Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 26 (1935)

Heft: 5-6

Artikel: Untersuchung über die Bestandteile des Mate

Autor: Hauschild, Walter

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984115

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Untersuchung über die Bestandteile des Mate.

Von Dr. WALTER HAUSCHILD.

(Mitteilung aus dem Agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.)

Der Mate ist ein in Südamerika seit Jahrhunderten in weiten Kreisen der Bevölkerung verbreitetes Getränk, das in Europa bisher nur in geringem Masse Eingang gefunden hat. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle das Geschichtliche, Botanische, Kulturelle usw. über den Mate eingehend zu behandeln, und ein Verzicht auf diese allgemeinen Ausführungen ist auch deshalb nicht zu schwerwiegend, weil darüber an anderen Orten referiert wurde, besonders ausführlich bei *von Sprecher*[1]) und *Hauschild*[2]). Ich kann mich daher hier darauf beschränken, nur das Allerwichtigste zu berühren.

Der Name Mate stammt von dem Gefäss, aus welchem das Getränk von den Einwohnern Südamerikas genossen wird. Es ist dies in seiner ursprünglichen Form die Schale eines ausgehöhlten Kürbisses, Mate genannt. In diesen Mate wird ein Röhrchen, das am unteren Ende eine siebartig durchlöcherte Erweiterung trägt, die Bombilla, eingeführt, etwa die Hälfte des Raumes mit der trockenen Droge gefüllt, heisses Wasser aufgegossen und der Aufguss aus der Bombilla geschlürft. In den grösseren Städten Südamerikas und in Europa wird aber meistens ein Aufguss wie von einem anderen Tee hergestellt und aus der Tasse getrunken. Die Droge selbst wird mit Yerba Mate (Yerba = Kraut, spanisch) bezeichnet, heute hat sich aber einfach der Name Mate sowohl für die Droge als auch für den Aufguss eingebürgert. (Teilweise auch Matte geschrieben, portugiesisch.)

Die Pflanze, welche die Yerba Mate liefert, ist Ilex paraguariensis, ein Baum, der etwa 6 bis 10 Meter hoch wird und in einigen Ländern Südamerikas vorkommt. Früher wurde, abgesehen von einigen alten Kulturen der Jesuiten, nur das Laub von wild wachsenden Bäumen abgeerntet. Seit der Jahrhundertwende ist mit der planmässigen Aufzucht der Matebäume begonnen worden, und diese Plantagen liefern heute schon einen wesentlichen Teil der gesamten Produktion.

Die Art der Gewinnung und Zubereitung der Yerba Mate unterscheidet sich wesentlich von derjenigen anderer Teesorten. Nach dem Abernten der frischen Blätter werden diese kurze Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt. Man nennt diese Operation Zapekieren. Es wird dadurch erreicht, dass die Blätter beim weiteren Trocknen nicht braun oder schwarz werden, sondern die grüne Farbe beibehalten. In den natürlichen Wäldern von Ilex paraguariensis (Yerbales) wird dies heute noch meistens auf die primitive Art durchgeführt, dass man die abgeschnittenen Zweige einfach durch ein Feuer zieht. Auf den Plantagen existieren schon teilweise modernere Einrichtungen.

Nach dem Zapekieren wird getrocknet mittels des alten Carijo oder des neueren Barbacua.

Nach dem Trocknen wird die Yerba noch zerkleinert in einer Mühle mit Holzwalzen, die nach dem System des Kollerganges arbeitet.

Ueber die Wirkungen des Mate sind die unheimlichsten Gerüchte in Umlauf und zum Teil in der Literatur festgehalten. Die Ansichten von Medizinern und von Forschungsreisenden in Südamerika wechseln zwischen dem Empfehlen des Mate als einer Art Allheilmittel bis zur Warnung vor dessen Schädlichkeit. Es scheint indessen heute festzustehen, dass eine schädliche Wirkung nur dann zutage tritt, wenn unmässig grosse Mengen genossen werden. Bei einer Einnahme des Getränkes in normalen Mengen wird eine deutliche Anregung verspürt. Eine Anregung des sympatischen Nervensystems wird von den meisten neueren Autoren bestätigt. Eigenartig bei dieser Wirkung ist, dass sie nicht von einer eigentlichen Aufregung gefolgt wird, wie dies bei dem Genuss von Kaffee oder Tee meist der Fall ist. So wirkt zum Beispiel der Genuss von Mate bei anstrengender geistiger Arbeit am Abend sehr erfrischend und fördernd auf die Gehirntätigkeit, und trotzdem stellt sich nach beendigter Arbeit ein ruhiger Schlaf ein. Die anregende Wirkung lässt sich auf das schon 1843 von *Stenhouse*[3]) gefundene Koffein zurückführen.

Die ersten Untersuchungen an Mate führte *Trommsdorf*[4]) im Jahre 1836 aus. Seit dieser Zeit war der Mate öfters Gegenstand chemischer und physiologischer Arbeiten. In den Jahren 1880 bis 1904 wurden eine Anzahl grösserer Arbeiten, hauptsächlich von französischen Forschern, veröffentlicht. In der darauffolgenden Zeit wurde das Thema wenig behandelt und erst in der neuesten Zeit haben sich wieder eine Reihe von Forschern damit befasst. Eine vollständige*) Zusammenstellung der einschlägigen Literatur und deren Besprechung findet sich bei *Hauschild* (loc. cit. 2).

Trotz des reichhaltigen vorliegenden Analysenmaterials sind bisher nur einige Stoffklassen aus dem Gehalt des Mate bekannt geworden. Am genauesten ist das Vorkommen des Koffeins untersucht worden, über dessen Identität lange Zweifel herrschten. Bei *Hauschild* (loc. cit. 2, pag. 29) findet sich eine Tabelle mit 39 Zitaten über quantitative Koffeinbestimmungen. Ferner wurden die Extraktmengen mit verschiedenen Lösungsmitteln, die Gerbstoffe und der Stickstoffgehalt öfters bestimmt. Die Menge der Asche und deren Zusammensetzung sind auf das genaueste untersucht worden. Rein in Substanz dargestellt und identifiziert wurden bisher nur das Koffein und das Theobromin. Merkwürdigerweise wurde die wichtige Gruppe der Kohlehydrate ganz vernachlässigt, und auch über die Zusammensetzung der Aufgüsse liegen wenig Angaben vor. Die Grenzzahlen der Literaturwerte aus den verschiedenen quantitativen Untersuchungen finden sich am Ende des quantitativen Teils der vorliegenden Arbeit, ohne Berücksichtigung der ganz alten, mit ungenauen Methoden erhaltenen Werte.

*) Trotz eingehenden Studiums der Literatur ist es möglich, dass mir einige spanische Originale, die nicht referiert sind, entgangen sind.

Untersuchungen an Yerba Mate und Mateaufgüssen.

Verwendetes Pflanzenmaterial:

Es gelangten 8 Muster von Yerba Mate zur Untersuchung, welche im folgenden mit den Nummern 1 bis 8 bezeichnet sind. Die Proben 1 bis 7 stammen aus St. Pipo in Missiones (Argentinien)*), Nr. 8 ist eine brisilianische Handelsware «Mate Real, tipo verde» der Firma Hervateira de David Carneiro & Cia. Nr. 4 ist eine braune, nicht zapekierte Ware. Der Stengelgehalt der meisten Muster liegt zwischen 8 und 18%, Nr. 4 enthält nur vereinzelte Stengel, Nr. 8 keine. Die Stengel weisen eine Dicke von 1 bis 5,5 mm und eine Länge von 10 bis 120 mm auf. Sie sind von dunkelbrauner Farbe, nur die ganz dünnen sind grün. Für die Untersuchungen wurden die Stengel ausgelesen und die zu groben Materialien gemahlen auf eine Teilchengrösse von grob pulverig bis etwa 3 mm. Nr. 5 und 6 habe ich schon in diesem Feinheitsgrad geliefert bekommen. Das Handelsmuster 8 scheint durch Sieben von Staub und groben Bestandteilen getrennt zu sein, denn die Teilchengrösse ist sehr einheitlich, etwa 3 bis 4 mm. Die Farbe der Proben wird nach dem *Ostwald*'schen Farbenkreis als Farbton samt Graugehalt angegeben und wurde bestimmt durch Vergleich der feingepulverten Droge mit den *Unesma*-Farbtafeln[5]).

Die wichtigsten Daten der acht Muster sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Farbe		Herkunft	Ernte	Bemerkungen
1	grün	1 lg	St. Pipo	1933	
2	gelblichgrün	2 ng	»	1933	
3	»	2 ng	»	1933	
4	braun	3 ni	»	1933	nicht zapekiert
5	gelblichgrün	2 lg	»	1933	
6	»	2 lg	»	1933	
7	grün	1 pg	»	1934	
8	gelblichgrün	2 le	Brasilien (Matte Real)	unbekannt	

Die vorgenommenen Untersuchungen zerfallen in 3 Hauptteile, nämlich:

1. Qualitative Untersuchungen an Yerba Mate,
2. Quantitative Untersuchungen an Yerba Mate,
3. Quantitative Untersuchungen an Mateaufgüssen.

1. Qualitative Untersuchungen an Yerba Mate.

a) Alkaloide:

Zur Isolierung der Alkaloide wurden 1,5 kg feingemahlene Yerba mit 5 Liter Wasser (schwach angesäuert) am Wasserbad unter Rühren erwärmt und nach dem Filtrieren und Abpressen diese Operation 3mal wiederholt.

*) Diese 7 Muster wurden mir in verdankenswerter Weise von den Schweizer Pflanzern, Herren *Stockar*, *Würgler* und *Trümpler*, zur Verfügung gestellt.

Die gesamten Extrakte wurden durch Bleifällung gereinigt. Zum Filtrieren wurde eine dünne Schicht Kieselgur verwendet. Ein solches Filter lässt sich auf folgende Weise bequem herstellen: Ein Papierfilter wird auf eine Nutsche gebracht, angefeuchtet, und unter Absaugen mit einer dünnen Aufschlemmung von Kieselgur in Wasser übergossen. Diese Filter leisten hervorragende Dienste zur Abtrennung schwer filtrierbarer Niederschläge, und das Filtrat läuft vom ersten Tropfen an klar in die Saugvorlage.

Nach dem Entbleien des Filtrates wurde am Wasserbad zur Sirupkonsistenz eingeengt, mit Magnesia und Quarzsand gemischt, im Vakuumtrockenschrank zur Trockene gebracht und mit Chloroform im Apparat von Soxhlet 8 Tage extrahiert. Es wurden 8,5 g Alkaloide erhalten. Um das von *A. Oehrli*[6]) zuerst mikrochemisch nachgewiesene Theobromin darzustellen, wurde das rohe Alkaloidgemisch aus Wasser umkristallisiert, wobei das schwerer lösliche Theobromin in die erste Fraktion geht. Diese Fraktion wurde nun in der Kälte mit Benzol behandelt, wobei das Koffein in Lösung geht und das schwerlösliche Theobromin zurückbleibt. Nach dem Abfiltrieren und 3maligen Umkristallisieren aus Wasser ergab die Analyse folgende Werte:

Einwage:	2,970 mg	5,171 mg CO_2	1,125 mg H_2O
Einwage:	5,074 mg	1,435 cm³ N_2	20° 711 mm
gefunden:	47,49 % C	4,24 % H	30,89 % N
berechnet für			
Koffein:	49,48 % C	5,15 % H	28,86 % N
Theobromin:	46,65 % C	4,44 % H	31,11 % N

Aus diesen Werten ist ersichtlich, dass es sich tatsächlich um Theobromin handelt, welches allerdings noch mit Spuren von Koffein verunreinigt ist. Diese Spuren lassen sich sehr schwer entfernen, da die vorhandene Theobrominmenge etwa 10% des Koffeins ausmacht.

Aus der Benzollösung liess sich nach dem Abfiltrieren des Theobromins reines Koffein gewinnen.

b) Sterinkörper:

Zur näheren Untersuchung der Sterinkörper wurden 3 kg gemahlene Yerba Mate mit Aether erschöpfend extrahiert. Der Aetherextrakt schied beim Stehen eine beträchtliche Menge einer schwerlöslichen Substanz ab. Nach dem Dekantieren der dunkelgrünen Aetherlösung und mehrmaligem Nachwaschen mit kaltem Aether, bis sich dieser nur noch schwach grün färbte, hinterblieben beim Trocknen 29 g eines schwach grünlich gefärbten Pulvers. Beim Umkristallisieren aus Alkohol schied sich eine immer noch grünlich gefärbte amorphe Masse aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Kohle lässt sich die Reinigung des Körpers gut durchführen. Nach 4- bis 5maligem Wiederholen dieser Operation wurde ein farbloser, schön kristallisierter Körper vom konstanten Schmelzpunkt 276° (korr.) erhalten. Die Kristalle sind langgestreckte Nadeln, die zum Teil in Büscheln vereinigt sind.

Die kristallographische Untersuchung lieferte folgende Daten: Lange Nadeln (6 bis ca. 8 mm) mit gerader Auslöschung. Zwei optische Achsen, spitze Bisectrix, $n\gamma$ senkrecht austretend (optisch positiv), Spur der Achsenebene quer zur Längserstreckung. Die Brechungsindizes $n\alpha$ und $n\beta$ liegen zwischen 1,531 und 1,544. Die Kristalle gehören dem rhombischen, eventuell dem monoklinen System an.

Drehung: 0,1051 g Substanz in 2 cm^3 Pyridin, Rohr 1 dm, t = 20°, abgelesen +3,42°, daraus berechnet $[\alpha]_D^{20} = +65°$.

Löslichkeit in verschiedenen Solventien:

unlöslich in: Wasser, Mineralsäuren, Alkalien, Benzol, Petroläther;
schwer löslich in: Aether, Aceton, Chloroform;
löslich in: Alkohol (umkristallisierbar);
leicht löslich in: Eisessig, Pyridin.

Sterinreaktionen:

Hager Salkowski. Chloroform farblos, Schwefelsäure zitronengelb, später färbt sich das Chloroform schwach rosa, die Säure orange.

Benzolperoxydreaktion. Zuerst tiefes Bordeaux, das nach und nach über Violett in Blau übergeht.

Liebermann-Burchard. Einige mg Substanz in 3 bis 4 cm^3 $CHCl_3$ wurden mit 20 Tropfen Acetanhydrid und 1 bis 2 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure geschüttelt. Nach dem Abscheiden: Schwefelsäure tief weinrot, Chloroform zuerst violett, geht dann über Blau in Helloliv über.

Elementaranalyse:

Einwage:	3,302 mg	9,474 mg CO_2	3,120 mg H_2O
gefunden:		78,25 % C	10,57 % H

Daraus berechnet sich als wahrscheinlichste Formel: $C_{28}H_{46}O_3$ mit der Zusammensetzung: 78,14% C, 10,7% H.

Das Molekulargewicht in Kampfer nach *Rast* bestimmt ergibt 431, für die obige Formel berechnet: 430.

Nach *Zerewitinoff* wurden 2 aktive Wasserstoffe gefunden.

Einwage:	24,04 mg	3,50 cm^3	25°	722 mm	8,10 % OH
erwärmt	80°/5'	3,69 cm^3	25°	722 mm	7,56 % OH

Da der Körper nicht sauer reagiert liegen also 2 alkoholische Hydroxylgruppen vor. Diese sind leicht acetylierbar. 0,2 g Substanz wurden in Pyridin mit Acetanhydrid 1 Stunde am Wasserbad erwärmt. Das mit Säure und Wasser gewaschene und aus Alkohol umkristallisierte Produkt hatte einen Smp. von 274 bis 275°, nach vorherigem Sintern bei 272°. Es ist leicht löslich in: Aether, Methanol, Aethanol, Isobutanol, Benzol, Aceton, Chloroform.

Drehung: 0,0141 g Substanz in 2 cm^3 Alkohol, Rohr 2 dm, t = 20°, abgelesen: +0,77°, daraus berechnet $[\alpha]_D^{20} = +54,6°$.

Analyse:	Einwage 3,898 mg	10,834 mg CO_2	3,416 mg H_2O
	gefunden:	75,8 % C	9,81 % H
berechnet für ein Diacetat der Formel			
	$C_{32}H_{50}O_5$	74,65 % C	9,53 % H

Der gefundene C-Gehalt wäre für diese Formel etwas zu hoch, es ist jedoch sehr schwierig, das Acetat in kleinen Mengen durch Umkristallisieren ganz frei vom Ausgangsmaterial zu bekommen, weil letzteres viel schwerer löslich ist.

Ueber das dritte Sauerstoffatom lässt sich noch nichts Genaues aussagen. Mit verschiedenen Ketonreagenzien konnten weder aus dem Sterin noch aus dem Diacetat Derivate gewonnen werden.

Auf Grund der gewonnen Daten gehört der Körper zu den Pflanzensterinen und soll mit dem Namen «Matesterin» bezeichnet werden.

c) Inosit:

Der vorher mit Aether extrahierte Mate wurde im Apparat von Thörner mit siedendem Alkohol extrahiert. Ein solcher ziemlich verdünnter Extrakt schied bei längerem Stehen eine geringe Menge kleiner schmutziger Kristalle ab. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Kohle konnten farblose Kristalle von süssem Geschmack erhalten werden. Die Fehling'sche Lösung wurde von dieser Substanz weder vor noch nach der Hydrolyse reduziert. Einige Körnchen auf einem Platinblech mit Salpetersäure abgeraucht und der Trockenrückstand mit Bariumchloridlösung befeuchtet, ergaben die schöne Rotfärbung, welche den Inosit anzeigt.

Kristallform (unter dem Mikroskop betrachtet), Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt sowie die Analyse nach 2maligem Umkristallisieren aus 50%iger Essigsäure beweisen eindeutig die Identität des Körpers mit Inosit. Drehung: optisch inaktiv.

Es handelt sich also um den im Pflanzenreich weit verbreiteten inaktiven Inosit.

d) Zucker:

Bei den quantitativen Zuckerbestimmungen (siehe später) stellte sich heraus, dass der grösste Teil des vorhandenen Zuckers die Fehling'sche Lösung erst nach der Hydrolyse reduziert. Es soll deshalb festgestellt werden, welcher Art der nicht reduzierende Zucker sei.

Aus einem alkoholischen Extrakt (Herstellung desselben siehe Abschnitt c, Inosit) wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Aceton behandelt. Die acetonlöslichen Anteile wurden wieder in Alkohol aufgenommen und mit dem 3fachen Volumen Aether gefällt. Es bildete sich ein brauner, flockiger Niederschlag, der an der Luft zu einer schmierigen Masse zerfliesst. Bei nochmaligem Lösen in Alkohol geht ein beträchtlicher Teil nicht mehr in Lösung. Nach abermaligem Fällen mit Aether entsteht ein heller Niederschlag, der sich sandig am Boden absetzt. Nach dem Abfiltrieren und Abwaschen mit Aether entstand beim Trocknen

ein schwach bräunliches Pulver von schwach bitterem Geschmack, welches an der Luft nicht mehr zerfliesst.

Zur Isolierung des Zuckers wurde das Verfahren von *Schulze* und *Frankfurt* angewendet, welches auch *Pringsheim* und *Krieger*[7]) im Handbuch der Pflanzenanalyse von *Klein* beschreiben.

Eine heisse alkoholische Lösung des oben beschriebenen Körpers wurde mit einer gesättigten, siedenden Lösung von Strontiumhydroxyd versetzt und der entstehende Niederschlag nach $^1/_2$stündigem Kochen in der Hitze abfiltriert. Zur Zerlegung wurde der Niederschlag in Wasser suspendiert und CO_2 eingeleitet, bis fast zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Nach dem Abfiltrieren des Strontiumkarbonates und Eindampfen des Filtrates am Wasserbad blieb eine sirupartige Masse zurück. Diese wurde mit Alkohol mehrmals ausgekocht und dekantiert, die alkoholischen Lösungen wurden eingedampft und die Operation noch einmal wiederholt. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols schieden sich schöne farblose Kristalle ab. Fehlingsche Lösung wird von diesem Zucker nur nach vorausgehender Hydrolyse mit verdünnter Säure reduziert. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde die Drehung bestimmt.

Lösung: 0,0994 g Zucker in 2 cm³ Wasser, 2 dm Rohr; Temperatur 12°, abgelesener Drehwinkel $+6{,}56^0$, daraus berechnet $[\alpha]_D^{12} = 66^0$, Rohrzucker $[\alpha]_D = +66{,}5^0$.

Damit ist erwiesen, dass ein Teil des in der Pflanze vorkommenden Zuckers Rohrzucker ist.

e) Gerbstoffe:

Die Befunde verschiedener Autoren lassen darauf schliessen, dass sich im Mate Chlorogensäure vorfindet[8,9]), jedoch ist solche nie in Substanz rein dargestellt worden.

Die bei der Alkaloiddarstellung gebildeten Bleiniederschläge aus 1,5 kg Yerba Mate wurden in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Abnutschen des gebildeten Bleisulfids über Kieselgur wurden die klaren ca. 10 Liter betragenden Filtrate am Wasserbad auf 2,5 Liter konzentriert und im Apparat von *Kutscher-Stäudel* mit Aether extrahiert. Nach 90stündiger Extraktionsdauer wurde unterbrochen und weitere 120 Stunden mit Essigester extrahiert. Während sich mit Aether nur wenig extrahieren liess, ging eine beträchtliche Substanzmenge in den Essigester. Beim Versetzen der Essigesterlösung mit Aether bildete sich ein Niederschlag, welcher abgenutscht und mit Aether gewaschen wurde. Er ist von schöner gelber Farbe, leicht löslich in Wasser, an der Luft nicht zerfliesslich und amorph.

Aus dem Filtrat schied sich bei weiterem Aetherzusatz nichts mehr aus. Nach einigen Tagen begann jedoch eine erneute Ausscheidung, welche sich im Laufe mehrerer Wochen stark vermehrte. Nach dem Abfiltrieren stellte diese Substanz ein schwach gelbliches Pulver dar, welches in Wasser nur noch schwer löslich ist.

Mit dem letzteren Körper wurden eine Reihe Gerbstoffreaktionen ausgeführt, die alle auf das Vorhandensein von Chlorogensäure deuteten. Auch die *Höpfner*'sche Chlorogensäurereaktion[10]) war positiv. Alle anderen erhaltenen Daten konnten aber die Identität mit dieser Säure nicht bestätigen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser wurde ein Körper von rein gelber Farbe erhalten, der in sternförmig angeordneten Nadeln kristallisierte und einen Smp. von 235 bis 236° (korr.) aufwies. Die Angaben über den Smp. der Chlorogensäure liegen zwischen 206 und 208°. Auch die gemessene schwach positive Drehung stimmt nicht mit derjenigen der Chlorogensäure von —33,1° überein.

Analyse.	Einwage:	2,940 mg	6,128 mg CO_2	1,340 mg H_2O
	gefunden:		56,85 % C	5,1 % H
	für Chlorogensäure berechn.:		54,2 % C	5,08 % H

Mit verdünnter Säure ist der Körper hydrolysierbar. Es scheint sich um ein Depsid zu handeln, welches der Chlorogensäure ähnlich ist, aber nicht mit derselben identisch.

2. Quantitative Untersuchungen an Yerba Mate.

a) Wassergehalt der Drogen:

Je 5 g der Droge wurden im Wägegläschen eingewogen und im Trockenschrank bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Muster Nr.	Wassergehalt %
1	6,93
2	6,06
3	6,64
4	6,96
5	5,16
6	6,92
7	7,62
8	9,11

b) Extraktbestimmung mit Aether, Alkohol, Wasser:

Je 75 g der gemahlenen Droge wurde in eine Extraktionshülse, Schleicher & Schüll 603, gebracht, mit einem Rundfilter und Glaswolle zugedeckt und im Apparat von Soxhlet mit Aether extrahiert. Das Material war nach 12stündiger Extraktion erschöpft. Der Aetherextrakt wurde in einem Rundkolben am Wasserbad eingedampft und dann bei 50° im Vakuum getrocknet.

Die so vom Rohfett befreite Substanz wird nun in der gleichen Hülse belassen und zur erschöpfenden Extraktion mit Alkohol in einen anderen Apparat gebracht. Dieser besteht aus einem Rundkolben, einem weiten Mittelstück und aufgesetztem Rückflusskühler. Im Mittelstück steckt die Hülse mit der Substanz und befindet sich somit im Dampf des Alkohols, welcher im Kolben zum Sieden erhitzt wird.

Das extrahierte Material wird nun in einen weithalsigen Stehkolben gebracht, der mit Rührwerk versehen ist. Es wird bis zur Erschöpfung 4-

bis 5mal mit Wasser ausgekocht und jeweils durch Kieselgurfilter abgesaugt. Das heftige Schäumen beim Kochen wurde durch Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Oktylalkohol wirksam verhindert.

Alkohol- und Wasserextrakt werden in tarierten Platinschalen am Wasserbad eingedampft und im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Der Rückstand wird ebenfalls im Trockenschrank getrocknet und zur Wägung gebracht.

Die Werte dieser Extraktionsbestimmungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tr bedeutet bezogen auf Trockensubstanz,

Lu bedeutet bezogen auf lufttrockene Droge.

Tabelle 3.

Extraktmengen bei aufeinanderfolgenden Extraktionen mit Aether, Alkohol und Wasser.

Nr.	Aetherextrakt		Alkoholextrakt		Wasserextrakt		Rückstand	
	Tr %	Lu %	Tr %	Lu %	Tr %	Lu %	Tr %	Lu %
1	6,32	5,88	31,5	29,3	16,95	15,8	48,2	44,8
2	6,03	5,66	32,8	30,81	17,46	16,39	46,2	43,3
3	5,57	5,2	38,6	36,0	13,92	13,0	44,6	41,6
4	8,32	7,73	24,10	22,43	15,68	14,58	53,2	49,5
5	6,0	5,68	39,75	37.65	13,53	12,85	41,7	39,6
6	5,72	5,32	33,8	31,52	16,64	15,48	44,6	41,4
7	6,89	6,37	32,05	29,6	14,6	13,46	45,90	42,4
8	9,10	8,27	25,25	22,95	16,1	14,62	48,7	44,25

c) Gesamtwasserextrakt:

Je 10 g Mate wurden in einer Porzellanschale mit destilliertem Wasser ca. 20 Minuten gekocht und durch Kieselgurfilter abgesaugt. Diese Operation wurde bis zur Erschöpfung des Materials 4- bis 5mal wiederholt. Die gesamten Filtrate wurden auf dem Wasserbad konzentriert und im Masskolben auf 100 cm³ gebracht. 50 cm³ davon wurden abpipettiert, in der Platinschale eingedampft, getrocknet und gewogen.

Es stellte sich heraus, dass der Gesamtwasserextrakt den Hauptanteil des Wasser- und Alkohollöslichen ausmacht. Tatsächlich ist auch der Alkoholextrakt grösstenteils in Wasser löslich. In Tabelle 4 finden sich ausser den Werten der Wasserextrakte die Summen des Alkohol- und Wasserlöslichen bei aufeinanderfolgender Extraktion und deren Differenz zum Gesamtwasserextrakt.

Tabelle 4.

Nr.	Gesamtwasserextrakt		Alk.-+Wasserlösl. aus entfetteter Subst.	Differenz
	Tr %	Lu %	Tr %	%
1	46,7	43,4	48,45	1,75
2	44,8	42,1	50,26	5,46
3	45,0	42,0	52,52	7,52
4	36,4	33,9	39,78	3,38
5	44,8	42,5	53,28	8,48
6	45,3	42,1	50,44	5,14
7	42,1	38,88	46,65	5,55
8	36,1	32,78	41,35	5,25

Auf die gleiche Weise wurde noch der Wasserextrakt aus feingemahlenen Stengelteilen bestimmt.

Gefunden: 18,2% Wasserlösliches in Stengel Nr. 2.

d) Asche:

Es wurden Aschebestimmungen in der Droge und in der Trockensubstanz des Gesamtwasserextraktes ausgeführt. Von den Drogen wurde je 1 g Trockensubstanz im Platintiegel verascht und schliesslich nach Zusatz von einigen Körnchen Ammonnitrat bis zur Gewichtskonstanz schwach geglüht.

Genau gleich wurde verfahren mit je 0,5 g Trockenrückstand vom Gesamtwasserextrakt. Die Aschen sind durch den hohen Mangangehalt grün gefärbt.

Tabelle 5.

Nr.	Gesamtasche Tr %	Asche aus dem Wasserlöslichen im Wasserextrakt %	Tr %	in der Gesamtasche %
1	5,8	8,04	3,75	64,7
2	6,6	8,56	3,84	58,2
3	5,07	6,74	3,04	60,0
4	5,17	9,26	3,47	67,2
5	5,82	7,20	3,23	55,6
6	5,94	6,32	2,86	48,2
7	6,10	5,1	2,15	35,2
8	5,42	6,18	2,23	41,2

e) Gesamtstickstoff und Verteilung desselben in den Extrakten:

Der Gesamtstickstoff sowie der Stickstoffgehalt im Rückstand der aufeinanderfolgenden Extraktionen mit Aether, Alkohol, Wasser wurde nach dem Verfahren von Kjeldahl bestimmt. Von der Droge wurde je 1 g eingewogen, vom Rückstand je 2 g.

Der Stickstoffgehalt im Rohfett, Alkoholextrakt und Wasserextrakt wurde nach dem Mikrokjeldahlverfahren bestimmt. Je ca. 100 mg Einwage wurden mit 3 cm^3 konzentrieter Schwefelsäure und einigen Kristallen von Kupfersulfat in Kolben von 50 cm^3 Inhalt aufgeschlossen. Destilliert wurde mit Wasserdampf in der Apparatur von *Pregl*. Als Vorlage diente $\frac{n}{50}$-Schwefelsäure, welche mit $\frac{n}{50}$-Natronlauge zurücktitriert wurde. Indikator: Gemisch von Methylenblau und Methylrot nach *Kolthoff*[11]). Dieser Indikator ist im sauren Gebiet violett, im alkalischen grün. Der Umschlagspunkt ist blassgrau und auch bei künstlichem Licht deutlich zu erkennen.

In Tabelle 6 sind die Stickstoffgehalte der aufeinanderfolgenden Extrakte mit Aether, Alkohol und Wasser und des Rückstandes zusammengestellt. In Tabelle 7 sind diese Werte auf das Ausgangsmaterial als Trokkensubstanz berechnet. In Tabelle 8 finden sich die Resultate der Gesamtstickstoffbestimmungen und zur Kontrolle die Summe der Stickstoffgehalte aus den Extrakten und dem Rückstand.

Tabelle 6.

Stickstoff im Rohfett und in den Extrakten in % der Extraktmengen.

Nr.	Rohfett	Alkoholextrakt	Wasserextrakt	Rückstand
1	0,703	2,52	1,02	2,89
2	0,787	2,42	1,01	2,86
3	0,625	1,78	1,26	3,09
4	1,38	2,72	1,11	2,98
5	0,737	1,97	1,31	3,40
6	1,116	1,98	1,03	2,98
7	1,81	2,16	1,29	3,29
8	1,247	1,44	1,04	2,43

Tabelle 7.

Stickstoff im Rohfett und in den Extrakten in % der Trockensubstanz.

Nr.	Rohfett Tr	Alkoholextrakt Tr	Wasserextrakt Tr	Rückstand
1	0,044	0,78	0,17	1,39
2	0,041	0,79	0,18	1,32
3	0,035	0,69	0,18	1,39
4	0,114	0,66	0,17	1,58
5	0,044	0,78	0,18	1,41
6	0,064	0,67	0,17	1,33
7	0,125	0,69	0,19	1,51
8	0,113	0,36	0,17	1,18

Tabelle 8.

Gesamtstickstoff direkt bestimmt und aus dem Stickstoffgehalt von Extrakten + Rückstand in % berechnet.

Nr.	N ges. bestimmt Tr	N ges. berechnet aus den Extrakten Tr
1	2,35	2,38
2	2 24	2,33
3	2,10	2,29
4	2,60	2,52
5	2,54	2,41
6	2,34	2,23
7	2,54	2,52
8	1,85	1,82

Die weitgehende Uebereinstimmung der beiden Zahlenreihen in Tabelle 8 beweist nicht nur die Richtigkeit der Stickstoffbestimmungen, sondern ist auch eine gute Kontrolle für die verschiedenen Extraktwerte.

Es wurde weiter Gesamtstickstoff und der mit Kieselwolframsäure fällbare Basenstickstoff im Wasserextrakt ermittelt.

Der Gesamtstickstoff wurde nach dem Mikrokjeldahlverfahren aus je ca. 100 mg Trockenrückstand des wässrigen Extraktes bestimmt.

Zur Ermittlung des Basenstickstoffs wurden die restlichen 50 cm³ des konzentrierten Wasserextraktes (siehe Abschnitt c) mit verdünnter HCl angesäuert, aufgekocht, heiss filtriert, in der Hitze mit 20 cm³ 10%iger

Kieselwolframsäure gefällt und zur Kristallisation über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde schliesslich mittels Trichter und Platinkonus durch ein aschefreies Filter an der Saugpumpe filtriert und nach dem Trocknen samt Filter mit 20 cm^3 Schwefelsäure nach Kjeldahl verbrannt. Der Stickstoffgehalt der verwendeten Filter ergab sich übereinstimmend aus mehreren Versuchen zu 0,55 cm^3 $\frac{n}{10}$-Laugeäquivalent je Filter und wurde jeweils in Abrechnung gebracht.

Ich habe der Fällung mit Kieselwolframsäure den Vorzug vor der sonst meist verwendeten Phosphorwolframsäure gegeben, weil die erstere mit Theobromin und Koffein auch unlösliche Niederschläge bildet, aber daneben weniger andere Substanzen mitfällt. In Tabelle 9 sind die Werte für den Gesamtstickstoff im Wasserextrakt in % des Extraktes, der Trockensubstanz und der lufttrockenen Droge zusammengestellt. Ferner die Menge des kieselwolframsäurefällbaren Stickstoffes in % des Extraktes und der Trockensubstanz.

Tabelle 9.

Totalstickstoff und Basenstickstoff im Gesamtwasserextrakt.

Nr.	Gesamt-N			Basen-N (K.W.-Säure fällbar)	
	Extrakt %	Tr %	Lu %	Extrakt %	Tr %
1	1,97	0,92	0,86	1,14	0,53
2	1,99	0,89	0,84	1,58	0,71
3	1,77	0,80	0,74	1,18	0,53
4	2,49	0,91	0,85	1,30	0,47
5	1,89	0,85	0,81	1,06	0,47
6	1,84	0,84	0,78	1,20	0,54
7	2,06	0,87	0,80	1,41	0,60
8	1,58	0,57	0,52	0,87	0,31

Schliesslich wurde die Stickstoffverteilung in den verschiedenen Extrakten, und zwar im Aether, Alkohol, Wasserextrakt, Rückstand und Gesamtwasserextrakt in % des vorhandenen Gesamtstickstoffs ausgedrückt. Tabelle 10 gibt eine Uebersicht der Verteilung des Stickstoffs auf die Fraktionen.

Tabelle 10.

Stickstoffverteilung auf die verschiedenen Fraktionen in % des Gesamtstickstoffs.

Nr.	Stickstoff im				
	Aether %	Alkohol %	Wasser %	Rückstand %	Gesamtwasser %
1	1,85	32,8	7,15	58,3	39,1
2	1,76	33,9	7,72	56,7	39,7
3	1,53	30,1	7,86	60,7	38.1
4	4.52	26,2	6,75	62,7	35,0
5	1,83	32,3	7,47	58,5	33,5
6	2,87	30,0	7,62	59,7	35,9
7	4,95	27,4	7,55	60,0	31,5
8	6,20	19,8	9,35	64,8	30,8

Als Mittelwerte für die verschiedenen Stickstoffarten ergeben sich:

Koffeinstickstoff	0,4 %	der	Trockensubstanz
Stickstoff im Rohfett	0,07 %	»	»
» im Alkoholextrakt . .	0,7 %	»	»
» im Wasserextrakt . .	0,18 %	»	»
» im Rückstand	1,4 %	»	»
Gesamtstickstoff	2,3 %	»	»
Stickstoff im Totalwasserlöslichen	0,9 %	»	»
Basenstickstoff im » .	0,5 %	»	»

Der Stickstoffgehalt des Aetherextraktes wird wohl zum grössten Teil aus dem Chlorophyll stammen. Ferner können geringe Mengen Koffein und Phosphatide vorliegen.

In den Alkohol geht das gesamte Koffein. Die restlichen 0,3% Nichtkoffeinstickstoff können von Aminosäure und verwandten Körpern wie Cholin, Betaine usw. herrühren, und von der Hauptmenge der Phosphatide.

Die 0,18% Stickstoff, die dann noch in den Wasserextrakt gehen, gehören möglicherweise zu grösseren Eiweiss-Spaltstücken wie Peptiden.

Von den 0,9% Stickstoff, welche sich im Gesamtwasserextrakt finden sind 0,5% mit Kieselwolframsäure fällbar. 0,4% davon entstammen dem Koffein, der Rest wahrscheinlich Eiweisskörpern. Die 0,4% Stickstoff, die mit Kieselwolframsäure nicht ausfallen, gehören zu den gleichen Verbindungen wie oben der Nichtkoffeinstickstoff im Alkoholextrakt + Stickstoff im Wasserextrakt, also zu Aminosäuren und verwandten Körpern aus Phosphatiden.

Hiernach würde eine approximative Verteilung des löslichen Stickstoffs folgendermassen aussehen:

0,1% Chlorophyll- und Phosphatidstickstoff,
0,1% Eiweisstickstoff,
0,2% Peptidstickstoff,
0,2% Stickstoff aus Aminosäure, Betainen, Cholin usw.,
0,4% Koffeinstickstoff (inklusive Theobromin).

Der ca. 1,4% betragende Stickstoffgehalt des Extraktionsrückstandes rührt wohl grösstenteils von unlöslichen und koagulierten Eiweisskörpern her.

f) Koffeinbestimmungen:

Das Koffein wurde nach der von *Grossfeld* und *Steinhoff*[12]) modifizierten Methode *Lendrich-Nottbohm*[13]) bestimmt. Dabei wurde aber als Lösungsmittel nicht Tetrachlorkohlenstoff, sondern das von *Fendler* und *Stüber*[14]) vorgeschlagene Chloroform verwendet.

Diese Methode wurde für die Koffeinbestimmung in Mate verschiedentlich verwendet, und in einer neuen Arbeit von *Krauss, Kleucker* und *Kollath*[15]) mit anderen Methoden verglichen und als sehr zweckmässig befunden.

Das gefundene «Koffein» enthält dabei auch das vorhandene Theobromin, welches ca. 10% der Koffeinmenge ausmacht.

Das erhaltene Koffein war fast farblos, es hatte einen geringen Stich ins Gelbliche. Es wurde gewogen und dann ein Teil davon der Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl unterworfen. Der Vergleich der aus dem Stickstoff berechneten Koffeinwerte mit den direkt gewogenen zeigte die im allgemeinen grosse Reinheit des Koffeins. Von jeder Koffeinprobe wurde der Smp. und Mischschmelzpunkt mit reinem Koffein bestimmt.

In Tabelle 11 finden sich die aus dem Stickstoff berechneten Koffeinwerte in % der Trockensubstanz und der lufttrockenen Droge. Ausserdem wurden die durch Fällung des Wasserextraktes mit Kieselwolframsäure erhaltenen Stickstoffwerte in Koffein umgerechnet. Ein Vergleich dieser Werte mit den direkt bestimmten Koffeinwerten zeigt, dass die ersteren um ein weniges höher liegen. Die Differenz kann darauf zurückgeführt werden, dass mit Kieselwolframsäure ausser den Alkaloiden noch Eiweissbestandteile mitgefällt werden.

Tabelle 11.

Koffein nach *Grossfeld-Steinhoff* und Basenstickstoff als Koffein berechnet.

Nr.	Koffein bestimmt durch N-Best Kjeldahl		Basen-N als Koffein
	Tr %	Lu %	Tr %
1	1,34	1,24	1,85
2	1,79	1,69	2,46
3	1,61	1,50	1,82
4	1,49	1,40	1,65
5	1,41	1,34	1,64
6	1,61	1,50	1,88
7	1,21	1,10	2,06
8	0,97	0,88	1,08

In Tabelle 12 sind die Schmelzpunkte des gewonnenen Koffeins, die Mischschmelzpunkte mit reinem Koffein (Smp. 234°) und die Reinheit des Koffeins aufgeschrieben. Die Reinheiten gehen aus der Stickstoffbestimmung und der direkten Wägung des Koffeins hervor.

Tabelle 12.

Schmelzpunkte der Koffeine aus den best. Mischschmelzpunkten mit reinem Koffein (234°) und Reinheit aus Wägung und N-Best.

Nr.	Schmelzpunkte	Misch-Schmelzp.	Reinheit %
1	220—228	225—232	97,89
2	222—225	226—231	96,87
3	222—231	230—232	96,83
4	225—229	230—233	95,74
5	226—229	229—232	97,62
6	220—230	227—231	96,35
7	225—227	227—229	96,84
8	217—219	218—224	93,06

In den Mustern 2, 3 und 4 wurde neben dem Gesamtkoffein noch das freie Koffein bestimmt, indem 10 g der fein gepulverten Droge direkt mit Chloroform extrahiert wurden, ohne Ammoniakzusatz und Befeuchten. Das gebundene Koffein ist in Chloroform nicht löslich. Die Weiterverarbeitung der Chloroformextrakte geschah genau nach der gleichen Vorschrift wie bisher. Tabelle 13 enthält die gefundenen Werte.

Tabelle 13.

Nr.	Freies Koffein in % der Lu	Freies Koffein in % des Gesamtkoffeins	Gebundenes Koffein in % des Gesamtkoffeins
2	0,84	47,1	52,9
3	0,89	57,4	42,6
4	1,5	100,0	0

(Werte erhalten durch direkte Wägung des Koffeins keine Stickstoffbestimmungen ausgeführt.)

Bei den normalen Mustern liegt also rund die Hälfte des vorhandenen Koffeins in gebundener Form vor. Die nicht zapekierte Yerba Nr. 4 enthält kein gebundenes Koffein mehr. Dies beweist, dass beim Zapekieren ein Ferment zerstört wird, welches sonst die Koffeinverbindungen spaltet.

Das Koffein wurde auch in den abgesiebten Stengeln von Nr. 2 bestimmt. Dieselben wurden dazu fein pulverisiert. Gleiche Ausführungsform der Bestimmung wie oben.

Gefunden: 0,51 % Koffein in lufttrockenen Stengeln.

g) Gerbstoffbestimmungen:

Der Gerbstoffgehalt wurde nach der internationalen Hautpulvermethode[16]) ausgeführt. Diese Methode ist ausser unter den angeführten Zitaten in den meisten Handbüchern beschrieben, sodass sich eine Wiedergabe der langen und ausführlichen Vorschriften hier erübrigt. Das Prinzip der Methode beruht darauf, dass aus einem Teil eines wässrigen Extraktes der Trockenrückstand bestimmt wird. Ein anderer Teil wird mit Hautpulver entgerbt und aus dem entgerbten Filtrat wieder der Trockenrückstand bestimmt. Die Differenz der beiden Bestimmungen gibt dann die Menge Gerbstoff an. Es handelt sich also um eine indirekte Methode.

Herstellung der Extrakte: 10 g der Droge wurden mit Wasser in der Hitze mehrmals extrahiert, bis nichts mehr in Lösung ging, und die gesamten Extrakte auf 500 cm^3 aufgefüllt. 100 cm^3 dieser Lösung wurden nach der Vorschrift entgerbt und ein aliquoter Teil des Filtrates eingedampft. Der Rückstand ist der «Nichtgerbstoff». Aus einem anderen Teil der wässrigen Lösung wurde der Gesamtextrakt bestimmt. Die Differenz stellt der Gerbstoffgehalt dar.

In einer anderen Versuchsreihe wurden je ca. 0,8 g Trockenrückstand eines Wasserextraktes in 100 cm^3 Wasser gelöst und in dieser Lösung der Gerbstoffgehalt bestimmt. Es stellte sich heraus, dass die so erhalte-

nen Werte niedriger liegen, dass also beim Eindampfen zur Trockene ein Gerbstoffverlust durch Zersetzung entsteht.

In Tabelle 14 finden sich die Gerbstoffgehalte aus frischen Extrakten, in Tabelle 15 diejenigen aus eingedampftem und wiedergelöstem wässrigem Extrakt, sowie der Gerbstoffverlust beim Eindampfen in % vom Gesamtgerbstoff.

Tabelle 14.

Gerbstoff nach der Hautpulvermethode aus frisch zu diesem Zweck hergestellten Extrakten.

Nr.	Gerbstoff in % von		
	wässrigem Extrakt	Tr	Lu
1	21,5	10,03	9,33
2	23,6	10,6	9,94
3	24,4	11,0	10,24
4	20,7	7,55	7,02
5	21,1	9,4	8,92
6	18,9	8,55	7,96
7	19,9	8,4	7,76
8	28,8	10,4	9,46

Tabelle 15.

Gerbstoff, bestimmt aus wiedergelöstem, vorher eingedampftem Wasserextrakt.

Nr.	Gerbstoff in % von			Gerbstoffverlust in % beim Eindampfen
	wässrigem Extrakt	Tr	Lu	
1	13,7	6,4	5,95	36,3
2	13,5	6,05	5,7	42,7
3	16,1	7,25	6,75	34,1
4	12,5	4,4	4,2	40,2
5	13,7	6,2	5,8	35,0
6	12,4	5,6	5,2	34,7
7	12,4	5,2	4,8	38,2
8	14,0	5,0	4,6	51,3

h) Zuckerbestimmungen:

Die Bestimmungen wurden genau nach der Vorschrift von *Bertrand* ausgeführt, welche sich samt zugehöriger Tabelle im Biochemischen Handlexikon von *Abderhalden*[17]) findet.

Die Resultate der Bestimmungen finden sich in Tabelle 16.

Tabelle 16.

Nr.	Zucker vor der Hydrolyse in % von			Zucker nach der Hydrolyse in % von		
	wässr. Extr.	Tr	Lu	wässr. Extr.	Tr	Lu
1	9,6	4,47	4,16	24,30	11,35	10,55
2	5,64	2,53	2,37	16,94	7,61	7,15
3	5,4	2,43	2,27	22,11	9,95	9,3
4	14,01	5,1	4,75	24,01	8,75	8,15
5	8,35	3,75	3,55	23,3	10,45	9,8
6	6,83	3,1	2,87	19,06	8,65	8,0
7	5,62	2,36	2,18	17,59	7,40	6,85
8	5,65	2,04	1,85	22,08	8,0	7,25

Da das Vorhandensein von Rohrzucker im qualitativen Teil der Arbeit erwiesen wurde, habe ich den vor der Hydrolyse nicht reduzierenden Teil des Zuckers als Rohrzucker angegeben. In Tabelle 17 finden sich die Werte des vor der Hydrolyse reduzierenden Zuckers in % des Gesamtzuckers, ferner der Rohrzucker in % des Gesamtzuckers, des wässrigen Extraktes, der Trockensubstanz und der lufttrockenen Droge.

Es ist bemerkenswert, dass die Menge des direkt reduzierenden Zuckers in dem nicht zapekierten Material 4 bedeutend grösser ist als in den anderen Mustern. Auch hier zeigt es sich wieder, dass beim Zapekieren ein Ferment zerstört wird, in diesem Fall eine Saccharase.

Tabelle 17.

Nr.	ohne Hydrolyse reduz. Zucker in % des Gesamtzuckers	Rohrzucker in % des Gesamtzuckers	Rohrzucker in % des wässrigen Extraktes	Rohrzucker in % des Tr	Rohrzucker in % des Lu
1	39,5	60,5	14,7	6,85	6,38
2	33,3	66,7	9,3	4,17	3,92
3	24,4	75,6	16,71	7,52	7,02
4	58,3	41,7	10,00	3,64	3,39
5	35,8	64,2	14,95	6,70	6,36
6	35,8	64,2	12,23	5,55	5,15
7	31,3	68,7	11,97	5,04	4,65
8	25,6	74,4	16,43	5,93	5,38

i) Uebersicht der quantitativen Analysenergebnisse von Yerba Mate:

Von den quantitativen Bestimmungen der wichtigsten Gehaltstoffe, Extrakte usw. sollen in Tabelle 18 die Grenzwerte in übersichtlicher Weise zusammengestellt werden. Dabei befinden sich in einer Kolonne die Grenzwerte aller neueren Bestimmungen exklusive meine eigenen Bestimmungen, und in einer anderen Kolonne die Grenzwerte meiner Untersuchungen.

Tabelle 18.

Substanz	Grenzzahlen der Literaturwerte in %	Eigene Bestimmungen in %
Wassergehalt	5,0—12,0	5,16— 9,11
Asche	4,8— 8,7	5,1 — 6,6
Asche im Wasserlöslichen . . .	3,0— 4,7	2,1 — 3,8
Koffein	0,6— 2,0	1,0 — 1,8
Stickstoff	1,8— 2,4	1,85— 2,6
Gerbstoff	4,0—14,0	7,5 —11,0
Gesamtzucker	—	7,4 —11,4
Rohrzucker	—	3,6 — 6,9
Wasserlösliches	24,0—50,0	36,1 —45,7
Rohfett (Aetherlösliches) . . .	9,8	5,6 — 9,1

Wie ersichtlich, ist die Spanne innerhalb der die gefundenen Werte liegen überall recht gross, und es lassen sich auf Grund des vorliegenden Materials keine Normen über den Gehalt einer guten Yerba Mate an irgendeinem

Extraktstoff aufstellen. Ich glaube, dass es eher möglich sein wird, an Hand eines noch viel grösseren Analysenmaterials, bei genauer Kenntnis von Herkunft, Aufbereitung usw. der einzelnen Muster, gewisse Kennzahlen aufzustellen, die eine Yerba besser charakterisieren als die absoluten Mengen der Extraktstoffe. Solche Zahlen, wie sie ja in der Lebensmittelanalyse oft eine wichtige Rolle spielen, könnten sich vielleicht auf das Verhältnis der Mengen verschiedener Extraktstoffe oder ähnliches beziehen.

3. Gehaltsbestimmungen an Mateaufgüssen.

Die bisher bestimmten Zahlen beziehen sich alle auf den totalen Gehalt der Droge an der betreffenden Substanz. Es ist nun von grossem Interesse zu wissen, welche und wieviel der vorhandenen Substanzen in einen wässrigen Aufguss gehen, der so hergestellt ist, wie er zum Trinken verwendet wird.

Bertrand und *Devuyst*[18]) stellen aus einem Mate 3 aufeinanderfolgende Aufgüsse her, indem sie 5 g der Droge 3mal mit je 500 cm³ siedendem Wasser übergiessen und das erstemal 3 Minuten, das zweitemal 10 Minuten und das drittemal 15 Minuten ziehen lassen. In den Aufgüssen wurden total gelöste Substanz, Asche, Gerbstoffe und Koffein bestimmt. Für die total gelöste Substanz finden die Autoren: im ersten Aufguss 21,8% der Droge, im zweiten Aufguss 10,0%, im dritten Aufguss 2,2%, oder bezogen auf die total wasserlösliche Substanz im ersten Aufguss 63,0% derselben, im zweiten 28,9%, im dritten 6,3%. Es wird angegeben, dass die verschiedenen löslichen Substanzen im gleichen Verhältnis in die Infuse gehen, wie sie in den Blättern vorhanden sind.

Hennings[19]) übergiesst 3,5 g Droge 3mal aufeinanderfolgend mit je 350 cm³ siedendem Wasser und lässt je 6 Minuten ziehen. Es gehen in den ersten Aufguss 26,07% der Droge, in den zweiten 5,85%, in den dritten 1,71%.

Jesser[20]) findet, dass in einen Mateaufguss 75% des vorhandenen Koffeins gehen.

Herstellung der Aufgüsse für meine Untersuchungen:

Je 10 g Yerba Mate wurden in 1 Liter siedendes Wasser geworfen, nach 2,5 Minuten, während welcher Zeit nicht mehr geheizt und 4- bis 5mal umgeschüttelt wurde, wurde durch Glaswolle gegossen und die trübe Lösung 1mal filtriert, wobei eine schwache Opaleszenz bestehen bleibt.

In den so hergestellten Aufgüssen wurde bestimmt:

1. Total gelöste Substanz: 50 cm³ wurden in der Platinschale eingedampft und getrocknet.
2. Stickstoff: Der Trockenrückstand von 1 wurde mit ganz wenig Wasser quantitativ in einen Mikrokjeldahlkolben gebracht, getrocknet, und wie üblich weiterbehandelt.

3. Gerbstoff: 450 cm^3 wurden am Wasserbad auf 100 cm^3 konzentriert, im Masskolben aufgefüllt und nach der Hautpulvermethode entgerbt.
4. Zucker: Es wurde nur der Gesamtzucker bestimmt, und zwar aus einem aliquoten Teil (20 cm^3) des entgerbten Filtrates nach Bertrand mit vorausgehender Hydrolyse.
5. Koffein: 450 cm^3 Aufguss wurden mit Bleiacetat vollkommen ausgefällt, durch Kieselgur abgenutscht, mit H_2S entbleit und vom Bleisulfid wiederum durch Kieselgurfilter getrennt. Nach dem Vertreiben der überschüssigen H_2S am Wasserbad wurde der wässrige Extrakt weiterbehandelt wie bei den Koffeinbestimmungen aus der Droge. Es wurden zur Reinigung 35 cm^3 $KMnO_4$ Lösung zugegeben, dann Thiosulfat, Kupfersulfat und Natronlauge wie bisher. Nach dem Filtrieren wurden von der vorher auf 500 cm^3 eingestellten Lösung 350 cm^3 mit Chloroform extrahiert.

Trotz dieser guten Reinigung des Extraktes ist das zurückbleibende Koffein noch nicht so rein wie bei der Bestimmung aus der Droge, und eine Stickstoffbestimmung kann nicht umgangen werden. Die Reinheiten des Koffeins aus Stickstoffbestimmung und Wägung berechnet sind in Tabelle 19 verzeichnet.

Tabelle 19.

Reinheit des Koffeins, aus den Aufgüssen hergestellt.

Nr.	Prozentgehalt an reinem Koffein
1	91,4
2	89,6
3	82,6
4	95,8
5	97,6
6	98,3
7	93,2
8	75,5

In Tabelle 20 sind die Resultate der Bestimmungen in g pro 1 Liter Aufguss zusammengestellt.

Tabelle 20.

Gehalt der Aufgüsse an: Extrakt, Stickstoff, Koffein, Gerbstoff und Zucker.

Die Zahlen bedeuten g in 1 l Aufguss. Mit 10 multipliziert bedeuten sie % Substanz, bezogen auf die lufttrockene Droge, welche in Lösung gehen.

Nr.	Extrakt	N	Koffein	Gerbstoff	Zucker
1	3,46	0,0698	0,118	0,68	0,984
2	3,38	0,0664	0,146	0,71	0,669
3	3,32	0,0694	0,109	0,69	0,78
4	2,64	0,069	0,111	0,44	0,77
5	3,38	0,0684	0,120	0,61	0,943
6	3,26	0,0676	0,117	0,63	0,78
7	2,22	0,0578	0,108	0,45	0,473
8	2,00	0,0312	0,053	0,42	0,473

Tabelle 21 gibt den prozentualen Anteil der gesamten vorhandenen Menge der einzelnen Substanzen, welcher in den Aufguss geht, an.

Tabelle 21.

Die Zahlen geben an, wieviel % der total vorhandenen Menge der einzelnen Stoffe in den Aufguss gehen.

Nr.	Extrakt	N	Koffein	Gerbstoff	Zucker
1	79,7	81,7	95,1	72,9	93,2
2	80,3	79,2	85,5	71,5	93,7
3	79,1	93,3	72,2	67,3	83,9
4	77,8	81,7	79,3	62,7	94,5
5	79,5	85,0	89,6	68,3	96,2
6	77,5	87,3	78,0	79,1	97,5
7	57,1	72,7	98,2	58,0	69,1
8	61,0	60,4	60,2	44,4	65,2

Die Mengen an vorhandenem Koffein, Gerbstoff, Zucker wurde berechnet in % des Gesamttrockenrückstandes der Aufgüsse. Die Zahlen finden sich in Tabelle 22. Die Summe dieser 3 Substanzen macht zirka die Hälfte des im Aufguss vorhandenen Extraktes aus.

Tabelle 22.

Die Zahlen bedeuten % Koffein, Gerbstoff und Zucker, bezogen auf die gesamte Extraktmenge im Aufguss.

Nr.	Koffein	Gerbstoff	Zucker
1	3,41	19,7	28,5
2	4,31	21,0	19,8
3	3,28	20,8	23,5
4	4,20	16,7	29,1
5	3,55	18,1	27,9
6	3,59	19,4	23,9
7	4,86	20,3	21,3
8	2,65	21,0	23,7

Aus den gefundenen Werten kann ich die Angaben von *Bertrand* und *Devuyst*, nach welchen die löslichen Substanzen in dem Verhältnis in den Aufguss gehen, in welchem sie in den Blättern vorliegen, nicht bestätigen. Im Gegenteil ist aus den Zahlen in der Tabelle 21 klar ersichtlich, dass Koffein und Zucker leicht in den Aufguss gehen, während die Gerbstoffwerte bedeutend zurückbleiben.

Die Substanzmengen, die sich im Aufguss gelöst befinden, hängen sehr stark von der Feinheit des Materials ab. Die Muster 1 bis 6 sind von annähernd gleichem Feinheitsgrad. Die in den Aufgüssen enthaltenen Extraktmengen liegen zwischen 77,5 bis 80,3% des Gesamtwasserlöslichen. Das Muster 7 wurde zur Herstellung des Aufgusses nicht zerkleinert, sondern in seinem ziemlich groben Originalzustand belassen. Es gehen nur 57,1% des Wasserlöslichen in den Aufguss. Muster 8 ist etwas feiner als 7, aber bedeutend gröber als 1 bis 6. Es gehen 71% des Wasserlöslichen in den Aufguss.

Es herrscht die weitverbreitete Ansicht, dass das Beste vom Gehalte der Mateaufgüsse aus den in der Handelsyerba immer in mehr oder weniger grossen Mengen enthaltenden Stengelteile stammt. Es wurde deshalb die Stengel Nr. 2 näher untersucht.

Gesamtwasserextrakt der Stengel: 18,2%.

Koffeingehalt der Stengel: 0,51%.

Von 10 g Stengeln in ihrer Originalgrösse, wie sie in der Yerba enthalten sind, wurde ein Aufguss wie oben hergestellt. Eine Probe davon getrunken, zeigte nicht das mindeste Aroma. Die in Lösung gegangene Menge betrug 2,4% des Stengelgewichtes, das ist 13,2% des im Stengel vorhandenen Wasserlöslichen oder 7,1% der Substanzmenge, welche unter gleichen Bedingungen aus der zugehörigen Blätterware in Lösung geht.

Eine Koffeinbestimmung von diesem Aufguss ergab 0,027 g im Liter, gleich 0,27% des Stengelgewichtes oder 53% des total vorhandenen Koffeins. Das Koffein geht also aus den Stengeln leichter in Lösung wie andere Substanzen, was damit zusammenhängen wird, dass es sich in den Gefässteilen und nicht im Inneren des Holzes befindet.

Wenn man an abgesiebten Stengeln riecht, so haben diese ein angenehmes Aroma. Dies scheint jedoch nur an der Oberfläche zu haften, denn wenn man sie zermahlt, weist das Pulver nicht das geringste Aroma auf.

Auf Grund meiner Feststellungen kann ich den Wert des Stengelgehaltes in der Yerba Mate nicht bestätigen.

Zusammenfassung.

1. Neben dem Koffein wurde als zweites Alkaloid Theobromin in Substanz dargestellt und identifiziert.
2. Es wurde ein neuer Körper «Masterin» isoliert. Dieser kristallisiert in schönen Nadeln vom Smp. 276° korr. im offenen Röhrchen. $[\alpha]_D^{20} = +65^0$ in Piridin. Wahrscheinlichste Formel: $C_{28}H_{46}O_3$. 2 Hydroxylgruppen wurden nach Zerewittinoff und als Diacetat nachgewiesen.
3. Inaktiver Inosit wurde isoliert und identifiziert.
4. Ca. 60% des vorhandenen Zuckers bestehen aus Rohrzucker, der in Substanz dargestellt und identifiziert wurde.
5. Ein gerbstoffartiger Körper, der weder zu den Gallotanninen noch zu den Catechinen gehört, wurde kristallisiert dargestellt. Er besitzt der Chlorogensäure ähnliche Eigenschaften und ist möglicherweise ein Depsid.
6. In 8 Yerbamustern wurde quantitativ bestimmt:
   a) Wassergehalt;
   b) Extrakte mit Aether, Alkohol, Wasser aufeinanderfolgend;
   c) Gesamtwasserlösliches;
   d) Gesamtasche und Asche im Wasserextrakt;
   e) Gesamtstickstoff und Stickstoffverteilung in den Extrakten, Basenstickstoff;

f) Koffein;
g) Gerbstoff;
h) Zucker vor und nach der Hydrolyse.

7. In 3 Mustern wurde freies und gebundenes Koffein bestimmt.
8. Ein Muster nicht zapekierte Yerba wies gegenüber den anderen folgende wesentliche Unterschiede auf:

   Das gesamte Koffein liegt in ungebundenem Zustand vor, wogegen es in den zapekierten Mustern zu ca. 50% gebunden ist.

   Ein viel grösserer Teil des Zuckers reduziert schon vor der Hydrolyse, liegt also als Monosaccharid vor.

   Dies bestätigt die Annahme, dass beim Zapekieren Fermente zerstört werden.
9. In einem Stengelmuster wurde Wasserlösliches und Koffein bestimmt. Werte bedeutend niedriger als in Blättern.
10. Von 8 Mustern wurden Aufgüsse hergestellt, ähnlich wie sie zum Trinken verwendet werden. In diesen wurde bestimmt:

    Gesamtextrakt, Stickstoff, Koffein, Gerbstoff, Zucker.
11. Es wurde ein Aufguss von Stengeln hergestellt. Die in Lösung gehenden Substanzmengen sind minimal.

Literatur.

1) *A. von Spreeher*, Die Teepflanze und Yerba Mate, 1935, Bd. V der Serie: Tropische und subtropische Weltwirtschaftspflanzen, ihre Geschichte, Kultur und wirtschaftliche Bedeutung.

2) *W. Hauschild*, Dissertation «Ueber die Bestandteile des Mate», Zürich, 1935.

3) *Stenhouse*, Ann. Chem. **45** (1843) 366.

4) *Trommsdorff*, Ann. Chem. **18** (1836) 89.

5) *Unesma*, Farbtafeln, Grossbothen, 1933.

6) *A. Oehrli*, Pharm. acta Helv. **2** (1927) 155.

7) *Pringsheim u. Krieger*, Handbuch der Pflanzenanalyse von Klein, Bd. I, 840.

8) *Goris u. Fluteaux*, Bull. sc. pharm. **10** (1910) 644.

9) *J. Eisenbrand*, Arch. d. Pharm. u. Ber. Pharm. Ges. 270 (1932) 369, C. 1933, II, 3971.

10) *Höpfner*, Chemiker-Zeitg. 1932, Nr. 100; 1933, Nr. 36; siehe auch *König u. Dürr*, Biochem. Zeitschr. 263 (1933) 295.

11) *Kolthoff*, Indikator, Handbuch der Pflanzenanalyse Klein, Bd. IV, 1366.

12) *Grossfeld u, Steinhoff*, Z.U.L. **61** (1931) 38, C. 1931, I, 151.

13) *Lendrich u. Nottbohm*, Z. U. N. G. **17** (1909) 341.

14) *Fendler u. Stüber*, Z. U. N. G. **28** (1914) 9; **30** (1915) 274; Z. U. L. **52** (1926) 393.

15) *Krauss, Kleucker u. Kollath*, Z. U. L. **66** (1933) 348; C. 1933, II, 3634.

16) Chem. Ztg. Repert. 1907, 448, *Blücher*, Auskunftsbuch 1923, 533; *Lunge-Berl*, Berlin, 1911, IV, 338.

17) *Bertrand*, Biochem. Handlexikon Abderhalden, Bd. II.

18) *Bertrand u. Devuydt*, Bull. de sc. pharm. **17** (1910) 249.

19) *Hennings*, Ber. pharm. Ges. **30** (1920) 23.

20) *Jesser*, Süddeutsche Apothekerztg. **73**, 187; C. 1933, 3511.