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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 41 (1950)

Heft: 1-2

Artikel: Zur Theobrominbestimmung im Kakao und über seinen Gehalt an Theobromin, Koffein und Mineralstoffen

Autor: Hadorn, H. / Jungkunz, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983740

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: 15.07.2025

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

[8]) *F. Härtel* und *F. Jaeger*, Z.U.L. **44**, 291 (1922).
[9]) *E. Beythien* und *P. Pannwitz*, Z.U.L. **46**, 230 (1923).
[10]) *H. Fincke*, Handbuch der Kakaoerzeugnisse, Verlag J. Springer, Berlin, S. 482 (1936).
[11]) *E. Schweizer* und *J. Grossfeld*, Z.U.L. **59**, 494 (1930).
[12]) *S. Schmidt-Nielsen* und *A. Astad*, Z.U.L. **74**, 232 (1937).
[13]) *R. Viollier*, Jahresbericht des Kant. Laboratoriums Basel-Stadt (1937).
[14]) *J. Kuhlmann* und *J. Grossfeld*, Z.U.L. **50**, 336 (1925).
[15]) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **40**, 416 (1949).
[16]) *J. Grossfeld*, Kazett 1927, S. 476, zitiert nach *Fincke:* Die Kakaobutter und ihre Verfälschungen.
[17]) *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **14**, 335 (1923).

Zur Theobrominbestimmung im Kakao und über seinen Gehalt an Theobromin, Koffein und Mineralstoffen

von *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*
(Laboratorium VSK, Basel)

Wir haben uns vor einiger Zeit mit der Untersuchung diätetischer Nährmittel [1]) beschäftigt, wobei wir zur Berechnung der fettfreien Kakaomasse den mittleren Theobromingehalt derselben benötigten. Um die Genauigkeit dieser Berechnungsart abschätzen zu können, muss man auch die natürlichen Schwankungen des Theobromingehaltes kennen. In der Literatur findet man darüber nur wenige und zum Teil stark voneinander abweichende Angaben (0,8—4 %). Im Handbuch der Lebensmittelchemie [2]) sind nur die ziemlich weit zurückliegenden Untersuchungen von *Beckhurts* und *Heidenreich* berücksichtigt worden. Da der Fettgehalt, welcher bei verschiedenen Kakaosorten ziemlich stark variieren kann, gewöhnlich nicht angegeben wird, lassen sich die Werte nicht miteinander vergleichen. Gewisse Unterschiede in den Angaben verschiedener Autoren dürften zum Teil auch auf ältere, mangelhafte Untersuchungsmethoden zurückzuführen sein.

In der vorliegenden Arbeit soll darum zunächst die vor einiger Zeit veröffentlichte Theobrominbestimmungsmethode von *Pritzker* und *Jungkunz* [3]) überprüft und mit der Methode von *Fincke* [4]) verglichen werden. Weiter erfolgt die Untersuchung von einigen unbehandelten und solubilisierten Kakaosorten des Handels, sowie von ungerösteten und gerösteten Bohnen verschiedener Herkunft, um das gewünschte Zahlenmaterial zu erhalten. Ausserdem wird gleichzeitig der Koffeingehalt der verschiedenen Kakaosorten bestimmt.

Die Bestimmung der Mineralstoffe, namentlich des CaO- und P_2O_5-Gehaltes im Kakao erfolgte aus folgendem Grunde:

Diätetischen Nährmitteln werden gelegentlich auch Salze, beispielsweise Calciumphosphat zugesetzt. Zur Berechnung des natürlichen Mineralstoffgehaltes der Präparate aus ihrer Zusammensetzung mussten wir über die Mittelwerte der verschiedenen Aschenbestandteile orientiert sein.

Überprüfung zweier Theobrominbestimmungsmethoden

Zur Theobrominbestimmung sind mehrere Methoden vorgeschlagen worden. Da uns die Methode von *Fincke* und diejenige von *Pritzker* und *Jungkunz* am geeignetsten erschienen, sollten sie einer näheren Überprüfung unterzogen werden. Nach *Fincke* wird die mit Petroläther entfettete Kakaomasse mit MgO und Wasser behandelt, dann getrocknet und mit Chloroform extrahiert. Um quantitative Werte zu erhalten, muss diese Behandlung wiederholt und anschliessend nochmals 6—8 Stunden extrahiert werden.

Bei der Methode *Pritzker* und *Jungkunz* wird unter Zusatz von MgO eine wässerige Extraktlösung bereitet und daraus das Theobromin durch Perforation mit Chloroform isoliert. Als Material benutzten wir einen solubilisierten Kakao des Handels, welcher nach beiden Methoden analysiert wurde.

Die Arbeitsvorschriften lauten folgendermassen:

Methode Fincke [4])

3 g des mit Petroläther entfetteten Kakaopulvers werden mit 0,5 g MgO, sowie mit Sand oder grobem Bimssteinpulver gemischt, mit Wasser befeuchtet und dann scharf getrocknet. Die körnige Masse wird in eine unten siebartig durchlöcherte und mit Wattefilter versehene Glashülse gefüllt und so in einem Extraktionsapparat 6 Stunden mit Cholorform ausgezogen. Der durch Erwärmen vom Chloroform befreite Glashülseninhalt wird mit Wasser befeuchtet, getrocknet, zerrieben und nochmals 6—8 Stunden mit Chloroform ausgezogen. Der Abdampfrückstand des Chloroforms enthält etwas Fett, das mit wenig Petroläther leicht entfernt werden kann. Den Rückstand löst man in verdünntem Ammoniak, filtriert und trocknet das Filtrat in einer Platinschale ein. Durch Wägen der Schale vor und nach dem Veraschen erhält man die gereinigten Purinbasen.

Methode Pritzker und Jungkunz [3])

5 g fettfreie Kakaomasse werden unter Zusatz von 2,5 g MgO mit 200 cm^3 Wasser während mindestens 5 Minuten gekocht. Man kühlt ab, ersetzt das verdampfte Wasser und filtriert. Aus 40 cm^3 des Filtrates (entspr. 1 g Einwaage) wird das Roh-Theobromin durch 8 stündiges Perforieren mit Chloroform isoliert.

Wir fanden nachstehende Roh-Theobromingehalte, berechnet auf fettfreie Trockensubstanz:

	1. Bestimmung	2. Bestimmung
Methode *Fincke*	3,04 %	3,32 %
Methode *Pritzker* und *Jungkunz*	3,62 %	3,56 %

Besprechung der Ergebnisse nach Methode *Fincke*

Nach dieser Methode erhielten wir zu niedrige Werte. Das Theobromin wird aus der aufgeschlossenen und wieder getrockneten Masse nur sehr langsam und nicht quantitativ extrahiert, wie nachstehende Resultate zeigen:

1. 3 g fettfreie Masse aufgeschlossen und 5 Stunden extrahiert	=	2,74 % Roh-Theobromin
2. Rückstand nochmals befeuchtet, getrocknet, weitere 6 Stunden extrahiert	=	0,55 % Roh-Theobromin
3. Nach weiteren 6 Stunden	=	0,03 % Roh-Theobromin
Zusammen	=	3,32 % Roh-Theobromin

Die Extraktion schien somit nach 17 Stunden beendet zu sein, da in der letzten Fraktion nur noch Spuren Theobromin erhalten wurden.

Zur Kontrolle wurde nun der extrahierte Rückstand aus der Hülse herausgenommen und nach Methode *Pritzker* und *Jungkunz* auf einen eventuellen Theobromingehalt untersucht.

Der Rückstand (entspr. 3,0 g fettfreie Kakaomasse) wurde mit 1 g MgO und 150 cm³ Wasser 5 Minuten gekocht, abgekühlt, das verdampfte Wasser ersetzt und scharf auszentrifugiert. 100 cm³ der überstehenden, nahezu klaren Lösung (entspr. 2 g fettfreie Kakaomasse) wurden während 7 Stunden mit Chloroform perforiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhielten wir 18,6 mg entspr. 0,93 % gelblich verfärbtes Roh-Theobromin, womit bewiesen wird, dass die Extraktion nach *Fincke* nicht quantitative Werte liefert.

Da das Roh-Theobromin, besonders bei der Methode *Fincke*, unter Umständen noch ziemlich stark verunreinigt ist (Fett, Mineralstoffe), wurde der Stickstoff nach *Kjeldahl* bestimmt und daraus das Rein-Theobromin berechnet (1 cm³ 0,1n-HCl = 4,50 mg Theobromin). Dabei fanden wir nachstehende Werte:

Methode Fincke	Roh-Theobromin	Rein-Theobromin ber. aus N-Gehalt
a) direkt extrahiert (Fraktion 1—3) in 17 Stunden	3,32 %	2,69 %
b) im extrahierten Rückstand nach *Pritzker* und *Jungkunz*	0,93 %	0,77 %
Total	4,25 %	**3,46** %
Methode Pritzker und Jungkunz	3,56 %	**3,47** %

Nachdem auch das im Extraktionsrückstand verbliebene Theobromin erfasst wird, ergibt sich fast genau der gleiche Rein-Theobromingehalt wie nach Methode *Pritzker* und *Jungkunz*.

Besprechung der Ergebnisse nach Methode *Pritzker* und *Jungkunz*

Die Methode *Pritzker* und *Jungkunz* wurde durch die nachstehenden Versuche überprüft. Um die anschliessende Koffeinbestimmung genauer zu gestalten, sollte zunächst versucht werden, etwas grössere Mengen Roh-Theobromin zur Wägung zu bringen. Eine Erhöhung der Einwaage an fettfreier Kakaomasse bei gleichbleibender Wassermenge ist nicht ohne weiteres zulässig, da Theobromin in Wasser nur wenig löslich ist.

1 Teil Theobromin löst sich nach

Ph. H. V [5])	in 1600 Teilen kaltem Wasser	(in 40 cm³ Lösung	= 25,0 mg)
Jensen [6])	in 1800 Teilen Wasser bei 15°	(in 40 cm³ Lösung	= 22,2 mg)
	in 150 Teilen Wasser bei 100°	(in 40 cm³ Lösung	= 267 mg)

Wir fanden in 40 cm³ einer gesättigten Lösung von Theobromin in dest. Wasser bei 20° = 24,7 mg Theobromin, womit obige Angaben bestätigt werden.

In 40 cm³ Wasser, welches den Versuchsbedingungen entsprechend mit MgO gesättigt *) ist, lösen sich bei 20° = 59,3 mg Theorbomin. Durch einen Zusatz von MgO wird demnach das Lösungsvermögen des Wassers für Theobromin erhöht. 40 cm³ Filtrat entsprechen nach der Originalvorschrift einer Einwaage von 1,0 g fettfreier Kakaomasse, welche bis zu 40 mg Theobromin enthalten kann. Die Einwaage darf somit nicht erhöht werden, weil sonst die Gefahr besteht, dass nicht die gesamte Theobrominmenge in Lösung geht.

Um eine grössere Auswaage an Roh-Theobromin zu erhalten, haben wir daher später 80 cm³ Filtrat (entspr. 2 g fettfreie Kakaomasse) perforiert. Zwecks Abklärung der Zeitspanne, nach welcher die Perforation in diesem Fall beendet sei, wurden 2 Modellversuche, einmal mit 40 cm³, das andere Mal mit 80 cm³

Tabelle 1

	Versuch I	Versuch II
Wassermenge (mit MgO gesättigt)	40 cm³	80 cm³
Theobromin	34,0 mg	100,0 mg
Es wurden gefunden:		
nach 2 Stunden	33,5 mg	86,7 mg
nach weiteren 2 Stunden	0,9 mg	10,1 mg
nach weiteren 2 Stunden	0 mg	4,7 mg
total nach 6 Stunden	34,4 mg	101,5 mg

*) 250 mg Theobromin + 0,5 g MgO + 50 cm³ Wasser wurden während 5 Minuten gekocht, abgekühlt, über Nacht bei 20° stehen gelassen, dann filtriert, und in 40 cm³ des Filtrates wurde das Theobromin durch Perforation bestimmt.

Lösung durchgeführt. Aus den Zahlen der Tabelle 1 geht hervor, dass selbst bei Verwendung von 80 cm³ Lösung die in der Originalvorschrift angegebene Zeit (8 Stunden) sicher genügt.

Das nach *Pritzker* und *Jungkunz* aus Kakao durch Perforation gewonnene Roh-Theobromin ist rein weiss bis schwach gelblich verfärbt. Es besteht zur Hauptsache aus Theobromin mit etwas Koffein. Andere Verunreinigungen sind nicht in nennenswerter Menge vorhanden. Aus der Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* ergeben sich 95—98 % Rein-Theobromin, wie nachstehende Zahlen zeigen:

Fettfreie Kakaomasse	Roh-Theobromin	Theobromin ber. aus N-Bestg.	Reinheit des gefundenen Roh-Theobromins
A	2,83 %	2,71 %	95,8 %
B	3,56 %	3,47 %	97,5 %

Eine *Kjeldahl*bestimmung wird sich in den meisten Fällen erübrigen, da die Roh-Theobrominwerte in der Regel genügend genau sind.

Nach den vorstehenden Ergebnissen liefert die Methode *Pritzker* und *Jungkunz* gut reproduzierbare, zuverlässige Resultate, während nach der Methode *Fincke* das Theobromin nur sehr langsam und nicht immer quantitativ extrahiert wird.

Koffeinbestimmung

Zur Bestimmung des Koffeins in dem durch Perforation erhaltenen Roh-Theobromin haben wir eine von *Wadsworth* [7]) vorgeschlagene Methode in etwas modifizierter Form angewendet. Sie beruht auf dem Umstand, dass Koffein in Äther ziemlich gut, Theobromin dagegen sehr schwer löslich ist.

Die Methodik wird am Schluss dieser Arbeit angegeben.

Durch die in der Tabelle 2 aufgeführten Modellversuche wird die Brauchbarkeit dieser Methode bestätigt. Theobromin ist in der verwendeten Äther-Chloroformmischung minim löslich, weshalb von der gefundenen Koffeinmenge rund 1 mg abzuziehen ist.

Tabelle 2

Modellversuche zur Trennung von Koffein und Theobromin

Versuch	Mischung		Koffein gefunden	Fehler
	Theobromin	Koffein		
	mg	mg	mg	mg
1	25,0	15,0	16,5	+ 1,5
2	41,1	10,4	11,8	+ 1,4
3	51,5	5,7	6,1	+ 0,4
4	32,6	0	1,3	+ 1,3

Zusammensetzung verschiedener Kakaosorten

Verschiedene Kakaosorten des Handels wurden nach der am Schluss dieser Arbeit angegebenen Methodik untersucht. Die gefundenen Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt und geben Anlass zu folgenden Bemerkungen:

Der *Schalengehalt* der ungerösteten Bohnen schwankt zwischen 11,7 und 15,5 %, was normal ist. *Wasser-* und *Fettgehalt* der rohen und gerösteten Bohnen, sowie der 5 verschiedenen Kakaopulver des Handels liegen innerhalb der normalen Grenzen. Etwas aus dem Rahmen fällt nur die Sorte Bahia, deren Fettgehalt bloss 43,8 % beträgt.

Der *Roh-Theobromingehalt* (Theobromin+Koffein), berechnet auf fettfreie Trockenmasse, schwankt zwischen 2,95 und 3,85 % (Mittel = 3,35 %). Nach den vom Handbuch der Lebensmittelchemie als zuverlässig angegebenen Werten (*Weigmann, Beckhurts* und *Heidenreich*) schwankt der Roh-Theobromingehalt der Kakaobohnen zwischen 0,88 und 2,34 und beträgt im Mittel 1,50 %. Die Werte sind für unsere Zwecke nicht brauchbar, weil Fett- und Wassergehalt nicht mit angegeben sind.

Wadsworth [7]) fand bei 30 Proben Kakaobohnen Werte von 2,22 bis 3,82 %, berechnet auf fettfreie Trockenmasse. In 23 Proben Kakaopulver des Handels erhielt er, in gleicher Weise berechnet, 2,39—3,55 %, im Mittel 3,15 % Theobromin. *Fincke* (loc. cit.) hat etwas höhere Werte gefunden, die durchschnittlich bei 3,4 % liegen (bezogen auf fettfreie Trockenmasse). Natürliche Schwankungen des Theobromingehaltes sind auf verschiedene Faktoren, wie Reifegrad, Fermentation und Sorte zurückzuführen. Nach *Fincke* [4]) steigt der Theobromingehalt der Kakaobohne mit zunehmender Reife an. *Wadsworth* und *Knapp* [8]) haben gezeigt, dass der Theobromingehalt bei der Fermentation der Kakaobohnen abnimmt.

Die eigenen Untersuchungen ergaben keine sehr grossen Schwankungen im Roh-Theobromingehalt der verschiedenen Kakaosorten. Aus den uns zugänglichen Publikationen war nicht immer mit Sicherheit feststellbar, was unter «Theobromin» zu verstehen ist. *Fincke* bezeichnet bei seiner Methode als Rein-Theobromin die Summe der Purinbasen (Theobromin+Koffein). Andere Autoren scheinen Theobromin minus Koffein als Rein-Theobromin zu bezeichnen. Auf diese Weise könnten schon beträchtliche Unterschiede auftreten.

In einem Durchschnittsmuster von Kakaoschalen verschiedener ungerösteter Bohnen des Handels haben wir 1,71 % Theobromin in der lufttrockenen, nicht entfetteten Masse gefunden.

Koffein

Die genaue Bestimmung des Koffeins in Kakao ist nur von untergeordneter Bedeutung. Gewöhnlich begnügt man sich mit dem Roh-Theobromingehalt, bzw. mit der Summe der Purinbasen. Die Koffeinbestimmung kann aber bei der

Tabelle 3 *Zusammensetzung verschiedener Kakaoarten*

	Schalenanteil	Wasser	Fett	Wasser- und fettfreie Kakaomasse	In der wasser- und fettfreien Kakaomasse					In % der Asche	
					Roh-Theobromin	Koffein	Asche	CaO	P_2O_5	CaO	P_2O_5
	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
Bohnen, fermentiert, ungeröstet											
1. Accra (Westafrika)	11,7	4,0	48,6	47,4	3,55	0,40	5,57	0,19	1,94	3,4	34,8
2. Côte d'Ivoire (Westafrika)	13,2	4,0	50,8	45,2	2,95	0,32	5,42	0,24	1,76	4,4	32,5
3. Nigeria (Westafrika)	13,0	4,6	50,0	45,4	3,16	0,39	6,03	0,29	1,92	4,8	31,8
4. Venezuela (Mittelamerika)	14,2	4,0	48,8	47,2	3,52	0,89	6,55	0,34	2,12	5,2	32,4
5. Arriba (Südamerika)	15,4	4,0	49,5	46,5	3,21	0,42	7,27	0,22	2,40	3,0	33,0
6. Bahia (Brasilien)	15,5	3,0	43,8	53,2	3,01	0,49	4,44	0,18	1,54	4,1	34,7
7. Trinité (Westindien)	15,1	3,6	50,0	46,4	3,06	0,64	6,15	0,32	2,01	5,2	32,7
Bohnen, geröstet											
8. Accra (aus Muster Nr. 1)	—	Spur	50,9	49,1	3,43	0,39	—	—	—	—	—
9. Bahia (aus Muster Nr. 6)	—	Spur	42,1	57,9	3,19	0,51	—	—	—	—	—
Kakaopulver des Handels											
10. Kakaopulver A, unbehandelt	—	4,4	22,2	73,4	3,46	0,35	6,48	—	2,00	—	30,9
11. Kakaopulver B, unbehandelt	—	5,0	21,6	73,4	3,62	0,42	5,74	0,23	1,94	4,0	33,8
12. Kakaopulver C, unbehandelt	—	7,6	15,5	76,9	3,52	0,50	5,50	0,24	1,81	4,4	32,9
13. Kakaopulver solubilisiert	—	5,0	23,2	71,8	3,38	0,30	12,12	0,28	1,98	—	—
14. Kakaopulver solubilisiert	—	3,0	24,2	72,8	3,85	0,64	10,68	0,30	1,88	—	—
Minimum	11,7	3,0	15,5	46,4	2,95	0,30	4,44	0,18	1,54	3,0	30,9
Maximum	15,5	7,6	50,8	76,9	3,85	0,89	7,27*)	0,34	2,40	5,2	34,8
Mittel	14,0	4,4	38,7	57,6	3,35	0,48	5,92*)	0,26	1,94	4,3	33,0
Kakaoschalen	—	—	—	—	1,71	0,31	—	—	—	—	—

*) ohne die solubilisierten Muster Nr. 13 und 14

Untersuchung von Kaffe- oder Mocca-Schokoladen von Bedeutung werden, weil dadurch die annähernde Berechnung des Kaffeezusatzes ermöglicht wird, sofern nicht koffeinfreier Kaffee verwendet wurde.

Die Koffeingehalte der von uns untersuchten Kakaomuster schwanken zwischen 0,30 und 0,89 %, ber. auf fettfreie Trockensubstanz (Mittel 0,48 %). Die Literaturangaben über das Vorkommen von Koffein im Kakao sind spärlich. Nach *Fincke* [9]) beträgt der Koffeingehalt im Kakaokern 0,05—0,36 %, im Mittel 0,17 %, auf fettfreie Trockensubstanz berechnet durchschnittlich 0,4 %. Nach *Knapp* (loc. cit.) beträgt der Koffeingehalt der frischen Kotyledonen ungefähr 0,4 %; während der Fermentation wird er auf ungefähr 0,1 % reduziert.

Mineralstoffe

Der Aschengehalt der verschiedenen Kakaosorten schwankt innerhalb weiter Grenzen. *Fincke* gibt in seinem Handbuch (S. 283) den Aschengehalt von Kakaobohnenproben bekannt, wobei er in den luftgetrockneten Kernen zwischen 2,12 und 3,99 % Asche feststellt. Auf fettfreie Trockensubstanz umgerechnet variieren die Mittelwerte der einzelnen Sorten zwischen 5,85 % (Accra) und 7,94 % (Venezuela). Der Gesamtdurchschnitt liegt bei *6,23 %*. Mit Ausnahme der beiden solubilisierten Proben liegen die von uns gefundenen Werte innerhalb dieser Grenzen. Bei sogenannten solubilisierten Kakaosorten des Handels ist der Aschengehalt bedeutend höher, weil bei der Solubilisierung beträchtliche Mengen Alkalikarbonat hinzukommen.

Der Gehalt an CaO in der fettfreien Trockenmasse schwankt zwischen 0,18 und 0,34 %, im Mittel 0,26 %. Bezogen auf Gesamtasche macht der CaO-Gehalt bei unbehandeltem Kakao 3,0—5,2 % aus. Unsere Werte stimmen mit den Angaben der Literatur gut überein (*Fincke,* S. 10, 2,92—5,25 %). Die Umrechnung auf fettfreie Trockenmasse ist nicht möglich, weil Fett- und Wassergehalt nicht angegeben sind. Die P_2O_5-Gehalte, bezogen auf fettfreie Trockensubstanz, der von uns untersuchten Kakaos bewegen sich zwischen 1,54 und 2,40 % (Mittel = 1,94 %). Ausgedrückt in Prozenten der Asche schwankt der P_2O_5-Gehalt von 31,8 bis 34,7 %. Auch diese Werte stimmen gut mit den Literaturangaben überein (*Fincke:* 27,7—40,7 %, Mittel 32,0 %).

Methodik

Die Kakaobohnen (roh oder geröstet) werden zunächst entschält und der Schalenanteil bestimmt. Hierauf erfolgt in einer Mandelmühle die Zerkleinerung; dann siebt man durch ein gröberes Sieb (Nr. III). Die groben Partikel zerstösst man im Mörser und treibt sie mit Hilfe eines groben Pinsels ebenfalls durch das Sieb III. Das auf diese Weise pulverisierte Material dient dann zur Wasser- und Fettbestimmung.

Wasserbestimmung

Mit 5 g Material wird das Wasser im verkleinerten Modell des Wasserbestimmungsapparates von *Pritzker* und *Jungkunz* [11]), mittels Perchloräthylen als Übertreibmittel, bestimmt.

Fettbestimmung

Bei Kakaopulver erfolgt die Fettbestimmung nach der Zentrifugenmethode des Lebensmittelbuches mit Petroläther.

Von Kakaobohnen werden 25 g des gemahlenen Materials in eine Extraktionshülse gebracht und während 4 Stunden im Extraktionsapparat nach *Pritzker* und *Jungkunz* [12]) mit Petroläther extrahiert. Der bereits weitgehend entfettete Inhalt der Extraktionshülse wird an der Luft getrocknet, im Mörser weiter fein verrieben und durch Sieb Nr. IV abgesiebt. Die vollständige Entfettung des feinen Pulvers erfolgt nach dem Zentrifugenverfahren mit Petroläther. Sämtliche Petrolätherauszüge werden vereinigt, das Lösungsmittel abdestilliert, das Fett bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Die entfettete Kakaomasse trocknet man im Trockenschrank bei 105° und verwendet die so gewonnene fettfreie Trockensubstanz zu den weiteren Untersuchungen.

Theobrominbestimmung (Methode *Pritzker* und *Jungkunz*)

5 g fettfreie Trockensubstanz werden in einem 400-cm³-Stehkolben mit 2,5 g MgO mit 200 cm³ Wasser versetzt, der Kolben tariert und während 5 Minuten gekocht. Man kühlt ab, ersetzt das verdampfte Wasser und filtriert. Vom Filtrat bringt man 80 cm³ *) in einen Perforator nach *Pritzker* und *Jungkunz* und perforiert während 8 Stunden mit Choloroform. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels trocknet man den Rückstand bei 105° und wägt das Roh-Theobromin.

Koffeinbestimmung

In das Kölbchen mit Roh-Theobromin gibt man 10 cm³ Chloroform und verreibt den Rückstand mit einem Glasstab. Nun fügt man 50 cm³ reinen, wasserfreien Äther zu, mit dem man den Glasstab abspült. Die Mischung wird hierauf während 1/2 Stunde am Rückflusskühler gekocht und gut verkorkt während mindestens 1 Stunde im Eisschrank belassen. Dann filtriert man durch ein *Allihn*'sches Röhrchen, wäscht Kölbchen und Filter mit wenig Äther nach und bringt das Filtrat in ein gewogenes Kölbchen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, das Kölbchen bei 105° getrocknet und gewogen. Der Rückstand besteht aus Koffein mit ca. 1 mg Theobromin. Vom ermittelten Gewicht subtrahiert man daher 1 mg für das in Lösung gegangene Theobromin.

---

*) Neuere Modifikation (80 cm³ entspr. 2,0 g fettreie Kakaomasse).

Mineralstoffe

Zur Aschenbestimmung werden 1—5 g Substanz in einer Platinschale ohne Zusatz verascht. Die Masse verbrennt mühelos, wenn zuerst nur mit einer kleinen Flamme erhitzt wird, wobei die Substanz langsam verglimmt. Die Kohle wird mit Alkohol befeuchtet und mit einem flachgedrückten Glasstab zerdrückt. Nach dem Verbrennen des Alkohols wird kurze Zeit im Muffelofen bei schwacher Rotglut erhitzt. Die Asche erscheint hellgrau durch die Anwesenheit von Fe, Cu und Mn.

Zur Bestimmung des Calciums und der Phosphorsäure wird in gleicher Weise verfahren, wie bei der Untersuchung der diätetischen Nährmittel [1]) angegeben worden ist.

Zusammenfassung

1. Es wurden 2 Methoden zur Theobrominbestimmung in Kakao überprüft und miteinander verglichen.
   Bei der Methode *Fincke* wird das Theobromin nur langsam und nicht in allen Fällen quantitativ aus der Kakaomasse extrahiert.
   Die Perforationsmethode von *Pritzker* und *Jungkunz* ist einfacher und liefert gut reproduzierbare, zuverlässige Werte. Sie verdient den Vorzug vor der Arbeitsweise nach *Fincke*.
   Als Mittelwert für Theobromin (berechnet auf fett- und wasserfreie Kakaomasse) ist 3,35 % anzusehen.
2. Eine Methode zur Koffeinbestimmung in Kakao wird angegeben. Der Koffeingehalt des Kakaos (auf fettfreie Kakaomasse berechnet) beträgt im Mittel 0,48 %.
3. Aus Aschenanalysen ungerösteter und gerösteter Kakaobohnen verschiedener Provenienzen, sowie einiger nicht solubilisierter Kakaosorten des Handels ergeben sich folgende Mittelwerte, berechnet auf fett- und wasserfreie Kakaomasse:

für Asche	5,92 %
für CaO	0,26 %
für P_2O	1,94 %

Résumé

1. On a essayé et comparé entre elles deux méthodes de dosage de la théobromine dans le cacao.
   Par la méthode de *Fincke* la théobromine n'est extraite de la masse de cacao que lentement et pas dans les cas quantitativement. La méthode d'extraction de *Pritzker* et *Jungkunz* est plus simple et livre des valeurs sûres et bien reproductibles. Elle mérite d'être préféré au mode opératoire de *Fincke*.
   Il faut considérer 3,35 % comme valeur moyenne pour la théobromine (rapportée à la masse de cacao dégraissée).
2. Une méthode de dosage de la caféine dans le cacao est décrite. La teneur moyenne du cacao en caféine est de 0,48 % (rapportée à la masse de cacao dégraissée).

3. Dans les analyses des cendres de fèves de cacao non rôties et rôties de provenances diverses, ainsi que de celles de quelques cacaos solubilisés du commerce on a trouvé les valeurs moyennes suivantes, rapportées à la masse de cacao dégraissée:

Cendres	5,92 %
CaO	0,26 %
P_2O	1,94 %

Literatur

1) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **40,** 416 (1949).
2) Handbuch der Lebensmittelchemie VI, Verlag J. Springer, Berlin, S. 180 (1934).
3) *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **34,** 185 (1943).
4) *H. Fincke*, Z.U.L. **56,** 332 (1928); vgl. auch *H. Fincke*, Handbuch der Kakaoerzeugnisse, Verlag J. Springer, Berlin (1936), S. 466, und Z.U.L. **56,** 334 (1928).
5) Pharmacopoea Helvetica V, Verlag Stämpfli & Cie., Bern, 924 (1933).
6) *H. R. Jensen*, The Chemistry Flavouring and Manufacture of Chocolate Confectionery and Cacao, London (1931), S. 38.
7) *R. V. Wadsworth*, Analyst **46,** 32 (1921) und **47,** 153 (1922), zitiert nach *Jensen*.
8) *A. W. Knapp* und *R. V. Wadsworth*, J. Soc. Chem. Ind. London **43,** 124 (1924), zitiert nach *A. W. Knapp:* «Die Fermentation des Kakaos», Internationale Zeitschrift für die Schokolade-Industrie **2,** 208 (1947).
9) *H. Fincke*, Handbuch der Kakaoerzeugnisse, S. 315.
10) *H. Fincke*, Handbuch der Kakaoerzeugnisse, S. 285.
11) *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **20,** 66 (1929). Erhältlich bei Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich.
12) *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **14,** 335 (1923).

Über die Mohlersche Reaktion

Von *L. Rosenthaler* und *L. Capuano*

(Galenisches Institut der Universität Istanbul)

Vor bald 60 Jahren hat *Mohler* [1]) eine Reaktion der Benzoesäure beschrieben, die zu ihrem Nachweis in Lebensmitteln verwendet werden sollte. Die Reaktion beruht darauf, dass man die Nitrierungsprodukte der Benzoesäure in ammoniakalischem Milieu mit gelbem Schwefelammonium versetzt, wodurch ein Farbenumschlag (gelb bis rotbraun) eintritt. Es hat sich dann später, wie vorauszusehen war, gezeigt, dass auch andere aromatische Stoffe (Salizylsäure, Zimtsäure, Luminal) eine analoge Reaktion geben. Zur Kenntnis der Nitrierungsprodukte der Benzoesäure hat *Deshusses* [2]) einen wertvollen Beitrag geliefert. Es wird darauf später zurückzukommen sein. Zunächst sei über die Nitrierungsprodukte der Salizylsäure berichtet.