

Über die Bestimmung des Theobromins in Kakao und Schokoladen

Autor(en): **Pritzker, J. / Jungkunz, Rob.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **34 (1943)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **17.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983069>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

ÜBER DIE BESTIMMUNG DES THEOBROMINS IN KAKAO UND SCHOKOLADEN

Von Dr. J. Pritzker und Rob. Jungkunz, Basel

In Zeiten der Mangelwirtschaft, da Kakaowaren mit allerlei Zusätzen gestreckt werden, stellt man dem Analytiker häufiger denn je zuvor die Aufgabe, darin den wirklichen Kakaogehalt zu ermitteln. Dabei behilft man sich in der Regel in der Weise, dass man auf Grund des Kakaofettgehaltes Schlussfolgerungen auf die Menge des Kakao zieht. Nun ist aber dieser Behelf mit verschiedenen Unzulänglichkeiten behaftet, vor allem weil der Gehalt an Kakaofett eine variable Grösse ist, d. h. es kann mehr oder weniger entfetteter Kakao vorliegen, oder aber es könnte der Ware Kakaofett zugesetzt worden sein. Wir legten uns deshalb die Frage vor, ob es nicht möglich wäre, ähnlich wie bei den Kaffee-Surrogaten mit Kaffee-Zusatz, wobei letzterer aus dem Koffeingehalt ermittelt wird, zu verfahren und aus dem Theobromingehalt Rückschlüsse auf die Kakao-menge zu machen. Diese Überlegungen führten dazu, uns etwas eingehender mit den bisherigen Verfahren zu befassen, und die dabei gemachten Erfahrungen und Beobachtungen ermöglichten dann eine wesentliche Vereinfachung des Verfahrens. Bevor zur Besprechung der Theobrominbestimmungsmethoden übergegangen wird, mögen hier zunächst einige Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse des genannten Alkaloides angeführt sein.

Nach der Ph. H. V¹⁾:

1 Teil Theobromin löst sich in 1600 Teilen kaltem Wasser,

1 Teil Theobromin löst sich in 150 Teilen heissem Wasser.

Es ist schwer löslich in Weingeist, Glycerin, Chloroform und Äther, leicht löslich in Alkalien.

Nach Fincke²⁾ ist Theobromin in Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur schwer, beim Erhitzen etwas leichter löslich; unlöslich ist es in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Äther, Benzol, etwas leichter löslich in heissem Chloroform.

Nach Jensen³⁾ löst sich Theobromin:

in Chloroform (siedend)	1 T. in	100
in Wasser bei 15 ⁰	1 T. in	1800
in Wasser bei 100 ⁰	1 T. in	150
in Alkohol	1 T. in	1460
in Äther	1 T. in	25000.

Ähnliche Angaben findet man bei Zipperer⁴⁾ und König⁵⁾, während im Handbuch der Lebensmittelchemie⁶⁾ keine Löslichkeitsverhältnisse angeführt sind.

Aus diesen Angaben ergibt sich, dass heisses Wasser und heisses Chloroform die besten Lösungsmittel für Theobromin sind, während Äther zu den schlechtesten gehört.

Für die Bestimmung des Theobromins in Kakao zitieren die ersten 3 Auflagen des Schweiz. Lebensmittelbuches die Methode von Brunner⁷⁾, wogegen das L. B. IV überhaupt keine Methode mehr anführt. Die erwähnte Methode findet sich in einer Arbeit von Brunner und Leins, betitelt: «Sur la séparation et la détermination quantitative de la caféine et de la theobromine». Die Verfasser ziehen aus 10 g Substanz, unter Zusatz von Bleioxyd und dreimaligem Auskochen mit je 500 cm³ Wasser, Koffein und Theobromin aus und engen die Flüssigkeit auf 500 cm³ ein. Das überschüssige Blei wird ausgefällt, filtriert, unter Zusatz von Quarzsand zur Trockne eingedampft und schliesslich der Rückstand im Soxhlet 6 bis 8 Stunden mit Äther extrahiert. Die Verfasser wollen auf diese Art und Weise ein viel reineres Produkt erhalten haben als mit Chloroform. Es erschien uns auffallend, dass mit Äther, dem schlechtesten Lösungsmittel für Theobromin, ebenso gute Resultate erzielt werden sollen wie mit Chloroform. Zur Kontrolle wurde ein Versuch mit 0,2 g Theobromin angesetzt, welche im Soxhlet mit Äther extrahiert wurden. Nach 3 Stunden ergaben sich jedoch nur 4,7 mg, somit etwa $\frac{1}{50}$ der angewandten Theobrominmenge. Es ist unerklärlich, wie Brunner und Leins durch Ätherextraktion nach 6 — 8 Stunden zugesetzte Mengen von 50 mg und mehr Theobromin bis auf 100 % wieder fanden; allerdings führen sie als Beleganalyse keinen einzigen Kakao an. Das L. B. IV hat aus begreiflichen Gründen diese Methode nicht mehr aufgenommen.

Von weiteren Verfahren sei zunächst dasjenige von A. Hilger und A. Eminger⁸⁾ erwähnt. Es schreibt vor:

10 g Kakao- resp. Schokoladepulver werden zunächst mit 150³ Petroläther entfettet, der Rückstand getrocknet und mit 100 cm³ 3—4 %iger Schwefelsäure $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf mit Bariumhydroxyd neutralisiert. Die neutralisierte Masse wird unter Beimischung von Quarzsand zur Trockne eingedampft und in einem Extraktionsapparat mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausgezogen. Das Chloroform wird abdestilliert und der Rückstand bei 100⁰ getrocknet, hierauf gewogen.

Die Methoden von Beckurts und Fromme⁹⁾ und Katz¹⁰⁾ stellen gewissermassen Modifikationen des Hilger-Eminger-Verfahrens dar. Unangenehm fällt ins Gewicht, dass grosse Flüssigkeitsmengen (400—500 cm³) eingedampft werden müssen. Als Extraktionsmittel wird Chloroform verwendet, indem man entweder mehrmals mit heissem Chloroform ausschüttelt oder perforiert. Katz verwendet dazu 3 Stunden, was entschieden zu wenig ist. Beckurts und Fromme perforieren 6—10 Stunden, was richtiger erscheint.

Einen etwas anderen Weg schlägt Wadsworth¹¹⁾ ein. Er geht folgendermassen vor:

Die Kakao- resp. Schokolademasse wird zunächst mit Petroläther während 24 Stunden im Soxhlet extrahiert und hernach getrocknet. 10 g der so vorbereiteten Ware werden gut mit 2—3 g frischem MgO gemischt und mit ca. 15 cm³ Wasser tüchtig zerrieben. Dann wird das Ganze auf dem Wasserbad während 30 Minuten getrocknet und von Zeit zu Zeit die Masse aufgelockert. Hernach wird alles gut zerrieben und in einem 250 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben überführt. Schliesslich werden 150 cm³ Tetrachloräthan zugefügt und mit einem Steigrohr versehen, das Ganze gekocht. (Kochdauer wird nicht angegeben!) Nun wird heiss in ein kleineres Kölbchen filtriert. Mit weiteren 120 cm³ Lösungsmittel werden Rückstand und Filter nachgewaschen und diese nochmals 20—30 Minuten ausgekocht. Wiederum wird abfiltriert und 2—3 mal ausgewaschen. Man destilliert sodann das Lösungsmittel bis auf 4—5 cm³ ab, kühlt ab und fügt 60—70 cm³ Äther bei, um das Theobromin zu fällen. Es wird gut gemischt und über Nacht stehen gelassen. Den Niederschlag sammelt man auf einem tarierten Filter, wäscht mit Äther nach, um das Koffein zu beseitigen, trocknet bei 100° und wiegt. Als Korrektur werden dem Resultat 4 mg zugezählt (Lösungsverlust von Theobromin in 70 cm³ Äther).

Unangenehm bei der englischen Methode ist das Arbeiten mit dem hochsiedenden Tetrachloräthan. Trotzdem in unserem Versuchsfalle die entfettete Masse 2 mal je eine 1/2 Stunde ausgekocht worden war (die Vorschrift gibt keine genaue Zeitdauer an), erhielt man nur 1,2 % reines Theobromin, etwa nur 1/3 des tatsächlichen Gehaltes. Möglicherweise hätte ein noch längeres Auskochen das Resultat verbessern können. Interessant zu erwähnen ist noch, dass Wadsworth Äther dazu benützt, um das Theobromin zu fällen und es so vom Koffein zu trennen. Nach seinen Angaben lösen 70 cm³ Äther nur 4 mg Theobromin.

Ein Versuch nach Beckurts und Fromme mit dem gleichen Material, wie es bei der Methode Wadsworth verwendet wurde, ergab 2,4 % Theobromin, also 2/3 des tatsächlichen Wertes. Eine Ausdehnung der Extraktionsdauer hätte offensichtlich auch in diesem Falle das Resultat verbessert. Ähnliche Feststellungen hat auch Fincke¹²⁾ mit dieser Methode gemacht.

Nachträglich wurden noch Versuche zur Ermittlung des besten Lösungsmittels für Theobromin mit Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthylen, Chloroform und Tetrachloräthan vorgenommen, wobei sich Tetrachloräthan und Chloroform als die geeignetsten Lösungsmittel erwiesen.

Nach Untersuchungen von Fincke¹³⁾ kommt das Theobromin im reifen, fermentierten Kakao, der ja nur als solcher in den Verkehr kommt, in freier und gebundener Form vor. Das erstere erhält man direkt durch Extraktion mit Chloroform, das Gesamtheobromin aber erst nach einer Vorbehandlung mit Magnesiumoxyd und nachfolgender Extraktion. Andere Forscher empfehlen eine Vorbehandlung mit verdünnter Schwefelsäure und nachfolgender Neutralisation der Säure, während es auch nicht an Vorschlägen fehlt, die dahin gehen, den Kakao vor dem Ausziehen mit Chloroform mit schwachen Alkalien zu behandeln. Nach Hager¹⁴⁾ verbindet sich Theobromin mit Säuren, doch geben diese Salze an Wasser oder Alkohol, oder beim Erwärmen, die Säure wieder ab. Mit Alkalien (KOH, NaOH) bildet es ebenfalls Salze, die in Wasser leicht löslich sind; aus diesen Lösungen wird das Theobromin durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Ausarbeiten unserer Methode verzichteten wir sowohl auf die Vorbehandlung mit Säuren, als auch auf diejenige mit freien Alkalien. Vorversuche mit und ohne MgO-Zusatz ergaben nach einer später noch zu besprechenden Methode folgende Werte:

	I	II
Ohne MgO-Zusatz: gefunden	2,8 ‰	3,04 ‰ Theobromin
Mit MgO-Zusatz: gefunden	3,4 ‰	3,47 ‰ Theobromin.

Damit wurde bestätigt, dass Theobromin in freier und gebundener Form im Kakao vorkommt. Ob diese Bindung glykosidischer oder anderer Natur ist, sei dahingestellt. Wichtig ist, dass sie schon durch MgO-Zusatz aufgehoben wird.

Weitere Vorprüfungen mit wässrigen Theobrominlösungen wurden in der Weise ausgeführt, dass einmal ein bestimmtes Quantum der Lösung mit Sand zur Trockne eingedampft und 8 Stunden mit Chloroform extrahiert, ein anderes Mal die gleiche Menge der Lösung direkt 8 Stunden perforiert wurde.

Die Ergebnisse waren folgende:

Extrahiert:	3,32 ‰ Theobromin
Perforiert:	3,47 ‰ Theobromin

Durch Perforation wurde also ein ausgesprochen besseres Resultat erzielt.

Nach Abschluss dieser Vorarbeiten ist dann folgender Arbeitsgang aufgestellt worden:

5 g entfettete, wasserfreie Substanz, respektive eine diesen entsprechende Menge ursprünglicher Substanz (Kakao oder Schokolade) werden mit 2,5 g MgO vermischt, in einem 300 cm³ Stehkolben mit 200 cm³ Wasser übergossen und gewogen. Man erhitzt alsdann vorsichtig zum Sieden und erhält 5 Minuten im Kochen. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebracht, tüchtig durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 40 cm³ des Filtrates = 1 g Substanz werden dann in unserem Perforator, wie er in unserer Studie: «Zur Untersuchung und Beurtei-

lung des Tees¹⁵⁾» ausführlich beschrieben ist, perforiert. Man geht hierzu folgendermassen vor: Ein Kölbchen von ca. 140 cm³ Inhalt wird mit ca. 30 cm³ Chloroform beschickt und sodann mit der Apparatur verbunden; die gleiche Menge Chloroform wird auch in den Perforator abgemessen. Darüber schichtet man 40 cm³ des Filtrates, setzt den Kühler ein und erhitzt das Kölbchen, worauf die Perforation in Gang kommt. Es ist für eine kräftige Perforation zu sorgen, d. h. das vom Kühler abtropfende Chloroform muss fliessend auf die Flüssigkeit fallen. Nach 8 Stunden ist die Perforation beendet. Das Kölbchen wird vom Perforator abgenommen, das Chloroform weitgehend abdestilliert und die letzten Spuren Chloroform auf dem Wasserbade vertrieben, worauf getrocknet werden kann. Das so erhaltene Rohtheobromin, welches auch noch etwas Koffein enthält, ist meistens mehr oder weniger weiss und kann ohne weiteres zur Wägung gebracht werden. Durch Multiplikation mit 100 erhält man den Theobromingehalt in % *der fett- und wasserfreien Masse*. Kennt man den Fett- und Wassergehalt des Ausgangsmaterials, so kann der Theobromingehalt auf die ursprüngliche Substanz umgerechnet werden. Selbstverständlich kann man für diese Bestimmung ebenso gut direkt von der ursprünglichen Substanz ausgehen. Wegen der meistens hohen Fettgehalte der Kakaoyerzeugnisse empfiehlt es sich dann aber mehr Substanz in Arbeit zu nehmen und zwar soviel, als 5 g fett- und wasserfreier Substanz entspricht. Das Theobromin des Kakaos ist von geringen Mengen Koffein begleitet, welche zwischen 0,05—0,36 % schwanken und im Mittel 0,17 % ausmachen. Diese Menge ist so gering, dass sie vernachlässigt werden kann; wir bezeichnen den Extraktionsbefund somit als Rohtheobromin. Zu bemerken ist noch, dass nach Fincke¹⁶⁾ bei der Röstung kein Verlust des Theobromingehaltes stattfindet. Eher könnte man mit einem geringen Koffeinverlust rechnen.

Die Theobrominbestimmung haben wir somit unserer Koffeinbestimmungsmethode, wie sie beim Tee (a. a. O.) beschrieben worden ist, angepasst. Sie ist einfach und bequem durchzuführen und liefert Resultate, die mit denjenigen des Schrifttums gut übereinstimmen. In seinem mehrfach zitierten Werke führt Fincke¹⁷⁾ für fettfreie Kakaotrockenmasse im Mittel einen Gehalt von 3,49 % oder rund 3,5 % Theobromin an. Unter Zugrundelegung dieses Mittelwertes kann dann auf Grund der Theobrominbestimmung der Gehalt an fettfreier Kakaotrockenmasse in irgend einem Erzeugnis ziemlich genau ermittelt werden.

In nachstehender Tabelle sind die Theobrominbefunde einiger Kakaos und Schokoladen zusammengestellt, wie sie von uns auf Grund der beschriebenen Methode erhalten worden sind.

Rohtheobromingehalte von Kakao und Schokoladen

(in der fettfreien Kakaotrockenmasse)

1. aufgeschlossener Kakao	3,48 ‰
2. aufgeschlossener Kakao	3,14 ‰
3. nicht aufgeschlossener Kakao	3,38 ‰
4. Kakaomasse Nr. 1	3,60 ‰
5. Kakaomasse Nr. 2	3,67 ‰
6. Bittra-Schokolade	1,20 ‰
7. Cremant-Schokolade	1,35 ‰
8. Cremant-Schokolade	1,11 ‰
9. Block-Schokolade	1,27 ‰

Die von uns gefundenen Werte ergeben bei Kakao im Mittel 3,50 ‰, was den Angaben Finckes genau entspricht. Bei diversen Schokoladen wurden Werte von 1,11 bis 1,35 ‰ Theobromin gefunden. Aus diesen Zahlen würde man auf einen Gehalt von $\frac{1}{3}$ fettfreier Kakaotrockenmasse bei entsprechenden Erzeugnissen schliessen dürfen.

Zusammenfassung

1. Es wird auf die Wichtigkeit der Theobrominbestimmung in Kakao und Schokolade hingewiesen. Die bisherigen Methoden werden kritisch besprochen, wobei ihre Umständlichkeit und Unzuverlässigkeit hervorgehoben werden.

2. Ein neuer, einfacher Arbeitsgang wird aufgestellt und vorgeschlagen, die Resultate auf fettfreie Trockenmasse zu beziehen.

3. In diversen Kakao- und Schokoladenproben wurde der Theobromingehalt nach dem neuen Verfahren betimmt. Es wurden bei fettfreier Kakaotrockenmasse ein mittlerer Theobromingehalt von 3,5 ‰ gefunden, der mit den Angaben des Schrifttums vollkommen übereinstimmt.

4. Es konnte auch bestätigt werden, dass das Theobromin im Kakao zum Teil in freier, zum Teil in gebundener Form vorkommt.

Résumé

1^o L'importance du dosage de la théobromine dans le cacao et le chocolat est mise en évidence. Les méthodes connues sont soumises à un examen critique, dont il ressort qu'elles sont en général compliquées et donnent des résultats peu sûrs.

2^o Un nouveau procédé plus simple est élaboré et l'on propose de calculer les résultats sur la substance sèche dégraissée.

3⁰ La teneur en théobromine de plusieurs échantillons de cacao et de chocolat a été déterminée d'après ce nouveau procédé. On a trouvé en moyenne 3,5 % de théobromine rapportée à la pâte de cacao sèche et dégraissée, ce qui correspond aux données de la littérature.

4⁰ On a vérifié, en outre, que la théobromine se trouve dans le cacao en partie à l'état libre et en partie combinée.

Literatur

- 1) Pharmacopoea Helvetica, Editio Quinta 1933, S. 924.
- 2) H. Fincke: Handbuch der Kakaoerzeugnisse, Berlin, Verlag Springer, 1936, S. 314.
- 3) H. R. Jensen: The Chemistry Flavouring and Manufacture of Chocolate Confectionery and Cacao, London 1931, S. 38.
- 4) P. Zipperer: Die Schokoladenfabrikation, 4. Auflage, Verlag M. Kraye, Berlin W, S. 60.
- 5) J. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, 3. Bd. 3. Teil, 1918, S. 936.
- 6) Handbuch der Lebensmittel-Chemie, Bd. 6, Verlag Springer, Berlin 1934.
- 7) Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie, 36—1898, 301.
- 8) Forschungsber. 1894. 1, 292, 1896. 3, 275 sowie Röttgers: Lehrbuch der Nahrungsmittel-Chemie, Leipzig 1926, II. Bd. S. 1804.
- 9) Apoth.-Z. 1903, 18, 593.
- 10) Apoth.-Z. 1903, 18, 683.
- 11) Anal. 1921, 32—1922, 153 zitiert nach Jensen, siehe Fussnote 3.
- 12) Fincke: ZUL 56—1928, 333.
- 13) Fincke: ZUL 56—1928, 334.
- 14) Hager: Handbuch der pharmazeutischen Praxis, I. Bd. S. 720.
- 15) Diese Mitt. 30—1939, 262.
- 16) Vgl. Fussnote 2, S. 316.
- 17) Vgl. Fussnote 2, S. 315.