

Fluorescenz des Chlorophylls durch Sauerstoff weitgehend getilgt wird und daß diese Fluorescenz-Tilgung in unmittelbarer Beziehung zu den Energie-Umwandlungen im Assimilations-Vorgang steht¹⁰⁾, so kann man ermessen, welche Bedeutung der aktivierte Sauerstoff für das biologische Geschehen auf der Erdoberfläche hat.

Die Mittel zur Durchführung dieser Untersuchung gewährte uns die van't Hoff-Stiftung der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam, wofür wir ihr unseren allerbesten Dank aussprechen.

328. Armin Hillmer: Zur Kenntnis des Lignins (VI.)¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 18. September 1933.)

Die Messung der Ultraviolett-Absorption bietet vor jeder chemischen Methode den Vorteil, daß sekundäre Veränderungen der untersuchten Substanz, die das Ergebnis verfälschen oder von Spekulationen abhängig machen können, ausgeschlossen sind. Bei einer so empfindlichen Substanz, wie das Lignin sie darstellt, spielt dieser Gesichtspunkt eine wesentliche Rolle. Dazu kommt, daß diese Methode die Möglichkeit bietet, eine Aussage über die Gesamtmenge oder den Hauptbestandteil einer unbekanntem Substanz, soweit diese kurzwellige Strahlen in charakteristischer Weise absorbiert, zu machen, während im Falle des Lignins mit Hilfe der chemischen Methoden nur periphere Gruppen des Moleküls einwandfrei bestimmt wurden und bei der Feststellung aromatischer Abbauprodukte, wie Brenzcatechin usw., bestenfalls eine Ausbeute von etwa 20% erzielt werden konnte.

Vor mehreren Jahren, als noch gänzlich unentschieden war, ob das Lignin in die Klasse der aromatischen, hydro-aromatischen oder aliphatischen Verbindungen einzureihen wäre, konnte durch erstmalige halb-quantitative Messung des Ultraviolett-Absorptionsspektrums des Lignins mit großer Wahrscheinlichkeit die aromatische Natur des Lignins festgestellt werden^{2) 3)}. Die danach mit Hilfe einer quantitativen Methode vervollkommeneten Messungen^{4) 5) 6)} wurden dann auch von E. Hägglund und F. W. Klingstedt⁷⁾, von K. Wagner⁸⁾, sowie von A. J. Stamm, J. Semb und E. E. Harris⁹⁾ nachgeprüft bzw. bestätigt. In Gemeinschaft mit den HHrn.

¹⁰⁾ H. Kautsky, A. Hirsch u. F. Davidshöfer, B. **65**, 1763 [1932].

¹⁾ V. Mitteil.: R. O. Herzog u. A. Hillmer, Papierfabr. **30**, 205 [1932]; IV.: Papierfabr. **29**, Fest- u. Auslands-Heft, S. 40 [1931]; III.: B. **64**, 1288 [1931].

²⁾ R. O. Herzog u. A. Hillmer, B. **60**, 365 [1927].

³⁾ R. O. Herzog u. A. Hillmer, Ztschr. physiol. Chem. **168**, 117 [1927].

⁴⁾ A. Hillmer u. E. Hellriegel, B. **62**, 725 [1929]; E. Hellriegel, Dissertat., Berlin 1930.

⁵⁾ R. O. Herzog u. A. Hillmer, B. **62**, 1600 [1929], **64**, 1288 [1931]; Papierfabr. **29**, Fest- u. Auslands-Heft, S. 40 [1931]; A. Hillmer u. S. Nowakowska, Cellulose-Chemie **14** (im Druck) [1933]. ⁶⁾ E. Paersch, Dissertat., Berlin 1932.

⁷⁾ Svensk kem. Tidskrift **41**, 185 [1929]; C. **1930**, I 37; Ztschr. physikal. Chem. (A) **152**, 295 [1931].

⁸⁾ Dissertat., Leipzig 1931.

⁹⁾ Journ. physical Chem. **36**, 1574 [1932].

E. Hellriegel⁴⁾, E. Paersch⁶⁾, P. Schorning¹⁰⁾ und E. Grochtmann¹¹⁾ wurde sodann die Abhängigkeit der Spektren von der Konstitution an mehr als 60 aromatischen Substanzen festgestellt und so ausreichendes Material gewonnen, um über die Konstitution des Lignins auf Grund von Vergleichen der Ultraviolett-Absorptionskonstanten Schlüsse ziehen zu können.

UV¹²⁾-Farbfamilien.

Ordnet man dieses Material in Bezug auf den charakteristischen Verlauf der Absorptionskurven, so läßt sich feststellen, daß bei den verschiedenen Substanzen bestimmte Typen von Absorptionsspektren immer wiederkehren. Selbstverständlich gibt es nicht zwei Substanzen, deren Absorptionsspektren miteinander identisch wären. Aber, um ein Beispiel zu nennen, die Spektren von Benzol, Toluol, Äthyl-benzol und *n*-Propyl-benzol sind so ähnlich, daß sie zu einer „UV-Farbfamilie“ zusammengefaßt werden können, deren Repräsentant das Benzol als der einfachst gebaute Körper unter ihnen ist. Alle Spektren einer solchen Farbfamilie lassen sich ohne jede Schwierigkeit zweifelsfrei voneinander ableiten, ihre Extinktionswerte sind größenordnungs-mäßig gleich, die Verschiebungen ihrer Maxima betragen höchstens wenige $m\mu$. In der Konstitution ähneln sich die eine Farbfamilie bildenden Substanzen insofern, als eine bestimmte Atomgruppe des Moleküls, die ein Absorptions-Zentrum bildet, jeweils durch eine andere Atomgruppe ersetzt wird, die ein neues, dem alten jedoch in Bezug auf die Veränderlichkeit der Elektronen-Bahnen ähnliches Absorptions-Zentrum darstellt. Selbstverständlich ist eine UV-Farbfamilie von der anderen in den meisten Fällen auch wieder ableitbar.

Zur Verdeutlichung des Gesagten sei hier eine Übersicht über die wichtigsten Farbfamilien der aromatischen Substanzen gegeben, deren Ultraviolett-Absorptionsspektren (l. c.) gemessen worden sind. Damit soll nicht gesagt werden, daß nicht noch andere Unterteilungen oder Zusammenfassungen als die hier gegebenen möglich wären.

- 1) Benzol, Toluol, *n*-Propyl-benzol, Allyl-benzol, Phenyl-glykol, Hydro-zimtalkohol, Hydro-zimtaldehyd.
- 2) Phenol, Anisol, Estragol.
- 3) Brenzcatechin, Guajacol, Veratrol, Brenzcatechin-methylenäther, Allyl-brenzcatechin, Eugenol, Chavibetol, Eugenol-methyläther, Safrol, Dihydro-eugenol, Dihydro-safrol, polymerer Coniferylalkohol, Cubebin (dimer), Di-isoengenol, Di-isosafrol, β -Keto-dihydrosafrol, Safrol-oxyd.
- 4) Pyrogallol, Pyrogallol-1-methyläther, Pyrogallol-1.3-dimethyläther, Pyrogallol-trimethyläther, Elemicin, Myristicin.
- 5) Benzaldehyd, Acetophenon.
 - 5a) Propenyl-benzol, Zimtalkohol.
- 6) *p*-Oxy-benzaldehyd, Anisaldehyd.
 - 6a) Anol, Anethol.

¹⁰⁾ R. O. Herzog u. A. Hillmer, B. **64**, 1288 [1931]; P. Schorning, Dissertat., Berlin (im Druck); A. Hillmer u. P. Schorning, Ztschr. physikal. Chem. (A) (im Druck) [1933].

¹¹⁾ E. Grochtmann, Dissertat., Berlin 1932; A. Hillmer u. E. Grochtmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) (im Druck) [1933].

¹²⁾ UV = Ultraviolett.

- 7) Protocatechualdehyd, Vanillin, Iso-vanillin, Veratrumaldehyd, Piperonal, α -Keto-dihydrosafrol.
 7a) Iso-eugenol, Iso-chavibetol, Iso-eugenol-methyläther, Iso-safrol, Coniferylalkohol, Coniferin.
- 8) Gallusaldehyd, Syringaaldehyd, Gallusaldehyd-trimethyläther, Myristicinaldehyd.
 8a) Syringin, Iso-elemicin, Iso-myristicin.
- 9) Zimtaldehyd, Zimtsäure.
- 10) Ferulaaldehyd, Piperonyl-acrolein, Ferulasäure-methylketon, Piperonyl-acrylsäure-methylketon, Ferulasäure, Piperonyl-acrylsäure.

Qualitative Feststellung der Lignin-Konstitution.

Macht man nun den Versuch, die Absorptionsspektren der verschiedenen Lignine in die Reihe dieser UV-Farbfamilien einzuordnen, so ergibt sich aus den zahlreichen quantitativen Messungen mit Sicherheit, daß hierfür nur die Farbfamilien 3 und 4, Brenzcatechin und Pyrogallol, in Frage kommen. Auf Grund der ersten Messungen²⁾ war schon die Möglichkeit 7), Protocatechualdehyd (Vanillin), ausgeschlossen worden, während noch 7a), Iso-eugenol (Coniferin), für möglich gehalten wurde. Die ständige Erweiterung des Kreises der zur Untersuchung gelangenden Substanzen schloß auch diese Gruppe aus und rückte durch den polymeren Coniferylalkohol zum ersten Mal die Farbfamilie 3), Brenzcatechin, in den Vordergrund³⁾. In weiteren Untersuchungen⁴⁾ ergab sich, daß die Farbfamilie 10), Ferulaaldehyd (= Coniferylaldehyd), nicht den Baustein des Lignins liefert. Die UV-Farbfamilien 1), Benzol, 5), Benzaldehyd, 5a), Propenyl-benzol, und 9), Zimtaldehyd, schieden bereits aus chemisch-analytischen Gründen hierfür aus. Aus den Untersuchungen, die E. Grochtmann¹¹⁾ an Aldehyden vorgenommen hat, konnten, außer den schon erwähnten, auch die Farbfamilien 6), *p*-Oxy-benzaldehyd, und 8), Gallusaldehyd, ferner aus Messungen an Pyrogallol-Derivaten die Farbfamilie 8a), Syringin, von der Möglichkeit einer Beteiligung am Lignin-Aufbau ausgeschlossen werden, während aus der UV-Farbfamilie 4), Pyrogallol, besonders das Elemicin-Spektrum eine auffallende Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum des Buchen-Äthyl-lignins erkennen ließ. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß E. Paersch⁶⁾ an dem Spektrum eines Oxydationsproduktes des Iso-eugenols, das in die Farbfamilie 3), Brenzcatechin, einzuordnen wäre, weitgehende Übereinstimmung mit dem Spektrum des Glykol-Lignins feststellen konnte. Schließlich ging aus älteren Messungen¹³⁾ an Estragol, Anol, Anethol hervor, daß auch die Farbfamilien 2), Phenol, und 6a), Anol, für eine Einordnung des Lignins nicht in Betracht kommen.

So wird die Zugehörigkeit des Lignins zu den Gruppen von Substanzen erwiesen, deren Absorptionsspektren sich unmittelbar von dem des Brenzcatechins und, im Falle des Buchen-Äthyl-lignins, von dem des Pyrogallols ableiten. Für die Konstitutions-Bestimmung des Lignins ist damit folgendes gewonnen: Es ist auf Grund der optischen Methode unter Berücksichtigung chemisch-analytischen Materials festgestellt, daß dem Lignin eine aromatische Struktur zuzuschreiben ist dergestalt, daß nach einem verhältnismäßig einheitlichen Bauprinzip Benzol-Kerne mit 2 oder 3 teilweise oder ganz verätherten Hydroxylgruppen und einer Seitenkette von etwa 3 C

¹³⁾ A. Hillmer, bisher nicht veröffentlicht.

Länge miteinander verknüpft sind, wobei sich in der Seitenkette keine Doppelbindungen oder Carbonylgruppen in Konjunktion zum Benzol-Ring befinden.

Mit der qualitativen Feststellung der Lignin-Konstitution auf optischem Wege ist jedoch noch nichts darüber ausgesagt, ob dem Lignin zu 100% oder nur zu einem Bruchteil die soeben gekennzeichnete Struktur zuzuschreiben ist. So hat vor einiger Zeit W. Fuchs¹⁴⁾ die Meinung geäußert, daß das Lignin allerdings zu 25% aromatische Struktur besitzt, daß jedoch der Rest kohlenhydrat-artig aufgebaut sei. Da sich nun bekanntlich¹⁵⁾ Kohlenhydrate und ähnliche Stoffe im Ultraviolett als sehr durchlässig erweisen, war es wichtig nachzuweisen, daß sich auch die Frage nach dem quantitativen Anteil der absorbierenden Bausteine am Aufbau des Lignins beantworten läßt, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Gehalts-Bestimmung optisch wirksamer Gruppen in unbekanntem Substanzen.

Die Frage nach der quantitativen Zusammensetzung des Lignins wird leicht entschieden durch eine einfache Rechnung, die eine allgemein gültige, auf das Lignin anwendbare Formel ergibt. Innerhalb einer Farbfamilie ist definitionsgemäß der molare Extinktionskoeffizient ϵ für alle Substanzen gleich oder annähernd gleich¹⁶⁾. Infolgedessen verhalten sich, da allgemein

$$\epsilon/E = M/1000 \dots\dots\dots (1)$$

die prozentualen Extinktionskoeffizienten E und E' zweier Substanzen einer Farbfamilie umgekehrt wie ihre Molekulargewichte M und M' . Der relative Anteil x einer zu untersuchenden Substanz mit dem Molekulargewicht M' an einer der gleichen Farbfamilie angehörenden Maßsubstanz M ist also:

$$x = M/M' = E'/E \dots\dots\dots (2)$$

Bisweilen besteht die Notwendigkeit, als Maßsubstanz eine unbekannt Substanz zu wählen, von der nur das errechnete Molekulargewicht (bei Polymer-homologen das Molekulargewicht der Baugruppe) und die Farbfamilie bekannt sind, deren E sich jedoch nicht messen läßt. Es ist dann in Gleichung (2) E nach Gleichung (1) durch $\epsilon \cdot 1000/M$ zu ersetzen, und es wird: $x = E' \cdot M/1000 \cdot \epsilon$ oder, prozentual ausgedrückt:

$$x \% = E' \cdot M/10 \cdot \epsilon \dots\dots\dots (3)$$

wobei für ϵ der Extinktionskoeffizient einer beliebigen bekannten, der gleichen Farbfamilie angehörenden Substanz einzusetzen ist.

¹⁴⁾ B. 60, 957 [1927].

¹⁵⁾ vergl. z. B. P. Niederhoff, Ztschr. physiol. Chem. 165, 130 [1927], 174, 300 [1928]; V. Henri u. S. A. Schou, Ztschr. physiol. Chem. 174, 295 [1928].

¹⁶⁾ Wobei die Dichte s der Substanz zu berücksichtigen ist. Es ist jedoch bei Messungen für chemische Zwecke üblich, in der Formel für den molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon = \frac{1}{m \cdot d} \cdot \log \frac{I}{I_0}$ und in der für den prozentualen Extinktionskoeffizienten

$E = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I}{I_0}$ die Konzentrationen m bzw. c in Gramm-Mol bzw. Kilogramm je Liter Lösung einzusetzen. Der wahre Extinktionskoeffizient ist unter Berücksichtigung der Dichte $K = E \cdot s = 1000 \cdot \epsilon \cdot s/M$. Es ist möglich, daß kleine Differenzen in den ϵ -Werten innerhalb einer Farbfamilie auf verschiedene Dichten zurückzuführen sind.

Diese Formel zur Gehalts-Bestimmung optisch wirksamer Gruppen, insbesondere zur Bestimmung des aromatischen Anteils in unbekanntem Substanzen, setzt also lediglich die Kenntnis der UV-Farbfamilie der betreffenden Substanz voraus. Diese ist, wie oben für das Lignin bereits dargestellt, in sorgfältiger Weise durch Vergleich mit einer größeren Zahl der in Frage kommenden Substanzen durchzuführen. Für solche zu untersuchende Substanzen, die Glieder einer polymer-homologen Reihe sind oder jedenfalls das Vielfache einer einfachen Grundsubstanz darstellen, ist jedoch noch notwendig festzustellen, welchen Gesetzen die Spektren derartiger Reihen unterworfen und wie sie rechnerisch zu behandeln sind.

Spektrale Additivität bei Polymer-homologen.

In einer Zusammenstellung der wichtigsten Regeln für die Auswertung von UV-Absorptionsspektren ist bereits früher¹⁷⁾ der Satz ausgesprochen worden: „Die Glieder einer homologen Reihe, deren sich regelmäßig wiederholende Atomgruppe (Baugruppe) durch ein charakteristisches Spektrum gekennzeichnet ist, zeigen ein und dasselbe Spektrum. Äquimolekulare Lösungen weisen einen Intensitäts-Zuwachs entsprechend der Zahl der sich wiederholenden absorbierenden Gruppen auf“. Diese Regel wurde dort mit zwei Beispielen aus der Literatur belegt, nämlich Toluol, Dibenzyl in Hexan und Toluol, Diphenyl-methan, Triphenyl-methan in Äthylalkohol. Die l. c. wiedergegebenen Absorptionskurven dieser beiden Substanzgruppen zeigen deutlich die charakteristische Ähnlichkeit der Spektren, und die gefundenen Extinktionswerte stimmen mit den nach der Zahl der Baugruppen aus der Grundsubstanz berechneten gut überein, wie nachstehende Tabellen 1 und 2 zeigen.

Tabelle 1.

Substanz (in Hexan)	log ϵ_{269}	
	gef.	ber.
Toluol	2.36 ¹⁸⁾	—
Dibenzyl	2.71 ¹⁹⁾	2.66

Tabelle 2.

Substanz (in Äthylalkohol)	log ϵ_{269}		log ϵ_{262}	
	gef. ²⁰⁾	ber.	gef. ²⁰⁾	ber.
Toluol	2.38	—	2.41	—
Diphenyl-methan	2.62	2.68	2.70	2.71
Triphenyl-methan	2.82	2.86	2.94	2.89

In einer späteren Experimental-Untersuchung, die E. Paersch²¹⁾ ausgeführt hat, wurde die Additivität für zwei verschiedene Chromophore am γ -Phenyl-*n*-propyljodid bestätigt gefunden (vergl. Tabelle 3).

¹⁷⁾ R. O. Herzog u. A. Hillmer, Papier-Fabrikant **30**, 205 [1932].

¹⁸⁾ K. L. Wolf u. W. Herold, Ztschr. physikal. Chem. (B) **13**, 201 [1931].

¹⁹⁾ A. Castille, Bull. Acad. Roy. Belg. [5] **12**, 498 [1926].

²⁰⁾ W. R. Orndorff, R. C. Gibbs u. S. A. MacNulty, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2767 [1925]; W. R. Orndorff, R. C. Gibbs, S. A. MacNulty u. C. V. Shapiro, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1541 [1927].

²¹⁾ A. Hillmer u. E. Paersch, Ztschr. physikal. Chem. (A) **161**, 46 [1932].

Tabelle 3.

Substanz (in Hexan)	log ϵ_{260}	
	gef.	ber.
<i>n</i> -Propyl-benzol	2.33 ¹⁰⁾	—
<i>n</i> -Propyljodid	2.68	—
γ -Phenyl- <i>n</i> -propyljodid	2.86	2.84

Das gleiche Ergebnis wurde bei weiteren Beispielen aus der Literatur erhalten²²⁾. Es fehlte jedoch bisher eine Untersuchung, die sich über eine Reihe von mehr als 3 optisch wirksamen Gliedern erstreckte. Durch ein sehr freundliches Entgegenkommen des Hrn. Prof. M. Bergmann war es nun möglich geworden, die polymer-homologe Reihe der Gallussäure-ester mehrwertiger Alkohole in Bezug auf ihr spektrochemisches Verhalten zu untersuchen. Tafel I gibt die Absorptionskurven dieser Ester wieder, während in Tabelle 4 die gefundenen log ϵ -Werte der Maxima verglichen sind mit den nach der Additivitäts-Regel aus der Grundsubstanz errechneten Werten.

Tabelle 4.

Substanz (in 60-proz. Äthylalkohol)	log ϵ_{\max} .	
	gef.	ber.
Gallussäure-methylester	4.00	—
Digalloyl-äthylenglykol	4.33	4.30
Trigalloyl-glycerin	4.54	4.48
Tetragalloyl-erythrit	4.69	4.60
Hexagalloyl-mannit	4.77	4.78

Die gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten bestätigt die Gültigkeit der Additivitäts-Regel auch für längere Ketten in polymer-homologen Reihen.

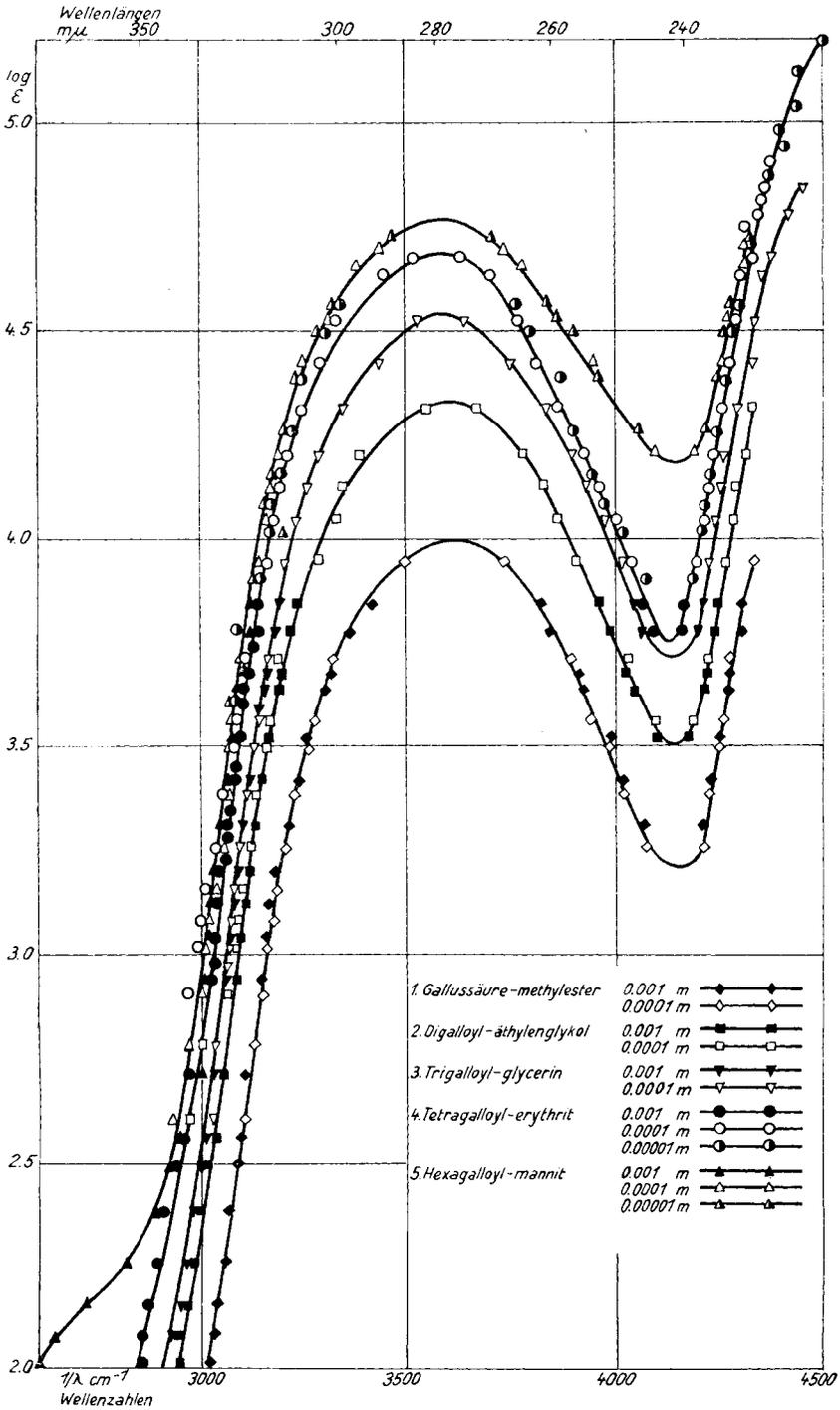
Es scheint, als ob die gefundenen Werte hier, wie in den weiter oben angeführten Beispielen, meist um ein Geringes über den errechneten liegen. Der Hexagalloyl-mannit, der hiervon eine Ausnahme macht, könnte leicht, wie Hr. Prof. Bergmann mitgeteilt hat, durch etwas unvollständig verseiftes Acetat verunreinigt sein, wodurch ein zu niedriger log ϵ -Wert erklärt würde. Auch V. Henri forderte in seiner Regel²³⁾ eine Erhöhung der Extinktion, wenn die Chromophore voneinander entfernt liegen. Doch scheint diese Erhöhung nur gering zu sein und kann für die vorliegende Rechnung vernachlässigt werden.

Quantitative Feststellung der Lignin-Konstitution.

Die Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten bei der UV-Absorption von Substanzen mit mehreren chromophoren Gruppen, insbesondere das Gesetz der Additivität der Spektren ist für das Lignin in zweierlei Hinsicht von Wichtigkeit. Einmal führt es im Zusammenhang mit der Charakteristik des Lignin-Spektrums zu der Erkenntnis, daß im Lignin-Molekül ein einheitliches Bauprinzip vorherrschen muß. Ein großes Molekül nämlich, das aus verschiedenartigen aromatischen Einzel-elementen zusammengesetzt wäre, müßte, sofern diese kein konjugiertes System bilden,

²²⁾ A. Hillmer u. E. Paersch, Ztschr. physikal. Chem. (A) **161**, 58 [1932].

²³⁾ V. Henri, Etudes de Photochimie (Paris 1919), S. 174; Structure des molécules (Paris 1925), S. 49.



Tafel 1: Ultraviolett-Absorption von Lösungen in 60-proz. Äthylalkohol.

auf Grund der optischen Additionsgesetze eine sehr verwaschene Absorptionskurve aufweisen. Vor kurzem wurde das Zustandekommen solcher Mischkurven, die aus Versuchen sowohl wie durch Rechnung gewonnen waren, erläutert¹⁷⁾.

Ferner folgt unter der gleichen Voraussetzung aus dem Additivitätsgesetz, daß Substanzen, die sich wie Polymer-homologe aus einfachen Grundbausteinen zusammensetzen, das gleiche Spektrum zeigen wie die einfache Grundsubstanz. Für das UV-Absorptionsspektrum des Roggenstroh-Alkali-lignins ist also das seines einfachen Grundkörpers $C_{10}H_{12}O_4$ zu erwarten, und es ist daher möglich, die oben abgeleitete Formel (3) für die Gehalts-Bestimmung auf die Beantwortung der Frage anzuwenden: Ist die Grundsubstanz des Lignins mit der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_4$ vollständig aromatischer Natur in dem Sinne wie etwa das Eugenol, oder ist ein wesentlicher Anteil nicht aromatischer Natur vorhanden?

Als Maßsubstanz für das Lignin diene eine (unbekannte) aromatische Substanz $C_{10}H_{12}O_4$, also von der gleichen analytischen Zusammensetzung wie das Roggenstroh-Alkali-lignin, derselben UV-Farbfamilie 3) (Brenzcatechin). Für den unbekanntem molekularen Extinktionskoeffizienten ϵ dieser Substanz darf man das ϵ des zur gleichen Farbfamilie gehörenden Eugenols einsetzen, das ja definitionsgemäß gleich oder annähernd gleich groß ist. Ist das Lignin vollständig aus aromatischen Bausteinen aufgebaut, so muß für den prozentuellen Gehalt $x = 100\%$ gefunden werden.

In die Formel (3) ist einzusetzen²⁴⁾:

E' für Roggenstroh-Alkali-lignin (asche-frei)	21170,
M für $C_{10}H_{12}O_4$	196,
ϵ für Eugenol	4470.

Daraus ergibt sich

$$x = \frac{21170 \cdot 196}{10 \cdot 4470} = 93\%.$$

Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Methode (vergl. auch Anmerk. 16) kann also die oben gestellte Frage dahin beantwortet werden, daß das Lignin praktisch als vollständig aus seinen aromatischen Bausteinen aufgebaut betrachtet werden kann.

Die vorstehende Arbeit zeigt, daß es auch in diesem Einzelfalle möglich ist, allein mit Hilfe der UV-Absorptionsmessung unabhängig von anderen Methoden ein chemisches Problem in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht seiner Lösung näher zu führen. Es ist sehr erfreulich, daß die Ergebnisse dieser optischen Methode sich weitgehend mit den Vorstellungen decken, die sich auf Grund rein chemischer Versuche vom Aufbau des Lignins machen ließen, wobei in erster Linie die Arbeiten K. Freudenberg's und seiner Mitarbeiter zu nennen sind.

Für die Unterstützung der Arbeiten bin ich dem Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, sowie der Zellstoff-Fabrik Mannheim-Waldhof zu besonderem Danke verpflichtet.

²⁴⁾ Die Zahlenwerte entstammen der Arbeit von R. O. Herzog u. A. Hillmer, B. 64, 1288 [1931].