

und 1 Minute weiter auf 0° gekühlt. Hierauf setzt man die 2—3fache Menge einer etwa 20%igen auf 0° gekühlten Ammoniaklösung zu. Vor dem Umschwenken verschließt man durch Gummistopfen mit eingeklemmtem Filterpapierstreifen. Nach 10 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur bringt man den Kolben in ein kaltes Wasserbad, das man anheizt und 1½ Stunden auf 100° hält. Man kühlt dann 1 Stunde in Eis und filtriert hierauf den gebildeten roten Niederschlag von Nickel-dimethylglyoxim in einen gewogenen Filtertiigel (Porenweite 6,0 μ). Der Rest des Niederschlags wird mit 100 *ccm* auf 0° gekühltem Wasser übergespült. Spuren von Nickeldimethylglyoxim an der Glaswand bleiben unberücksichtigt. Man trocknet 1 Stunde bei 110—120° bis zur Gewichtskonstanz, läßt über Phosphorpentoxyd abkühlen und wägt nach 2 Stunden zurück. Der mittlere Fehler der Methode beträgt — 0,2%.

R. Strohecker.

Untersuchung von Nicotin- und Tabakprodukten. Mit der Bestimmung von kleinen Anteilen Pyridin in Nicotin haben sich N. Strafford und R. T. Parry-Jones¹⁾ befaßt. Die Bestimmung hat Bedeutung für die Untersuchung von Insektenvertilgungsmitteln. Die vorgeschlagene Methode beruht a) auf der Oxydation des Nicotins durch Kaliumpermanganat, b) auf der Abtrennung des nicht veränderten Pyridins durch Dampfdestillation und c) auf der colorimetrischen Bestimmung des Pyridins im Destillat mit Bromcyan und Anilin. Folgende Lösungen sind erforderlich: eine 6%ige KMnO_4 -Lösung, 10%ige Natronlauge, gereinigter Amylalkohol, eine wäßrige Auflösung von frisch destilliertem Anilin, eine Bromcyanlösung in Amylalkohol (s. u.) und eine Standard-Pyridinlösung (1 *g* redestilliertes Pyridin auf 1000 *ccm* Wasser; davon werden 10 *ccm* auf 1000 *ccm* verdünnt): 1 *ccm* = 0,00001 *g* Pyridin. Die Bromcyanlösung wird wie folgt hergestellt: 40 *ccm* gesättigtes Bromwasser werden in der Kälte durch allmähliches Zugeben einer 10%igen Kaliumcyanidlösung entfärbt. Die Mischung wird dann mit 12 *ccm* Amylalkohol geschüttelt und die Alkoholschicht abgetrennt. *Arbeitsweise:* 0,25—0,3 *g* Substanz werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 25 *ccm* Wasser verdünnt. Darauf setzt man 50 *ccm* KMnO_4 -Lösung zu, erhitzt nunmehr im Sandbad zum Sieden und hält 30 Minuten lang die Temperatur etwas unter dem Siedepunkt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge und unterwirft der Wasserdampfdestillation. 400—450 *ccm* werden überdestilliert und auf 500 *ccm* aufgefüllt. Bei einem Pyridingehalt von über 5% füllt man auf 1000 *ccm* auf. Von diesen Lösungen werden entsprechend dem Pyridingehalt 0,5—20 *ccm* der colorimetrischen Untersuchung unterworfen. Die angewendete aliquote Menge wird in einem 100 *ccm*-Scheidetrichter zu 20 *ccm* ergänzt und mit 1 *ccm* Bromcyanlösung geschüttelt. In gleicher Weise behandelt man die Pyridinvergleichslösungen (0,5; 1; 2; 3; 4 und 5 *ccm* der Standardlösung). Hierauf setzt man zu jedem Röhrchen 1 *ccm* gesättigte wäßrige Anilinlösung und 15 *ccm* Amylalkohol zu. Nach 10 Minuten läßt man die wäßrige

¹⁾ Analyst 58, 380 (1933).

Schicht ab und vergleicht die alkoholischen Schichten ohne weiteres in 20 *ccm* Neßler-Röhren. Ist *W* die angewendete Menge der nicotinhaltigen Substanz, *V* das Volumen, zu dem das Destillat verdünnt worden ist, *v* der angewendete aliquote Anteil des Destillates in *ccm*, *N* die Anzahl *ccm* der Standardpyridinlösung, dann berechnet sich der Pyridin-gehalt in der nicotinhaltigen Substanz nach folgender Gleichung:

$$\% \text{ Pyridin} = \frac{N \cdot 0,001 \cdot V}{v \cdot W}$$

Eine mikrotitrimetrische Bestimmung des Nicotins im Tabak empfehlen J. Bodnár und vitéz Ladislaus Nagy¹⁾: Man versetzt 0,5—1,0 *g* Tabakpulver in einem Stöpselcylinder von 50 *ccm* Inhalt mit 0,5, bezw. 1,0 *ccm* 20%iger Natronlauge und mischt mit Hilfe eines kleinen, in einem längeren Metallrohr leicht ein- und ausschlebbaren Glasstäbchen gut durch. Nach Durchmischung läßt man das Stäbchen in den Cylinder fallen. Hierauf wird mit Äther-Petroläther (1:1) durchgeschüttelt. Nach 2 Stunden pipettiert man 10 *ccm* der klaren Äther-Petrolätherschicht in ein 100 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen, aus dem man das Lösungsmittel auf dem Wasserbad bis auf 1—1,5 *ccm* verdunstet, was nach 1—2 Minuten der Fall ist. Man nimmt schnell vom Wasserbad, versetzt mit 10 *ccm* Wasser, 1—2 Tropfen gesättigter alkoholischer Methylrotlösung und titriert mit 0,01 *n*-Salzsäure so lange, bis die grün-gelbe Farbe in Rot übergeht. 1 *ccm* 0,01 *n*-Salzsäure = 1,620 *mg* Nicotin. Die erhaltenen Werte stimmten gut mit dem Verfahren von B. Pfyll und Ottilie Schmitt²⁾ überein.

Mit dem Nachweis kleinster Mengen von Nicotin hat sich A. Wenusch³⁾ befaßt. Er beschreibt fünf Reaktionen auf Nicotin.

I. Chlordinitrobenzolreaktion: 2 *ccm* des Nicotindestillates (s. u.) werden im Reagensglas mit einigen Krystallen Chlordinitrobenzol ($\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$) einige Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit einem Überschuß an 1%iger alkoholischer Kalilauge. Violettfärbung zeigt Nicotin an. Pyridin, die Pyridin homologen, Myosmin und Anabasin geben die gleiche Reaktion. Der positive Ausfall der Reaktion beweist nur die Anwesenheit eines Pyridinkernes.

II. Kaliumplatinjodidprobe: In einer weißen Porzellanschale versetzt man einige Tropfen Destillat (s. u.) mit Kaliumplatinjodidreagens, wobei noch bei einer Verdünnung 1:10000 bei Anwesenheit von Nicotin ein schwarzer Niederschlag entsteht. Auch diese Reaktion ist durch die Anwesenheit des Pyridinkernes bedingt. Zur weiteren Identifizierung des Nicotins verfährt man in folgender Weise. Der restliche Anteil des Destillates wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Äther einige Male ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden darauf mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, bis keine Fällung mehr eintritt. Man filtriert den gelben, aus Nicotinpikrat bestehenden Niederschlag ab, wäscht mit Äther und ermittelt die Menge des Pikrates. Dann krystallisiert man um (auf 0,01 *g* Pikrat 3 *ccm* siedendes Wasser). Man

¹⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. 67, 598 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. 73, 476 (1928). — ³⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. 67, 604 (1934).

bestimmt dann den Schmelzpunkt (bei Nicotinpikrat 218⁰) und gegebenenfalls nach nochmaligem Umkrystallisieren den Mischschmelzpunkt mit Nicotindipikrat. Erhält man keine Depression, so versetzt man einige Kryställchen des Dipikrats mit p-Dimethylamino-benzaldehyd. Nicotindipikrat liefert keine Spur von Violettfärbung. Zu dem restlichen Nicotindipikrat setzt man auf je 0,005 g Pikrat 5 *ccm* Wasser, 1 Tropfen 10%iger Natronlauge und 0,1 g Silberacetat und kocht 15 Minuten am Rückflußkühler. Hierbei wird das Nicotin in Nicotyryrin übergeführt. Im Schütteltrichter macht man den abgekühlten Kolbeninhalt mit 5 *ccm* Natronlauge alkalisch und schüttelt zweimal mit Petroläther aus. Es folgt dann die III. Reaktion auf Nicotyryrin: Einige *ccm* des Petrolätherauszuges werden mit einigen *ccm* einer Lösung von 1 g p-Dimethylamino-benzaldehyd in 250 *ccm* konz. Phosphorsäure geschüttelt. Ist Nicotin vorhanden, so färbt sich die Phosphorsäure sofort oder beim Erwärmen violett. Die Reaktion erfaßt den Pyrrolkern des Nicotyryns. IV. Reaktion auf Nicotyryrin mittels Vanillinsalzsäure. Einige *ccm* Petrolätherlösung werden mit etwas Vanillin in konz. Salzsäure geschüttelt. Bei Anwesenheit von Nicotin tritt Rotfärbung auf. Die Reaktion ist etwas unempfindlicher als die Reaktion III. V. Reaktion mit Chinon: Einige *ccm* Petrolätherauszug werden mit 1 *ccm* Phosphorsäure geschüttelt und dann mit einigen Tropfen frisch bereiteter Lösung von Chinon in Phosphorsäure versetzt. Nicotyryrin liefert Violettfärbung wie auch n-Methylpyrrol, dagegen gibt Pyrrol unter den gleichen Verhältnissen eine blauschwarze Färbung. Die Reaktionen I, III und V sind überaus empfindlich.

Das Destillat, von dem anfänglich (bei I und II) die Rede war, wird wie folgt gewonnen. Das zu untersuchende Material wird beim Vorliegen starker Verdünnungen unter Zusatz von Schwefelsäure eingeengt, festes Material wird zerkleinert. Dann macht man im Schütteltrichter mit kalter, konzentrierter Natronlauge alkalisch und schüttelt wiederholt mit Petroläther aus. Die Petrolätherauszüge werden hierauf mit 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:20) ausgeschüttelt. Ist Nicotin vorhanden, so gibt 1 Tropfen des Schwefelsäureauszuges mit 1 Tropfen Kieselwolframsäurelösung eine Opalescenz oder eine Fällung. Man versetzt nun die 5 *ccm* Schwefelsäureauszug mit 5 *ccm* konz. Kalilauge und destilliert im Ceresinbad (170⁰) ab. Das so erhaltene Destillat, das neben Nicotin Pyridin, Pyridin homologen, Pyrrolidin, N-Methylpyrrolidin, Anabasin, Coniin, Myosmin u. a. enthalten kann, wird mittels der oben beschriebenen fünf Reaktionen auf Nicotin geprüft.

Zur Abkürzung des von G. Bertrand¹⁾ empfohlenen Nicotinbestimmungsverfahrens empfiehlt M. G. Rytikow²⁾ folgende Methode: Etwa 5 g Nicotin oder Nicotinsulfat werden mit Wasser auf 50 *ccm* gebracht und in einem Rundkolben (750—1000 *ccm*) mit 2 g frisch

¹⁾ Compt. rend. 128, 742 (1899); vergl. diese Ztschrft. 42, 527 (1903).

— ²⁾ Chem.-pharm. Ind. (russ.) 1933, S. 140; durch Chem. Zentrbl. 105, 1, 3374 (1934).

gebrannter Magnesia oder 6—10 *ccm* 30%iger Lauge versetzt. Man destilliert dann mit Wasserdampf in eine Vorlage von 10—15 *ccm* Salzsäure (1:4) über, füllt den Inhalt der Vorlage auf 800—1000 *ccm* auf und setzt zu 50 *ccm* 1,5 *ccm* Salzsäure (1:4), 2,5—3,5 *ccm* 12%ige Silicowolframsäurelösung (je 0,01 *g* Nicotin 1 *ccm*). Man rührt bei 80—85°, bis der Niederschlag krystallin geworden ist. Nach 2 Stunden filtriert man, wäscht mit Salzsäure enthaltendem Wasser, bis der Niederschlag frei von Silicowolframsäure ist, und verascht dann. Der Rückstand wird gewogen: Gewicht $\times 0,114$ = Gewicht des Nicotins in 50 *ccm* Destillat.

Mit der Charakterisierung von Nicotin durch die Reaktion von Roussin¹⁾ hat sich J. A. Labat²⁾ befaßt. Die Reaktion von Roussin gelingt am besten, wenn man in einem Reagenrohr 5 *ccm* ätherische Nicotinlösung mit 1 *ccm* ätherischer Jodlösung versetzt und das Glas zustopft. Es tritt dann allmählich eine Trübung auf, die plötzlich oder nach dem Ankratzen in braune Krystalle von Jodnicotin übergeht. Zum Nachweis von Nicotin in einer Zigarette verteilt man die Substanz in 50 *ccm* Wasser. Nach 1—2 Stunden setzt man 10 Tropfen Natronlauge zu, filtriert ab und destilliert von dem Filtrat 10 *ccm* in eine Vorlage, die 1 *ccm* 0,1 *n*-Schwefelsäure enthält. Mit dieser Lösung, bezw. mit einer ätherischen Lösung, die man durch Ausäthern von 10 *ccm* Destillat mit 2—3 *ccm* Äther erhalten hat, stellt man die Reaktion an.

Die Methoden zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Tabak haben I. Vlădescu und I. Zaporojanu³⁾ einer Nachprüfung unterzogen. Für Tabak erwies sich hinsichtlich Genauigkeit, Schnelligkeit und Einfachheit das Verfahren von Foerster als am geeignetsten. Die Methode arbeitet mit 15 *ccm* Phenolschwefelsäure, 3—5 *g* Natriumhyposulfit, 10 *ccm* Schwefelsäure und 1 Tropfen Quecksilber. Die Phenolschwefelsäure wird mit 60 *g* Phenol und 1000 *ccm* Schwefelsäure bereitet.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes im Tabak empfehlen I. Vlădescu und I. Zaporojanu⁴⁾ einmal 2—3stündiges Trocknen im elektrischen Trockenschrank bei 95° und weiterhin die Destillationsmethode mit Toluol oder Benzol. Im Trockenschrank stiegen die Wasserwerte mit Erhitzungsdauer und -höhe zwischen 90 und 100° nur unwesentlich, über 100° stärker. Im Wasserdampftrockenschrank wurden zu niedrige Werte erhalten. Bei 30 Minuten langer Trocknung bei 110° im elektrischen Trockenschrank wurden die gleichen Werte gefunden wie bei der zuerst angegebenen Erhitzung.

In einer Arbeit über Untersuchung von Tabakfabrikaten haben sich C. Pyriki und H. Dittmar⁵⁾ mit dem Nicotingehalt, dem Gesamtreduktionsvermögen der löslichen Kohlenhydrate, den Polyphenolen und dem errechneten Polyphenolkoeffizient befaßt. Deutsche

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **42**, 232 (1903). — ²⁾ Bull. de la soc. de chim. biol. **15**, 1339 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 861 (1934). — ³⁾ Bul. cultivărei fermentărei Tutunului **22**, 376 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 862 (1934). — ⁴⁾ Bul. cultivărei fermentărei Tutunului **24**, 67 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1627 (1935). — ⁵⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 297 (1935).

Zigaretten enthielten auf (3 Stunden) bei 50° getrockneten Tabak berechnet 1,00—1,40% Nicotin. Nicotinarne Zigaretten enthielten 0,83—0,88%, entnicotinierte 0,44% Nicotin. Bei den englischen Zigaretten schwankten die Werte zwischen 1,94 und 2,26%, bei amerikanischen Zigaretten

Bestandteile	Zigarettentabake		
	Deutsche %	Englische %	Amerikanische %
Gesamtreduktion	6,86—11,86	18,87	11,05
Monosaccharide	3,55— 7,39	12,87	7,26
Disaccharide	0,04— 0,68	1,27	2,14
Gesamtzucker	3,93— 7,93	14,14	9,40
Polyphenole	3,00— 5,00	6,00	3,79
Polyphenol-Koeffizient	35,1 — 51,6	32,6	34,3

zwischen 1,86 und 2,43%. Deutsche Zigaretten enthalten meistens nur Orienttabake. Bei Zigarren und Pfeifentabaken bewegen sich die Nicotinschwankungen zwischen 1,22 und 1,90%, bzw. 0,72 und 2,67%.

Bestandteile	Pfeifen- tabake %	Nicotinarne Zigarren und Pfeifentabake wiesen Werte von 0,72 bis 1,56%, bzw. 0,36 bis 1,24% auf. Bei Virginiazigarren wurden Schwank- ungen von 2,55 bis 4,06% beob- achtet. Was das Gesamtreduktions- vermögen der löslichen Kohlen- hydrate, die Polyphenole und die Polyphenolkoeffizienten angeht, so ergeben sich die Werte aus obenstehender Tabelle.
Gesamtreduktion	0,38—18,53	
Monosaccharide	0,09—12,95	
Disaccharide	0 —11,62	
Gesamtzucker	0,09—21,20	
Polyphenole	0,29— 5,58	
Polyphenol-Koeffizient	30,1 —76,2	

Im übrigen setzen die Verfasser die einzelnen Gehalte in Beziehung zu den Preisen. Eine ähnliche Zusammenstellung geben die Verfasser von den Pfeifentabaken.

R. Strohecker.

Druckfehlerberichtigung.

In Heft 3 dieses Bandes muß es auf S. 114, Zeile 7 von oben heißen „[CH₃—O.C₆H₄]₂C.S.HgCl]Cl“ statt „[CH₃—O.C₆H₄]₂C.S.HgCl“; ferner Zeile 9 von oben „(CH₃—O.C₆H₄)₂CCl₂ (=V)“ statt „(V) (CH₃.O.C₆H₄)₂CCl₂“.