Doppelverbindung nicht oder nur sehr schwer durch „trockenes“ Chloroform entzogen wird, womit er die Tatsache erklärt, daß Chloroform aus trockenem Kaffeepulver bei neunstündiger Extraktionsdauer nur etwa $\frac{1}{10}$ der totalen Coffeinmenge auszieht. Wie vorher angeführt wurde, kamen wir bei unseren Extraktionsversuchen mit Chloroform zu annähernd demselben Ergebnis, indem wir durch zwölfstündiges Extrahieren 13,82⁰/₀ des Gesamtcoffeins erhielten.

Um zu entscheiden, ob dieses Verhalten des Coffeins im Kaffee notwendig durch seine Bindung an chlorogensaures Kalium zu erklären ist, oder ob reines Coffein an sich schon ein ähnliches Verhalten gegen organische Lösungsmittel zeigt, stellten wir folgende Versuche an: Je 20 g eines nach unserem Verfahren von Coffein befreiten rohen Santos und eines gerösteten abessinischen Mokka wurden nach

¹⁾ Liebig's Annalen 60, 286.

²⁾ Griebel, Über den Kaffeeerbstoff. Inaugural-Dissertation. München 1903.

³⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie 1908, 358, 327.

Entfernung des Extraktionsmittels mit 20 cem einer Coffeinelösung von 0,238 bzw. 0,552 g Coffein (der Gehalt an Coffein wurde durch Stickstoffbestimmung ermittelt) durchtränkt, unter gutem Durchmischen zunächst auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht und dann weitere drei Stunden im Wassertrockenschranke getrocknet. Nach dem Einfüllen des trockenen Kaffees in die Extraktionshülsen wurden diese nochmals getrocknet und hierauf mit wasserfreiem Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff viermal je drei Stunden extrahiert. Während der Extraktion und des Wechselns der Vorlagen wurde der Zutritt von Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen. Nach Beendigung der zwölfstündigen Extraktion wurde der Inhalt der Hülsen vom Lösungsmittel befreit, mit je 10 cem Wasser durchfeuchtet und nach zwei- bzw. einstündiger Weichdauer wiederum drei Stunden extrahiert. Die Reinigung des zurückerhaltenen Coffeins erfolgte nach unserem Verfahren. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle VI.

Adsorptionswirkung von extrahiertem rohen und gerösteten Kaffee gegenüber Coffein.

Art des Lösungsmittels	Coffein, aus dem Stickstoff berechnet					
	I. bis IV. Extraktion je 3 Stunden		V. Extraktion 3 Stunden (vorher mit 10 cem Wasser zwei bzw. eine Stunde geweicht)		Gesamtcoffein der I. bis V. Extraktion	
	roh %	geröstet %	roh %	geröstet %	roh %	geröstet %
Chloroform	0,006	0,025	0,234	0,526	0,240	0,551
Benzol	0,005	0,017	0,233	0,532	0,238	0,549
Tetrachlorkohlenstoff . . .	0,004	0,006	0,235	0,54	0,239	0,552

Aus diesen Befunden geht hervor, daß mit allen drei Lösungsmitteln durch zwölfstündige Extraktion nur Spuren von Coffein erhalten werden; erst nach dem Durchfeuchten des Kaffees wird das zugesetzte Coffein quantitativ wiedergewonnen. Diese Erscheinung kann unseres Erachtens darin ihre Erklärung finden, daß das Gewebe der Kaffeebohne gegenüber Coffein ein Adsorptionsvermögen besitzt und zwar in noch weit höherem Grade, als es Lendrich und Murdfield für Filtrierpapier und Bimsstein festgestellt haben. Überträgt man diese Beobachtungen auf die im natürlichen, rohen und gerösteten Kaffee vorliegenden Verhältnisse, so bieten dieselben eine Erklärung sowohl für unsere Vorversuche als auch für die quantitative Extrahierbarkeit des Coffeins aus Kaffee bei Gegenwart von Wasser.

Durch die angeführten Versuche glauben wir gezeigt zu haben, daß für die Aufnahmefähigkeit des im trockenen bzw. feuchten Kaffee enthaltenen Coffeins gegenüber organischen Lösungsmitteln die Annahme der Bindung desselben an chlorogensaures Kali nicht unbedingt erforderlich erscheint. Die Möglichkeit des Vorhandenseins einer derartigen Bindung wollen wir dahingestellt sein lassen.

Unser Verfahren zur Bestimmung des Coffeins im Kaffee läßt sich mit geringen Abänderungen auch auf wässrige Kaffeeauszüge, sowie auf andere coffein- oder theobrominhaltige Drogen anwenden, worüber wir noch berichten werden.