

Die Zusammensetzung des mit Äther extrahierten und trocknen Fichtenholzes ist:

Lignin .....	30.1 %	entspr.	49.9 Gew. Xylose	
Xylan .....	7.7 %	entspr.	8.8 Gew. Xylose	
			58.7	= 46.4 %
Hexosen .....	61.0		67.6	= 53.6 %
Acetyl .....	1.2			100.0 %
	100.0		126.3	
			46.4/150 = 0.31.	53.6/180 = 0.30.

Das Mol-Verhältnis zwischen Pentose und Hexose ist 0.31:0.30. Es scheint daraus hervorzugehen, daß der aus Kohlensäure und Wasser primär gebildete Formaldehyd primär zu gleichen Molekülen Xylose und Hexose verdichtet wird.

### 131. Lennart Smith und Bertil Sjöberg: Die Thio-derivate des Glycerins, I. Mitteil.: Darstellung des $\alpha$ -Monothio-glycerins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Lund.]  
(Eingegangen am 20. Februar 1936.)

Durch Umsetzung von Glycerin-mono-, -di- und -trichlorhydrin mit Kaliumhydrosulfid erhielt G. Carius<sup>1)</sup> ölartige Substanzen, die nach seiner Meinung die Mono-, Di- und Trisulfhydroxyde des Glycerins darstellten. Indessen kann dies nicht der Fall sein. Die Umsetzung zwischen Chlorhydrinen und Alkalihydrosulfid nimmt wohl nicht den von Carius vermuteten Verlauf, denn es können Zwischenprodukte verschiedener Art entstehen, z. B. Glycide bzw. Halogen-glycide, und auch Möglichkeiten zur Bildung von Sulfiden, Disulfiden usw. liegen vor. Die Mercaptane des Glycerins müssen oxydabel sein; schließlich sind auch die Konstitutionen etwa gebildeter Mono- und Dithio-glycerine wegen der Entstehung von Zwischenprodukten zweifelhaft.

Carius hat keine Versuche gemacht, seine Verbindungen durch Destillation zu reinigen. Betreffs des Monothio-glycerins läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß Carius es nicht in den Händen gehabt hat. Er sagt nämlich, daß er das schließlich in zähflüssigen Tropfen abgeschiedene Sulfhydrat mit kaltem Wasser gewaschen habe, und sogar „sehr sorgfältig“. Das Thio-glycerin ist aber, wie unten gezeigt wird, eine in Wasser in allen Verhältnissen lösliche, sogar hygroskopische Verbindung.

Wir haben bei der Darstellung des Monothio-glycerins nach verschiedenen Methoden gearbeitet, und zwar sowohl mit Chlor- als auch mit Brom- und Jodhydrin als Ausgangsmaterial. Hier wird nur über diejenigen Darstellungsweisen berichtet, die uns die besten Resultate gegeben haben. Eine spätere, vollständigere Mitteilung wird folgen<sup>2)</sup>. Die beiden Reihen von Gleichungen (A bzw. B) beschreiben unsere Arbeitsweise. Die Konstitution ist nach A eindeutig gegeben.

<sup>1)</sup> A. 124, 222 [1862].

<sup>2)</sup> s. a. Svensk Kem. Tidskr. 1935, 206, wo eine andere Methode kurz skizziert ist.



Synthese nach B: Ein Gemisch von etwa 50 g kryst. Bariumhydroxyd<sup>6)</sup> und 200 ccm Wasser wurde bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann langsam während 1 Stde., unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, 12,3 g Glycerin-glycid hinzugesetzt. Nach jedem Zusatz ließen wir das Gemisch sich nochmals mit dem Gase sättigen. Dann wurden die Barium-Ionen durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, schließlich im Vak. In der filtrierten Lösung konnte durch Titration mit Jodlösung festgestellt werden, daß ein Umsatz gemäß Reaktion B zu etwa 80% stattgefunden hatte. Die Substanz wurde durch Destillation isoliert: Sdp.<sub>3</sub> 112°. Ausbeute 68% d. Th.

0.1181 g Sbst.: 0.2545 g BaSO<sub>4</sub>, 0.1617 g Sbst.: 0.3483 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1832 g Sbst. verbraucht. 17.02 ccm, 0.1297 g Sbst. 12.06 ccm 0.0995-n. Jodlösung. — 0.1765 g Sbst.: 0.2152 g CO<sub>2</sub>, 0.1167 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (108.12). Ber. S 29.65. Gef. S 29.60, 29.58. — 29.63, 29.66. — Ber. C 33.29, H 7.46. Gef. C 33.25, H 7.40.

$n_D^{20} = 1.5268$ ,  $d_4^{20} = 1.2457$ .

Die Dichten der beiden nach A bzw. nach B dargestellten Substanzen stimmen nicht vollkommen überein. Vielleicht läßt sich die Unstimmigkeit durch einen minimalen Wasser-Gehalt der erstgenannten Probe erklären.

### 132. R. S. Hilpert und S. Wisselinck: Über Dioxan-Lignin und den Farbstoff des Ebenholzes.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]  
(Eingegangen am 21. Februar 1936.)

Unter den Methoden zur Darstellung von Cellulose und Lignin aus Holz nehmen die Verfahren eine Sonderstellung ein, bei denen das Material mit organischen Lösungsmitteln wie Phenol, Dioxan, Glykol usw., behandelt wird. Man setzt nämlich voraus, daß diese organischen Verbindungen lediglich als Lösungsmittel für Lignin und Inkrusten wirken, daß ihre Anwendung also die mildeste Form der Aufschluß-Verfahren darstellt. Man erhält so theoretisch als Rückstand die Cellulose, während sich aus den Lösungen lignin-ähnliche Substanzen isolieren lassen, die je nach der Herstellung Phenol- oder Dioxan-Lignin usw. genannt werden. Die geringen Mengen an Mineralsäure, welche für das Gelingen der Reaktion unbedingt notwendig sind, werden als Katalysatoren bezeichnet. Damit soll auch besonders die Annahme ausgedrückt werden, daß die Säure ihrer geringen Menge wegen nicht in der Lage ist, andere chemische Wirkungen zu äußern, als sie z. B. in der katalytischen Beschleunigung der Hydrolyse vorhanden sind. Bei dieser Beurteilung hat man die Empfindlichkeit einiger Zucker doch sehr unterschätzt. Wir hatten schon früher darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß Fructose und Xylose unter den Bedingungen dieser Cellulose- oder Lignin-Darstellung in Substanzen übergehen, welche in Eigenschaft und Zusammensetzung den Reaktionsprodukten sehr ähnlich sind, die bei der Behandlung von Pflanzenteilen mit stärkeren Mineralsäuren erhalten werden.

<sup>6)</sup> H. Ohle u. W. Mertens, B. **68**, 2176 [1935].

<sup>1)</sup> Hilpert u. Littmann, B. **67**, 1551 [1934].