

LVIII årg.

1949 N:o 3—4

LVIII vuosik.

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDE**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 47. — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll, s. 49. — Gust. Komppa †, s. 52. — *Holger Erdtman*: Kemiska synpunkter på barrträdens systematik, s. 55. — *T. E. Brehmer*: Om koppar och silver i tiosulfatlösningar II, s. 79. *Conrad Berggårdh*: Om några aktuella barbitursyrors Ca- och Mg-salt och deras beständighet i vattenlösning, s. 88. — Ciphering of Organic Compounds, s. 100. — En viktig världskongress planeras för år 1951, s. 101.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 47. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 49. — Gust. Komppa †, s. 52. — *Holger Erdtman*: Kemiska synpunkter på barrträdens systematik, s. 55. — *T. E. Brehmer*: Om koppar och silver i tiosulfatlösningar II, s. 79. — *Conrad Berggårdh*: Om några aktuella barbitursyrors Ca- och Mg-salt och deras beständighet i vattenlösning, s. 88. — Ciphering of Organic Compounds, s. 100. — En viktig världskongress planeras för år 1951, s. 101.



G. W. Berg & Co.

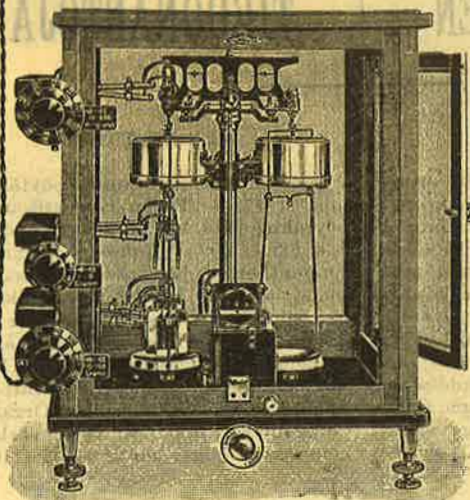
HELSINGFORS — HELSINKI

FINLAND — SUOMI

Sartorius

Analysvågar

kunna åter erhållas



Ett flertal olika modeller av dessa förstklassiga vågar finnas för att tillfredsställa de mest växlande anspråk.

Närmare uppgifter lämnas av

G. W. Berg & Co

Helsingfors - Fabiansgatan 14
Växel 20 618

GWB

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDE

SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

LVIII årg.

1949 N:o 3—4

LVIII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll, s. 47. — Kemiska Sällskapet i Åbo protokoll, s. 49. — Gust. Komppa †, s. 52. — *Holger Erdtman*: Kemiska synpunkter på barrträdens systematik, s. 55. — *T. E. Brehmer*: Om koppar och silver i tiosulfatlösningar II, s. 79. *Conrad Berggårdh*: Om några aktuella barbitursyrors Ca- och Mg-salt och deras beständighet i vattenlösning, s. 88. — Ciphering of Organic Compounds, s. 100. — En viktig världskongress planeras för år 1951, s. 101.

SISÄLTÖ:

Suomen Kemistiseuran Pöytäkirjoja, s. 47. — Turun Kemistiseuran pöytäkirjoja, s. 49. — Gust. Komppa †, s. 52. — *Holger Erdtman*: Kemiska synpunkter på barrträdens systematik, s. 55. — *T. E. Brehmer*: Om koppar och silver i tiosulfatlösningar II, s. 79. — *Conrad Berggårdh*: Om några aktuella barbitursyrors Ca- och Mg-salt och deras beständighet i vattenlösning, s. 88. — Ciphering of Organic Compounds, s. 100. — En viktig världskongress planeras för år 1951, s. 101.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

Möte — Kokous.

22. IV. 1949.

§ 1. På enhälligt förord av styrelsen invaldes till medlem av samfundet *Karl-Erik Bonn*, föreslagen av dr *Smedslund* och dr *Tötterman*.

§ 2. Att åhöra kvällens föredrag hade inbjudits *Suomalaisten Kemistien Seuras*, *Tekniska Föreningens i Finland Avdelning för Kemis* samt *Finska Pappersingenjörsföreningens* medlemmar. Sedan ordföranden hälsat kvällens inbjudna föredragare dr *G. Aulin-Erdtman* och prof. *H. Erdtman* från *Stockholm* samt de inbjudna föreningarnas medlemmar välkomna överlämnade han ordet åt dr *G. Aulin-Erdtman*, som talade om undersökningar rörande ligninets spektrokemi. I anledning av föredraget yttrade sig dr *Gustafsson*, prof. *Erdtman*, dr *Nybergh*, dr *Bergström* och ing. *Ingvarson*.

§ 3. Prof. *Erdtman* höll härefter ett föredrag om skogs-kemiska antibiotika. I anledning av föredraget yttrade sig doktorerna *Nybergh* och *Bergström*, prof. *Östling* och ing. *v. Konow*.

Ordföranden framförde härefter samfundets tack till föredragarna.

Möte. — Kokous.

7. XII. 1949.

§ 1. Till ny medlem av samfundet invaldes på enhälligt förslag av styrelsen fil.mag. Svante Geitlin, föreslagen av ing. H. Nyberg och prof. J. Östling.

§ 2. På förslag av styrelsen valdes till medlemmar av styrelsen under år 1950: dr Ch. Gustafsson, ordförande, tekn.dr Jarl Gripenberg, viceordförande samt övriga medlemmar: prof. K. Buch, ing. R. Holmström, dr B. Nybergh, prof. J. Palmén, dr H. Tötterman och fil.mag. Onni O. Ojala, som samtidigt fungerar som sekreterare. Till revisorer utsågos dr W. Forsman och ing. P. Ålander med apot. fil.mag. H. Löngren och dr J. Sundman som ersättare; dr Forsman är samtidigt även revisor för Centralrådets räkenskaper.

§ 3. Beslöts höja medlemsavgiften till mk 300: — varav mk 100: — tillfaller Kemiska Sällskapet i Åbo. Den av styrelsen uppgjorda budgeten för 1950 fastställdes. Funktionärernas arvoden fastställdes till samma belopp som under 1949.

§ 4. Beslöts att mötena under år 1950 skola såvitt möjligt hållas den andra tisdagen i varje månad.

§ 5. Styrelsen meddelade att för 1949 något premium icke kommer att utdelas ur bergsrådet Alfhans fond.

§ 6. Sekreteraren meddelade att samfundet fått mottaga ett exemplar av den av Tekniska högskolan i anledning av dess 100-årsjubileum utgivna historiken.

§ 7. Fil.dr G. A. Holmberg från Åbo höll härefter ett föredrag om *överbelastning av kolets bindningar*. Dr Holmberg framhöll att ehuru bindningarna mellan två kolatomer otvivelaktigt äro de talrikaste inom den organiska kemien, har de i ganska liten utsträckning tilldragit sig kemistens intresse. Orsaken ligger väl i att dessa bindningar äro rätt stabila och indifferent. Elektrongrupperingen kring kolatomen saknar luckor och erbjuder därför inte någon angreppspunkt för vanliga agenser. Helt annorlunda ligger saken till vid en syreatom med sina 4 »fria» elektroner. Det är emellertid av stort intresse att lära känna även bindningen mellan två kolatomer, emedan hela den organiska kemien grundar sig på densamma.

Trots att den ifrågavarande bindningen i de flesta fall är indifferent, finnes det likväl några fall där en klyvning kan fås till stånd med relativt enkla medel. Dessa fall kännetecknas av att kolets bindningar blivit överbelastade.

Först bland dessa behandlades de klassiska fria radikalerna. Gomborg hade i sin förklaring betonat det steriska momentet. Detta tillfredsställer ej mera den moderna kemisten, men en godtagbar förklaring har tills dato inte sett dagens ljus. Bl. a. har ett försök att låta kvantum-mekanisk resonans vara den stabiliserande faktorn

måst överges emedan det ledde till konsekvenser som ej motsvarade verkligheten. Acetättikesternas klyvning i två ekvivalenter ättiksyra är ett annat exempel på verkan av överbelastning av kolets bindningar. Föredragshållaren refererade en omacylering av 1,3-diketoföreningar där det överbelastade komplexet åstadkommes medels anlagring av etylbenzoat.

Slutligen behandlades den säregna hydrolys, som friarylmetyl-substituerade malonestrar och barbitursyror undergå då de stöta ut substituenten. Reaktionen gynnas av höjd temperatur, ökad vattenkoncentration och egendomligt nog av ökad väteionkoncentration. Med beaktande av reaktionshastighetskonstanterna och lägsta sönderfallstemperaturerna för på olika sätt substituerade malonestrar kunde följande serie uppställas: fenyl, m-tolyl, o-tolyl, p-tolyl, o-anisyl, p-anisyl. Införas dessa substituenten i nämnd ordning tilltar dispositionen för hydrolys av det antydda slaget. Detta resultat antyder att substituenten i det aktiverade tillståndet tillplattats och detta kan eventuellt bero på att en vattenmolekyl eller hydroniumion anlagras till den aktiva metylengruppen. Eftersom mycket mer än den teoretiska mängden vatten behöves förrän reaktionen blir märkbar är det dock sannolikt att en molekyl vatten vid substituenten verkar attraherande så att den verkliga drivkraften blir en kombination av attraherande och repellerande krafter d.v.s. en polymolekylär reaktion föreligger.

De anförda exemplen äro blott stickprov på reaktioner av detta slag. Mycket flere måste ännu undersökas förrän en generalisering blir möjlig. Låt oss emellertid hoppas att en dylik skall kunna göras någon gång i framtiden och att den skall kunna ge förklaring på alla de oregelbundenheter, vilka nu måste inläras såsom undantag.

I anledning av föredraget yttrade sig dr Smedslund, prof. Östling, prof. Buch, ordföranden samt föredragaren.

Dr.ing. Albert Sundgren höll vidare ett föredrag om *teknisk forskning i U.S.A.*

Efter föredraget yttrade sig prof. Palmén. Ordföranden framförde samfundets tack till de båda föredragshållarna.

Kemiska Sällskapet i Åbo — Turun Kemistiseura.

Möte — Kokous.

11. X. 1949.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapets i Åbo möte den 11 oktober 1949 i Åbo Akademis Auditorium V. Förhandlingarna leddes av ordföranden, prof. Walter Qvist. Närvarande voro 15 medlemmar samt talrika studenter från Åbo Akademi.

§ 1. Ordföranden förklarade mötet öppnat och hälsade dagens föredragshållare, docenten Terje Enkvist och dr.ing. Leimbach, välkomna.

§ 2. Docenten Terje Enkvist höll därefter ett föredrag, betitlat »Något om sulfatkokets kemi». Föredragshållaren rekapitulerade först äldre forskning rörande ligninets utlösande medels NaSH och stannade härvid vid Klasons, Häggglunds, Browns och Atkins resultat. Vid senare undersökningar av förloppet vid sulfidering av granved med svavelväte vid 100° visade det sig bl.a. att utbytet svavellignin ej förbättras genom att använda stort överskott svavelväte eller om veden före koket malas, kloreras, eller behandlas med syror, alkalier eller andra reagens. Vid kok på granved med H₂S-lösningar i vatten och varierande pH märker man att nettoutlösningen börjar vid ca pH = 5 och stiger till pH = 8. Ytterligare stegring ökar ej utbytet, som för övrigt löper parallellt med den ökade koncentrationen av SH. Det vid dessa undersökningar erhållna ligninet hade likväl visat sig ha överraskande små molekylvikter, men detta visade sig vara riktigt eftersom man kunde konstatera att ligninet under kokningen smalt ned och rann ut i cellernas lumen. Härvid fick det egenskaper, som karakterisera lågmolekylära föreningar.

Slutligen ställde dr Enkvist sina resultat i samband med Erdtmans ligninformler.

Med anledning av föredraget uttalade sig dr Jensen.

§ 3. Dr.ing. Leimbach redogjorde därefter för de *lätta ultracentrifugaggregat*, som numera framställas i Göttingen.

Med anledning av meddelandet ställde prof. Ekwall några frågor till dr Leimbach.

In fidem
Gust. Ad. Holmberg.

Möte — Kokous.

23. XI. 1949.

Protokoll fört vid Kemiska Sällskapet i Åbo möte den 23 november 1949 i Åbo Akademis Auditorium V. Förhandlingarna leddes av ordföranden, prof. Walter Qvist. Närvarande voro 11 medlemmar och några studerande från Akademien.

§ 1. Ordföranden förklarade mötet öppnat.

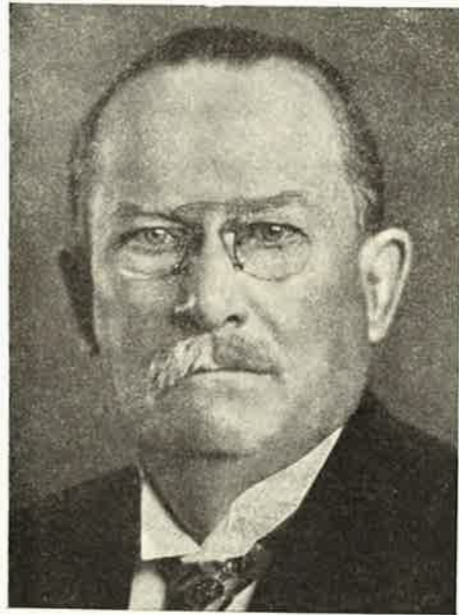
§ 2. Professor Walter Qvist redogjorde därefter för resultat av Tekniska Högskolornas rektorskonferens i Trondheim i maj 1949. Följande diskussioner refererades: förfarandet vid antagandet av nya studerande, praktikantförmedlingen, terminsavgifter, diplomarbeten, doktorsavhandlingar, en eventuell teknologie licentiatexamen, ingenjörstiteln, relationerna mellan högskolorna och till dem anslutna forskningsinstitut samt arrangerandet av allmänbildnings- och språkkurser samt fortsättningskurser för ingenjörer.

§ 3. Fil.dr G.-A. Holmberg redogjorde därefter för en *reaktionsmekanism för hydrolysen av triarylmetylmalonestrar i triarylkarbinoler och osubstituerad malonester*. Föredragshållaren hade medels experimentellt arbete kunnat visa att olikst substituerade malonestrars benägenhet till hydrolys kunde samordnas med resonansen hos motsvarande triarylmetylioner. Härav drogs slutsatsen att en molekyl vatten »framför» estermolekylen utövade en dragande kraft och att man här hade att göra med en kombinerad »push-and-pull»-mekanism lik den som Swains uppställt för alkoholys av trifenylnetylklorid.

Med anledning av föredraget uttalade sig prof. Aspelund.

In fidem
Gust. Ad. Holmberg.

Gust. Komppa †.



Den 21 januari 1949 avled professor Gust. Komppa. Gust. Komppa föddes i Wiborg den 28 juli 1867 och erhöll sin skoluppfostran i sin födelsestad. Trots att han av ekonomiska omständigheter icke kunde fortsätta och avlägga studentexamen, fick han klart för sig i skolan att han skulle bli kemist och efter en kortare tjänstgöring i ett apotek öppnade sig möjligheter för honom att fortsätta sina studier vid Polytekniska Institutet i Finland, i vars fackskola för kemi han inskrevs 1886. Från detta institut utdimitterades han 1890 och erhöll därvid institutets diplom. Komppa fortsatte därefter sina studier vid Alexanders-Universitetet och avlade först filosofiekandidatexamen samt därefter licentiatexamen och promoverades till filosofiedoktor 1894.

Sistnämnda är utnämndes Komppa till biträdande lärare i kemi vid det institut, som han själv genomgått och efter prof. H. A. Wahlforss avgång som lärare i kemi blev Komppa 1899 utnämnd till dennes efterträdare. Då Polytekniska Institutet 1908 ombildades till Tekniska Högskolan i Finland blev Komppa professor i kemi vid densamma och innehade denna professors-tjänst till 1937 då han såsom professor emeritus avgick. Emellertid deltog han i undervisningen även efter sin avgång genom att leda ett flertal diplomarbeten intill 1946.

Mer än ett halvt sekel har Komppa verkat vid Tekniska Högskolan och dess föregångare och då han, utom att han företrädde den kemiska avdelningens viktigaste grundläggande ämne även var, först fackskolans och sedermera den kemiska avdelningens föreståndare, har Gust. Komppa lett och tryckt sin prägel på kemistingenjörernas utbildning i detta land under fem decennier.

Detta är i korta drag Komppas långa, arbetsdryga och resultatrika lärarebana. För undervisningens kall var han utomordentligt egnad, dels för en ovanlig förmåga att klarställa kemins mysterier lättfattligt och klart ständigt med tyngpunkten i det väsentliga, dels för att han såsom experimentator redan från unga år fyllde de högsta mått.

Då Komppa efter avlagda examina trädde ut i livet valde han den lärda banan av inre kallelse för forskning och undervisning. I kemins historia kan den tid, då Komppa började sin vetenskapliga forskning karakteriseras såsom de märkliga organiska syntesernas epok.

Komppa ställde målet mycket högt då han endast 26 år gammal beslöt att genom en serie kemiska reaktioner i laboratoriet framställa en av österns gåtfulla produkter, kamfern, och genom en syntes fastställa dess struktur. Ehuru starten skedde på falskt spår räckte det knappast mer än ett år innan han av övertygelse accepterade Bredts vid denna tid föreslagna formel som ledstjärna för sin syntes. Många voro de besvikelser Komppa måste uppleva då han råkade i återvändsgränder eller icke kunde bemästra materialtillgången. En mästare i tillämpning av nya metoder och att reda sig med små kvantiteter, genomförde Komppa först totalsyntesen av apokamfersyran 1901 och två år senare densamma av kamfersyran, som var kamferns viktigaste länge kända nedbrytningsprodukt. Från denna etapp lyckades han sedan nå fram till ett preparat av kamfern själv, vilket förevisades vid Finska Kemistsamfundets möte i november 1905. Resultatet som vunnits genom mödosamt arbete måste det oaktat ytterligare säkras genom ett övertygande tillbakavisande av ett angrepp, som tvänne internationellt kända kemister Blanc och Thorpe gjorde mot kamfersyrans syntes.

Arbetet på kamfersyntesen förde Komppa över till andra kamferarter och terpenier och föranledde honom att klarställa fenkenernas ännu mer än kamferderivatens nyckfulla kemi. Detta skedde delvis genom fyndigt uttänkta och elegant genomförda synteser, delvis även genom nedbrytning medels ozon och andra oxidationsmedel. Santenets speciella omlagringar och santenonernas struktur har Komppa även klarställt.

Sedan Komppa redan vorden 60 år beviljats medel för avlönande av forskningsassistenter, kunde han i sin ålders höst kröna sin långa bana som terpenernas speciella syntetiker genom att ifylla alla luckor för en framställning av pinenerna från de grundämnen de innehåller, kol och väte. En totalsyntes av alfa- och betapinen hade lekt Komppa i hågen i fyra årtionden och han kände därför en berättigad stolthet över att på gamla dagar hava satt pricken på i och trots alla svårigheter ha bemästrat kolets fyrring kombinerad med en femring. Denna korta skissering av Komppa såsom lärofader och syntesens mästare inrymmer endast några konturer av vad han verkat för kemisk undervisning och vad han skapat som internationell forskare och ingenting av vad han utträttat genom initiativ och mödosamt arbete såsom medborgare, än mindre något om Komppa såsom amatördendrolog.

Många höga utmärkelser kom Komppa till del från olika håll både i hem- och utlandet och han kallades till hedersledamot av många lärda samfund, bl. a. Finska Kemistsamfundet.

Om man i en formel vill sammanfatta Gust. Komppa såsom forskare lyder denna: organisk syntetiker av Guds nåde.

John Palmén.

Kemiska synpunkter på barrträdens systematik.

Holger Erdtman.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets möte den 22 april 1949.

Utredningen av naturprodukternas struktur utgör en av de viktigaste grenarna av den organiska kemien och en, som under de senaste decennierna utvecklats med ofantlig hastighet. Drivjädern till dessa mödosamma arbeten har vanligen varit den rena vetenskapliga nyfikenheten, önskan att avlocka Naturen dess hemligheter, men även hoppet att senare kunna utnyttja lärdomarna i praktiken. I en mycket stor tacksamhetskuld står den organiska kemien härvid till biokemien, som verkat som en uppdragsgivare av stora mått.

Ju flera naturprodukter som blivit utredda, desto tydligare framträda de arkitektoniska principer, efter vilka Naturen arbetar, och genom så att säga jämförande anatomiska studier över naturprodukterna har man kommit fram till mer eller mindre sannolika teorier över deras biosyntes. Tillgången på »märkta atomer» gör det nu möjligt att experimentellt pröva dessa teorier.

Kemisterna bruka ordna det stora tillgängliga materialet efter kemiska principer. Däremot är givetvis i och för sig intet att invända, men några nya synpunkter eller incitament till fortsatt forskning ger detta vanligen icke. Helt annorlunda, om det kemiska materialet ordnas biologiskt systematiskt. Då får vårt kemiska vetande en ny innebörd, ett helt nytt vetenskapligt värde. Då inrangeras det i ett allmännare sammanhang och kan göra tjänst vid försök att utreda de levande organismernas utvecklingshistoria och inbördes släktskapsförhållanden.

Naturprodukterna äro icke alla lika lämpade för detta ändamål; vissa av dem äro t. ex. alltför allmänt livsnödvändiga. Så förekommer oljesyran i praktiskt taget alla levande varelser, djur såväl som växter, och är därför ett föga lämpligt objekt för den, som med kemins hjälp vill bidra till att belysa den biologiska systematiken. Kemiska beståndsdelar i högt special-

serade organ äro likaledes av tvivelaktigt taxonomiskt värde. Man bör söka efter substanser, som uppenbarligen äro ålderdomliga, som förekomma i föga specialiserade, konservativa organ, och som ha föga specialiserad fysiologisk funktion eller alls icke spela någon fysiologisk roll. Substanser, som annars tyckas sakna intresse, få, sedda ur taxonomisk synpunkt, sin stora betydelse.

Egentligen kan det synas vara egendomligt, att icke mer utträttats på detta område än som faktiskt skett. Orsakerna äro flera. För det första äro sällan kemisterna så biologiskt orienterade, att de ha intresse för och förmåga att taxonomiskt utnyttja sitt material. För det andra äro biologerna vanligen icke tillräckligt kemiskt skolade. Som en följd härav har utforskningen av växternas och djurens kemiska beståndsdelar icke gått fram efter biologiskt systematiska linjer. Man har oftast nöjt sig med att isolera och strukturellt utreda substanser av påtaglig praktisk betydelse, såsom färgämnen, alkaloider, biokemiskt viktiga faktorer eller tekniskt viktiga material, såsom fett, kolhydrat, ved o. s. v.

Vid försök att taxonomiskt utnyttja ett kemiskt material eller att rikta den kemiska forskningen in på biologiskt systematiska linjer är det av vikt att man väljer en naturlig grupp av besläktade organismer, som varken är för liten eller för stor. I förra fallet bli slutsatserna för äventyrliga på grund av det biologiska materialets ringhet, i det senare löper man risken att drunkna i ett hav av fakta.

Av olika skäl har jag valt att koncentrera mig på barrträdsgruppen. Den är biologiskt ålderdomlig och är praktiskt betydelsefull och har därför ganska väl undersökts av både kemister och botanister. Den är stor utan att vara oformligt artrik och kan uppdelas i ganska tydligt avgränsade familjer och släkten.

I fortsättningen skall jag mest hålla mig till sådana substanser, som kunna utvinnas ur barrträdens ved, särskilt dess döda kärnved. Orsaken är den, att kärnveden ofta innehåller beståndsdelar utmärkta av en ganska ospecific fysiologisk verkan. De ha ofta betydelse som skyddsmedel mot angrepp av skadeorganismer, sådana som rötsvampar och insekter. Har under utvecklingens lopp ett gott skyddsmedel framkommit, synas träden icke längre »experimentera» med nya sådana. De nedärvas uppenbarligen från art till art i oförändrad eller i obetydligt modifierad form. Den döda kärnveden synes vidare liksom barken kunna betraktas som en avstjälningsplats för en hel del i och för sig likgiltiga slutprodukter i ämnesomsättningen, vilka icke göra någon skada och därför icke utgöra en negativ faktor i växternas kamp för tillvaron. De kunna därför lätt slinka med från art till art.

Barrträdens cellulosa är uppenbarligen alltigenom ganska likartad och därför av ringa taxonomisk betydelse. Förekomsten av andra kolhydrat, t. ex. lärkträdens säregna »arabogalaktaner» är mera betydelsefull. De eteriska oljorna synas även ha ett visst taxonomiskt värde. Barrträdens lignin synes av B. Holmbergs undersökningar att döma vara ganska enhetligt och av guajacyltyp. Dock finnas här undantag. Hibbert och hans medarbetare fastställde i *Podocarpus amarus* och *P. pedunculatus* förekomsten av syringylenheter. Bägge ge också positivt Mäuleprov (rödfärgning av den klorerade veden vid behandling med ammoniak). Genom oxidation med nitrobenzol i närvaro av alkali erhöles vanillin och syringaaldehyd i förhållandet 1 : 1. *Tetraclinis articulata* avvek likaledes på samma sätt från övriga coniferer. I likhet med Holmberg fann Hibbert att chlamydospermer ha »lövvedslignin». *Ephedra*, *Welwitschia* och *Gnetum*arter gävo vanillin och syringaaldehyd i proportionerna 1 : 3, 1 : 1,2 resp. 1 : 2,5.

Cycas, *Ginkgo*, vanliga ormbunkar och lummer synas ha lignin av barrträdstyp.

Klassen *Coniferae* hör till gymnospermerna och är klart avgränsad från såväl en- och tvåhjärtbladiga växter som från kryptogamerna. Botanisterna äro icke helt överens om coniferernas systematik. Denna osäkerhet gör det möjligt för kemisterna att, där tvekan råder, bidraga med självständiga synpunkter.

Tabell I är en sammanställning av de nutida coniferernas och några närslutna klassers systematik, för vilken jag har tagt tacka vår svenske specialist på coniferernas systematik, professor R. Florin i Stockholm. Tabell II ger en uppfattning om de olika släktenas nutida utbredning.

Tabell I.

DE RECENTA GYMNOSPERMERNAS OCH CHLAMYDOSPERMERNAS SYSTEMATIK.

Gymnospermae (ca 640 arter).

Klass: Cycadinae.

Ordning: Cycadales. *Familj:* Cycadaceae. *Släkten:* *Cycas* (8), *Bowenia* (1), *Macrozamia* (9), *Stangeria* (1), *Encephalartos* (14), *Dioon* (3), *Microcycas* (1), *Ceratozamia* (2), *Zamia* (26).

Klass: Ginkgoinae.

Ordning: Ginkgoales. *Familj:* Ginkgoaceae. *Släkte:* *Ginkgo* (1).

Klass: Coniferae.

Ordning: Araucariales. *Familj:* Araucariaceae. *Släkten:* *Araucaria* (ca 15), *Agathis* (ca 15).

Ordning: Podocarpaceles. *Familj:* Podocarpaceae. *Släkten:* *Pherosphaera* (2), *Microcachrys* (1), *Saxegothaea* (1), *Dacrydium* (ca 25), *Acropyle* (3), *Podocarpus* (ca 110), *Phyllocladus* (6).

Ordning: Pinales. Familj: Pinaceae. Släkten: Abies (ca 40), *Keteleeria* (3), *Pseudotsuga* (7), *Tsuga* (14), *Picea* (ca 40), *Pseudolarix* (1), *Larix* (10), *Cedrus* (4), *Pinus* (ca 90).

Ordning: Cupressales. Familj: Taxodiaceae. Släkten: Sciadopitys (1), *Sequoia* (1), *Sequoiadendron* (1), *Metasequoia* (1), *Taxodium* (3), *Glyptostrobus* (1), *Cryptomeria* (1), *Athrotaxis* (3), *Taiwania* (1), *Cunninghamia* (2). *Familj: Cupressaceae. Släkten: Actinostrobus* (2), *Callitris* (ca 20), *Neocallitropsis* (1), *Tetraclinis* (1), *Widdringtonia* (5), *Fitzroya* (1), *Diselma* (1), *Thujopsis* (1), *Thuja* (5), *Biota* (1), *Microbiota* (1), *Libocedrus* (9), *Pilgerodendron* (1), *Fokienia* (3), *Cupressus* (20), *Chamaecyparis* (6), *Arceuthos* (1), *Juniperus* (ca 70).

Ordning: Cephalotaxales. Familj: Cephalotaxaceae. Släkte: Cephalotaxus (5).

Klass: Taxinae.

Ordning: Taxales. Familj: Taxaceae. Släkten: Taxus (7), *Torreya* (5), *Amentotaxus* (1), *Nothotaxus* (= *Pseudotaxus*) (1), *Austrotaxus* (1).

Chlamydospermae.

Klass: Gnetinae.

Ordning: Ephedrales. Familj: Ephedraceae. Släkte: Ephedra (ca 40).

Ordning: Welwitschiales. Familj: Welwitschiaceae. Släkte: Welwitschia (1).

Ordning: Gnetales. Familj: Gnetaceae. Släkte: Gnetum (ca 30).

Tabell II.

BARTRÄDENS OCH TAXINEERNAS GEOGRAFISKA UTBREDNING.

<i>Araucaria</i>	Brasilien, Chile, Ö. Australien, Polynesien.
<i>Agathis</i>	Malesien, Melanesien, Ö. Australien, Nya Zeeland.
<i>Ptherosphaera</i>	Tasmanien, Ö. Australien.
<i>Microcachrys</i>	Tasmanien.
<i>Saxegothaea</i>	Chile.
<i>Dacrydium</i>	Melanesien, Polynesien, Tasmanien, Nya Zeeland, Chile.
<i>Acropyle</i>	Nya Caledonien, Fijiöarna.
<i>Podocarpus</i>	Ostasien (norr ut till S. Japan), S. halvklotet, även tropikernas bergstrakter och Malesien.
<i>Phyllocladus</i>	Ö. Malesien, Nya Guinea, Nya Zeeland, Tasmanien.
<i>Abies</i>	Mell. & S. Europa, Centr. & Ostasien, Nordamerika söderut till Guatemala.
<i>Keteleeria</i>	Kina, Formosa.
<i>Pseudotsuga</i>	V. Nordamerika, Ostasien.
<i>Tsuga</i>	Asien från Himalaya till Japan, Nordamerika.
<i>Picea</i>	Ostasien, Nord- & Centr.-Asien, Nordamerika, Europa.
<i>Pseudolarix</i>	Kina.
<i>Larix</i>	N. halvklotets bergstrakter och subarktiska områden.
<i>Cedrus</i>	Medelhavsområdet, V. Himalaya.
<i>Pinus</i>	N. halvklotet, endast på Sundaöarna överskridande ekvatorn.
<i>Sciadopitys</i>	Japan.
<i>Sequoia</i>	V. Nordamerika.
<i>Sequoiadendron</i>	V. Nordamerika.
<i>Metasequoia</i>	Kina.
<i>Taxodium</i>	S. Ö. Förenta staterna, Mexiko.
<i>Glyptostrobus</i>	Kina.

Cryptomeria Japan, Kina.
Athrotaxis Tasmanien.
Taiwania Kina, Formosa.
Cunninghamia Kina, Formosa.

Actinostrobus V. Australien.
Callitris Australien, Tasmanien, Nya Kaledonien.
Neocallitropsis Nya Kaledonien.
Tetraclinis S. Spanien, N. V. Afrika.
Widdringtonia S. Afrika, S. Ö. trop. Afrika.
Fitzroya Chile.
Diselma Tasmanien.
Thujopsis Japan.
Thuja Ostasien, Nordamerika.
Biota N. Ö. Kina, Mandschuriet, Korea.
Microbiota Ö. Sibirien.
Libocedrus Kalifornien, Chile, Kina, Formosa, Nya Zeeland, Nya Kaledonien, Nya Guinea, Moluckerna.

Pilgerodendron Chile.
Fokienia Kina.
Cupressus V. Nordamerika, Asien västerut till Ö. Medelhavsområdet
Chamaecyparis Nordamerika, Japan, Formosa.
Arceuthos Ö. Medelhavsområdet.
Juniperus Nordamerika, Mell. Amerika, Västindien, Europa, N. & Ö. Afrika, Främre Asien — Ostasien.

Cephalotaxus Asien från trop. Himalaya över Kina till S. & Mell. Japan.

Taxus Europa, Medelhavsområdet, Asien, Nordamerika.
Torreya Japan, Kina, Kalifornien, Florida.
Amentotaxus Kina, Formosa.
Nothotaxus S. Ö. Kina.
Austrotaxus Nya Kaledonien.

Ordning Araucariales.

Araucariornas och Agathissläktets kemi är ännu ganska outredd. Araucariorna innehålla seskviterpenalkoholen eudesmol (I)*, *Agathis australis*, »kauri», en hartssyra av intressant typ, agathissyra (II), som skiljer sig från den vanliga abietinsyra-gruppen, men som innehåller samma kolskelett som phytol (III).

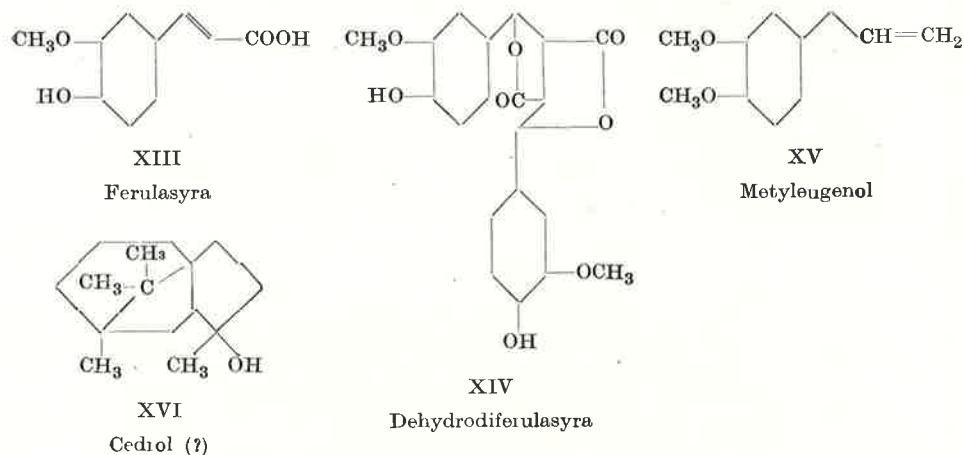
Ordning Podocarpaceles.

Bland kärnvedsbeståndsdelarna av *Podocarpus dacrydioides* (»kahikatea») och *Dacrydium cupressinum* (»rimu») märkes en egenartad hartssyra av fenolisk typ, den s. k. podocarpinsyran (IV), där en aromatisering av ring C möjligen förorsakat en avspjälkning av en tidigare isopropylgrupp vid *.

Vi ha nyligen funnit, att denna syra i kraft av sin fenoliska natur är en fungicid substans. *Podocarpus ferrugineus* (»miro») bildar en närbesläktad fenol, ferruginol (V), som vi emellertid ännu icke haft tillfälle att pröva på antibiotiska egenskaper.

* Denna uppgift tarvar bekräftelse; är sannolikt felaktig.

En följeslagare är conidendrin (XII), en dehydreringsprodukt av matairesinolen. Matairesinolen synes själv utgöra en dehydreringsprodukt av enkla C_6C_3 -enheter, sannolikt coniferylaldehyd. En lättare tillgänglig C_6C_3 -substans, ferulasyran (XIII), även den en naturprodukt, kunde jag nämligen dehydrera till en dubbelmolekyl, för vilken av teoretiska skäl strukturformeln XIV föreslogs. Denna strukturformel har senare visats vara riktig (R. D. Haworth).



Veden av *Dacrydium Franklinii* innehåller en flyktig olja, som till 98 % består av metyleugenol (XV).

Då C_6C_3 -enheter uppenbarligen ingå i lignin och utgöra dess byggnadselement, uppställde jag år 1933 den teorin, att även ligninet är en oxidativ polymerisationsprodukt av enkla C_6C_3 -substanser, såsom t.ex. coniferylalkohol, vars glukosid, coniferin, är en vanlig beståndsdel i sav.

Veden av *Dacrydium elatum* innehåller en insektsdödande seskviterpenalkohol, cedrol*, av ännu icke fullt säkerställd struktur (möjligen XVI).

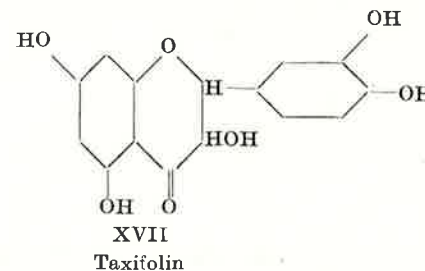
Naturligtvis är vår kännedom om ordningen Podocarpaceae kemi ännu alltför bristfällig för att fresta en kemist till bestämda åsikter om dess relationer till andra ordningar inom coniferklassen, men både hartssyror och fenoliska substanser överensstämmer snarast med substanser funna i ordningen Pinales. Givetvis är det möjligt att Araucariales' kemi i framtiden kan komma att verka ännu mer pinalesbetonad än Podocarpaceae'. En grundlig kemisk undersökning av ordningen Araucariales är mycket önskvärd.

* Denna uppgift tarvar bekräftelse.

Ordning Pinales.

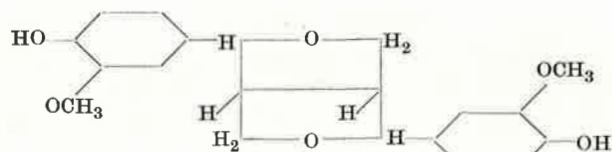
Ordningen Pinales är den största och hittills ekonomiskt viktigaste av barrträdsordningarna. Det är därför helt naturligt, att den är i kemiskt avseende bättre känd än övriga ordningar.

Abies-arterna, ädelgranarna, ha ännu icke lämnat några kärvedsbeståndsdelar av större intresse. *Pseudotsuga Douglasii* (synonym, *taxifolia*), Nordamerikas väldiga, ekonomiskt betydelsefulla »Douglas fir», innehåller i sin kärved och bark en säregen, nyligen av Pew utredd flavanolon, »taxifolin» (XVII):

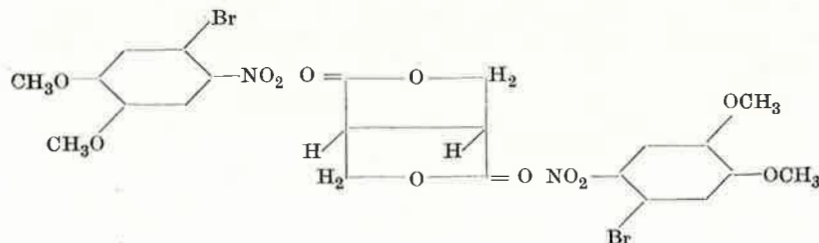


Hemlockträden, *Tsuga*-arterna, synas alla innehålla conidendrin (XII), i likhet med taxifolin en praktiskt taget ogiftig substans. *Tsuga heterophylla*, »western hemlock», användes i Amerika i stor utsträckning för framställning av sulfitmassa och i avlutarna återfinnes conidendrinet, »sulfitlutlaktonen», i riklig mängd. Det kan enligt uppgift lätt utvinnas i en mängd av åtskilliga ton per dag. Demetylerad med lämpliga medel ger den metoxylfritt nor-conidendrin. Vi ha nyligen visat, att nor-conidendrin är en demetylerad isomeriseringsprodukt av den vanliga sulfitlutlaktonen. Vid metylering ger nor-conidendrinet nämligen β -conidendrindimetyleter, en substans, som tidigare erhållits av Holmberg genom isomerisering av α -conidendrindimetyleter, den vanliga sulfitlutlaktens dimetyleter. β -nor-conidendrin har visat sig vara ett utmärkt antioxiderande medel för fett. Möjligheter föreligga sålunda, att denna »rent vetenskapliga kuriositet» kan få ekonomisk betydelse. Conidendrin förekommer även i många *Picea*-arter och det var ur avlutarna från sulfitkokning av granved, som Holmberg utvann denna centralfigur inom lignankemin.

Många granarter och även tallarter bilda ett speciellt särpräglingsharts, »övervallningsharts», vår vanliga »tuggkäda». Härur kan förutom ferulasyra (XIII) och dess demetyleringsprodukt kaffesyra utvinnas en lignan, som benämns pinoresinol (XVIII). Dess struktur, som jag länge bearbetat, är nu känd. Även konfigurationen är ganska väl känd.



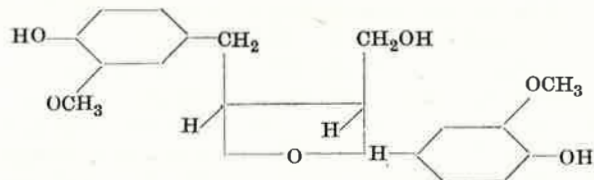
XVIII
Pinoresinol



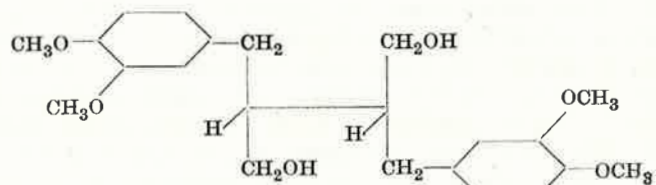
XVIIIa

Analogien med dehydro-diferulasyran (XIV) är uppenbar. (Mittstyckets H₂ behöves blott utbytas mot O.) En elegant nedbrytning av pinoresinoldimetylerens dibromderivat med salpetersyra genomfördes nyligen i Stockholm av Jarl Gripenberg och spjälkningsprodukterna äro angivna i formel XVIII a.

Lärkträden, Larix-arterna, ha en rötfast kärnved. Vad resistensen beror på är dock icke känt. Lärkarna sammanknytas emellertid med granarna (och tallarna) genom en substans, som förekommer i lärkarnas hartsexsudat, den s.k. lariciresinolen (XIX).



XIX
Lariciresinol



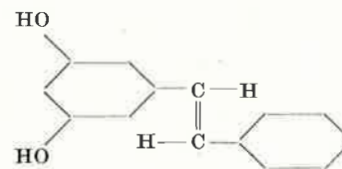
XX

Lariciresinolens dimetyler kan å ena sidan erhållas genom försiktig katalytisk hydrering av pinoresinoldimetyler, å andra sidan överförs till conidendrindimetyler. Fullständigare hydrering ger en primär dialkohol (XX), varur matairesinolens (XI) dimetyler kan framställas. (R. D. Haworth.) Genetiskt, strukturellt och konfiguratvtt hëra alltså dessa substanser ihop, och de antyda en släktskap mellan Tsuga, Picea, Pinus och Larix. Att besläktade lignaner förekomma inom vitt skilda familjer i växtriket är icke på något sätt oroande i systematiskt avseende. Samma substans kan ha »upptäckts» på olika håll och parallellutvecklingar äro vanliga i naturen.

Släktet Pinus, tallsläktet, är ett av coniferernas största släkten och omfattar ett nittiotal arter. Av denna anledning har Pinus-släktet speciell betydelse i kemiskt taxonomiskt avseende, och vi ha nedlagt stor möda på genomforskningen av tallarnas, speciellt deras kärnveds kemi. Fillic. G. Lindstedt har för närvarande en stor undersökning igång i Stockholm.

Botaniskt kan Pinus-släktet indelas i tvenne stora grupper, haploxyton- och diploxyton-typerna. De flesta haploxyton-arterna ha fem barr i knippet, diploxyton-arterna två eller tre, men detta är icke den botaniska skiljelinjen mellan grupperna.

Den kemiska utforskningen av tallsläktet har visat, att tydliga skillnader föreligga mellan dessa grupper. Emellertid synes det vara utmärkande för hela släktet Pinus, att kärnveden innehåller en karakteristisk, starkt toxisk fenol, pinosylvin (XXI), dess monometyler eller dimetyler. Ibland förekomma blandningar av dessa tre.



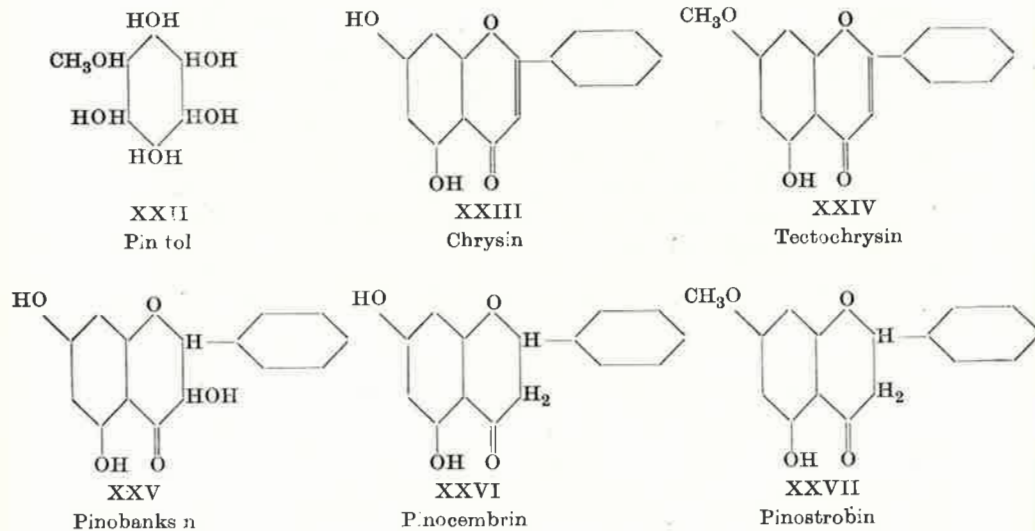
XXI
Pinosylvin

Pinosylvinet är talkärnvedens fungicida och insektrepellerande substans och förhindrar genom sin kondensation med ligninet uppslutningen av talkärnveden enligt den normala sulfitetoden. Det var det senare förhållandet, som ledde till dess upptäckt. Pinosylvinet har i Stockholm varit föremål för omfattande undersökningar. Talkärnved *) kan innehålla mycket växlande mängder pinosylvinfenoler (0,1—2 %), och

* Kärnveden i grenved av tall kan innehålla ännu större mängder pinosylvinfenoler.

mycket tyder på att pinosylvinhalten är rasligt betingad. Vid försök att rasförädla tallen bör därför pinosylvinproduktionsförmågan tillmätas stor betydelse. Det är ju närmast kärnvedens pinosylvinhalt, som betingar tallvirkets värde. En mycket omfattande undersökning av pinosylvinhalten och pinosylvinets fördelning i olika delar av kärnveden av vår vanliga tall (*Pinus silvestris*) är för närvarande igång. Flera hundra träd från hela Sverige undersökas, och resultatet bör ge oss en god översikt över beskaffenheten av våra tallars kärnved.

Haploxyton-gruppens tallar inlagra i kärnveden pinitol, ofta förbluffande mycket. Pinitol är en optiskt aktiv inositolmonometyleter, XXII. I tallarnas kärnved förekommer vidare ofta fri l-arabinos. De flesta undersökta haploxyton-tallar bilda dessutom flavonartade substanser, t.ex. chrysin (XXIII), tecto-chrysin (XXIV), pinocembrin (XXVI), pinostrobin (XXVII) och strobopinin.



Den senaste innehåller en extra, vid kol bunden metylgrupp och är måhända ett derivat av metylfloroglucin av pinocembrintyp.

Diploxyton-arterna innehålla liknande substanser. Pinocembrinet (XXVI) är t.ex. vanligt förekommande. En annan hydrerad flavon, pinobanksin (XXV), förekommer här, vars struktur nu synes vara praktiskt taget säkerställd.

Egendomligt nog tyckas inga diploxyton-tallar äga förmågan att dehydrera sina flavanonderivat till motsvarande flavoner.

Kärnvedskomponenter hos *Pinus*arter.

Underavdelningar och arter	Pinitol	Arabinos	Pinosylvin	Pinosylvinmonometyleter	Pinocembrin	Pinostrobin	Pinobanksin	Strobopinin	Chrysin	Tecto-chrysin
<i>Haploxyton:</i>										
<i>P. cembra</i>	+	?	—	+	+	—			+	+
<i>P. strobus</i>	+	?	—	+	+	+	(+)	+	+	+
<i>P. Lambertiana</i>	+	+	—	—	—	+	—	+	—	+
<i>P. monticola</i>	+	+	—	—	—	—	—	+	+	+
<i>P. parviflora</i>	+		—	+	+				+	+
<i>P. excelsa</i>	+	+	—	+	+	—	+	—	+	+
<i>Diploxyton:</i>										
<i>P. silvestris</i>	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—
<i>P. halepensis</i>	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—
<i>P. nigra</i>	—	?	+	+	—	—	—	—	—	—
<i>P. resinosa</i>	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—
<i>P. montana</i> (mugo)	—	?	+	+	+	—	—	—	—	—
<i>P. pinea</i>	—	+	—	+	+	—	—	—	—	—
<i>P. radiata</i>	—	+	—	+	+	—	+	—	—	—
<i>P. Banksiana</i>	—	+	+	+	+	—	+	—	—	—
<i>P. contorta</i>	—	+	+	+	+	—	+	—	—	—
<i>P. pinaster</i>	—	+	+	+	+	—	+	—	—	—
<i>P. ponderosa</i>	—	+	+	+	+	—	+	—	—	—
<i>P. Jeffreyi</i>	—	+	—	+	+	—	—	—	—	—

Denna färdighet synes vara reserverad för haploxyton-tallarna. Ej heller har ännu pinosylvin isolerats ur någon haploxyton-tall, endast pinosylvinmonometyleter. Haploxyton- och diploxyton-grupperna kunna botaniskt uppdelas i undergrupper, och det är av intresse, att så även tycks vara förhållandet i kemiskt avseende. *Pinus Banksiana*, *P. contorta* (Murrayana) och *P. radiata* äro t.ex. pinobanksinförande. Den enklaste kemien har, synes det, vår vanliga tall, *Pinus silvestris*, och Aleppotallen, *Pinus halepensis*. (Blott pinosylvin och dess monometyleter.) När ytterligare ett antal tallars kärnved blivit undersökt, torde vi bli i stånd att uppställa ett »kemiskt system» för släktet *Pinus*. Givetvis få icke kemisterna räkna ett sådant system som allena saliggörande. Det blir de botaniska fackmännens sak att utnyttja kemisternas fakta. Att en kemisk karaktär har ett bevis-

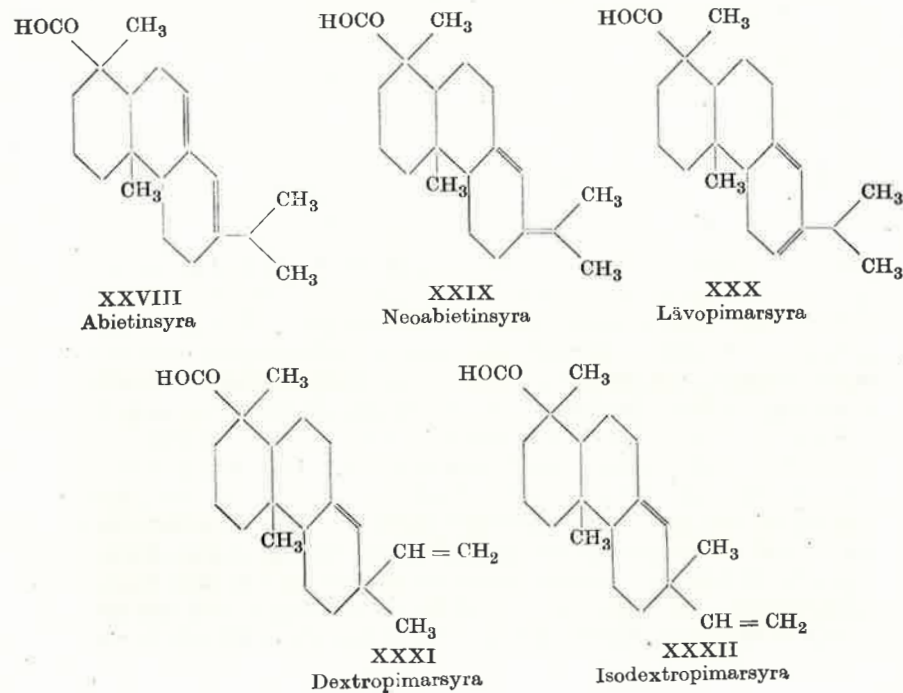
värde likaväl som de botaniska ligger emellertid i öppen dag, och det är ju önskvärt, att de systematiska frågorna belysas från så olikartade utgångspunkter som möjligt.

I skrivande stund ser vårt schema över tallsläktets kärnvedskemi ut på följande sätt (s. 67). Det skall emellertid kompletteras med ett flertal andra arter. De flesta uppgifterna härröra sig från ett ännu icke publicerat arbete av G. Lindstedt.

Som redan nämnts, innehålla flera tallars övervallningshartser lignanen pinoresinol. Någon »sulfitlaktakton» ha vi dock aldrig stött på i tallarnas kärnved. Nyligen fick jag emellertid av Dr Harris i Hercules Powder Company, Wilmington, Delaware, ett meddelande om att han funnit en substans, som otvivelaktigt är en lignan, i kärnveden från en amerikansk tallart. Det rör sig om en lakton, möjligen en hydroxi-matairesinol. Den är icke identisk med conidendrin.

Bryggor slås mellan gran- och tallsläktena genom dessa lignaner. Hartssyror och terpenier utgöra andra förbindelseänkar. Gran och tall innehålla båda hartssyror av abietinsyratyp.

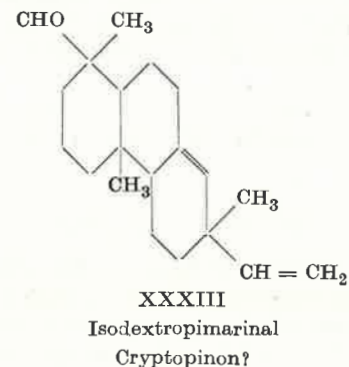
Harris har nyligen genom att utnyttja specifika fällningsmedel av typen cyclohexylamin, dietyl- och diamylamin fört den komplicerade hartssyrakemin ett stort steg framåt. Flera nya hartssyror ha isolerats, och strukturerna äro nu kända med en mycket hög grad av sannolikhet. (XXVIII—XXXII.)



Tallarnas harts innehåller hartssyror tillhörande såväl phytoltypen (t. ex. dextropimarsyra) som »squalentypen» (t. ex. abietinsyra). Samma förhållande mötte vi i ordningen Podocarpaceae (släktet Dacrydium).

Harris' metoder för uppdelning av hartssyror komma för oss synnerligen lägligt, då de möjliggöra en undersökning av de hartssyrafraktioner, vilka vi tillvaratagit vid arbetena över tallarnas fenoliska kärnvedsbeståndsdelar. Att en skillnad föreligger mellan haploxylen- och diploxylen-tallarnas harts synes vara uppenbart. Alla eterextrakt av diploxylen-tallarna kristallisera mycket villigt. Haploxylen-tallarnas eterextrakt förbli länge tjockflytande.

Sörensen i Trondheim har ur tallharts isolerat en neutral, karbonylhaltig diterpen, som han kallar cryptopinon. Samma substans har sedan isolerats ur det med eter utlösbara hartset från flera olika tallarter, som vi sänt till Trondheim för undersökning. Harris isolerade nyligen en aldehyd, »isodextropimarinal», som han förmodar vara identisk med Sörensens cryptopinon, och erhöi därur genom oxidation isodextropimarsyra (XXXII)*. Aldehyden synes sålunda ha strukturen XXXIII.

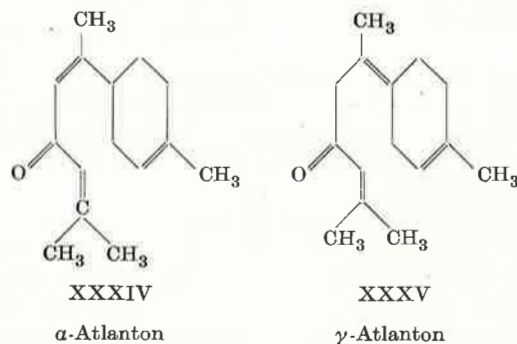


Klart är, att isodextropimarinalen kan vara en modersubstans till isodextropimarsyra. Man kan i framtiden vänta sig upptäckter av nya diterpenaldehyder — och deras reduktionsprodukter, alkoholer och kolväten — i hartsernas neutralfraktioner.

Ur Cedrus-arternas ved har man ännu icke isolerat några fenoliska beståndsdelar, annars vanliga komponenter i Pinales-ordningen. Himalayas ståtliga deodarträd, Cedrus deodara, innehåller liksom Atlascedern, Cedrus atlantica, en komplicerad

* Enligt privatmeddelande från professor Sörensen torde emellertid cryptopinon och isodextropimarinal icke vara identiska.

blandning av alkoholiska och ketoniska terpenoïda substanser. De senare, α - och γ -atlanton, ha isolerats i relativt rent tillstånd, och de strukturformler, som uppställts, synas vara väl grundade (XXXIV och XXXV).



Atlantonpreparaten äro givetvis förorenade av motsvarande »limonenformer». Vi ha ännu icke haft möjlighet att undersöka de rena ketoniska fraktionerna, men råpreparat av »atlanton» hade fungicid verkan. Cederkärnved är mycket rötresistent. Libanoncederns, *Cedrus libani*, ved skall innehålla thujon, som är ett starkt gift.

Vi lämna härmed ordningen Pinales med intrycket av att här terpenoïda och fenoliska substanser av olika slag konkurrera om vårt intresse.

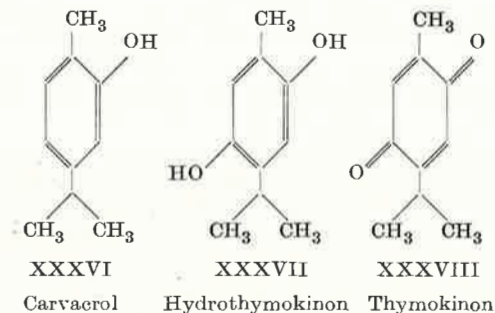
Ordning Cupressales.

Denna ordning omfattar familjerna Taxodiaceae och Cupressaceae. Till taxodiaceagruppern höra barrträdens jättar, *Sequoia sempervirens* (»redwood») och *Sequoiadendron giganteum* — jättesequoian —, den amerikanska sumpcypressen, *Taxodium*, och *Metasequoian*, som nyligen väckt sensation i botaniska kretsar. Den var tidigare känd endast som fossil, men har nu hittats livslevande i Kina. Alla kända taxodiaceer synas ha ovanligt resistent kärnved. I intet fall känner man emellertid orsaken härtill. Veden av *Sciadopitys* och *Cunninghamia* innehåller den insektrepellerande cedrolen (XVI). *Sequoia sempervirens* kärnved kan ligga oförändrad i århundraden ute i Californiens jätteskogar. Den innehåller rikliga mängder extraherbara »garvämmen» av catechintyp. Om dessa äro orsaken till vedens rötresistens är emellertid ännu oklart och är i grund och botten ganska osannolikt, då likartade garvämmen vanligen synas ha låg toxicitet. Några fenoliska beståndsdelar, t.ex. sequoyin, stå möjligen dessa garvämmena nära, men deras struktur är

ännu högst ofullständigt känd. Egendomlig är förekomsten av pinitol (XXII) och en besläktad inositolmetyleter, sequoyit, i kärnveden av redwood. Flera taxodiaceer innehålla mer eller mindre kända terpenener eller seskviterpenener, men om deras fysiologiska egenskaper är man föga underrättad. En grundligare undersökning av taxodiaceernas kärnved är mycket önskvärd.

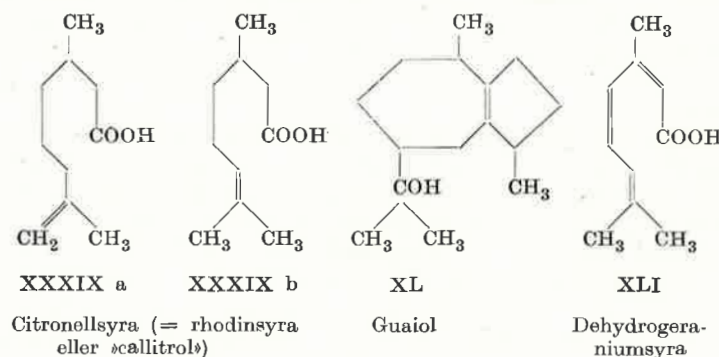
Familjen Cupressaceae är betydligt bättre känd, ehuru även här stora luckor förekomma. Familjen är uppdelad i många släkten, av vilka flera äro ganska svårtillgängliga eller av föga teknisk betydelse och därför ha rönt liten uppmärksamhet från kemisternas sida. Ett genomgående drag synes vara, att familjen är fattig på fenoliska kärnvedsbeståndsdelar men rik på säregna terpenoïda substanser. Möjligen är detta blott en skenbar egendomlighet för familjen. Kärnvedsbeståndsdelarna ha vanligen utvunnits genom vattenångdestillation av veden. Detta är en enkel och billig metod, men den är olämplig för noggrannare undersökningar, då många fenoliska substanser icke äro flyktiga med vattenånga. Vi arbeta därför alltid med extraktion.

Tetraclinis articulata, ett afrikanskt barrträd, som lämnar sandarakharts, bildar fenoler. Dessa äro emellertid av terpenoid natur, nämligen carvacrol (XXXVI) och hydrothymokinon (XXXVII).



Vattenångdestillat av denna ved innehåller dessutom thymokinon (XXXVIII). Docent Rennerfelt har undersökt dessa substansers fungicida egenskaper, och carvacrolen har visat sig vara starkt verksam. Hydrothymokinon är mindre starkt aktiv, thymokinonen har däremot högre aktivitet. Då hydrothymokinon lätt oxideras av vissa enzym till thymokinon, kan man möjligen uppfatta hydrothymokinonen som ett »potentiellt» antibioticum, vilket »aktiveras» genom dehydrering till kärnen vid skada på kärnveden, förorsakad t.ex. av grenbrott.

Många Callitrisarter innehålla 1-citronellsyra (= 1-rhodinsyra) (XXXIX a och b), cedrol (XVI) och guaiol (XL).

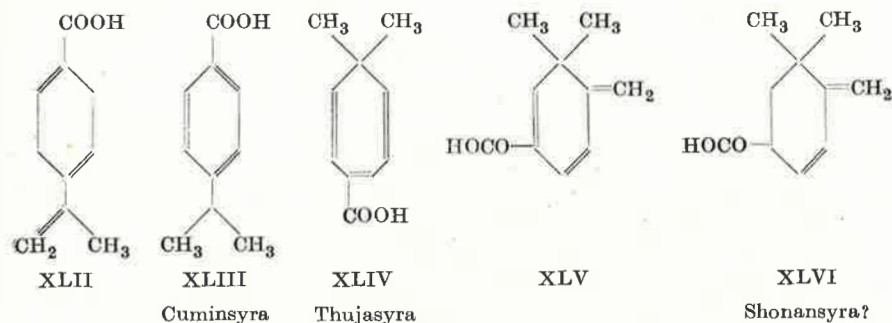


1-citronellsyran är starkt toxisk mot både rötsvampar och insekter, vilket kanske kan verka egendomligt. Faktum är emellertid, att lägre fettsyror ofta icke äro så oskyldiga, som man vanligen föreställer sig. Många av dem, särskilt de omättade, ha stark fysiologisk aktivitet. Härtill kommer hos citronellsyran dess förgrenade kolkedja. Att sådana molekyler icke äro harmlösa veta vi från tuberkelkemin. Var och en, som arbetat med citronellsyra eller dess dihydroderivat, tetrahydrogeraniumsyra, torde ha fått erfara dessa ämnens obehagliga effekt på huden. Man kan förmoda, att de påverka lipoidsikten i cellerna. Cedrol och guaiol synas vara överksamma mot rötsvampar, men bägge inverka starkt toxiskt på insekter, t. ex. termiter.

Widdringtonia synes innehålla cedrol. Thujopsis dolabrata, japanernas »hiba», hos oss ibland odlad på kyrkogårdar, innehåller citronellsyra. En egendomlig substans av samma typ finns i kärnveden av Callitropsis (Neocallitropsis) araucarioides, nämligen dehydrogeraniumsyra (XLI) (förestrad med geraniol). Samma ved innehåller eudesmol (I).

Av thujorna märkes Thuja plicata, Nordamerikas »western red cedar», ett i sitt hemland jättelikt, ekonomiskt mycket betydelsefullt träd. I Sverige odlas det här och var, främst i Böda på Öland. Dess kärnvedsantibiotica ha nyligen varit föremål för ingående undersökningar på Tekniska Högskolan i Stockholm av Jarl Gripenberg. En kärnvedsbeståndsdel av sur natur, som benämnts dehydroperillasyra, var redan känd. På goda grunder hade man tillskrivit den en struktur (XLII), besläktad med perillasyrans. En närmare undersökning har emellertid visat, att denna strukturformel är felaktig. Absorptionspektrum tyder på förekomsten av större konjugerade system

och hexahydro-»dehydroperillasyra» är varken identisk med *cis*- eller med *trans*-hexahydrocuminsyra. Syran, som vi nu benämna thujasyra, undergår i sur lösning en omilagring till cuminsyra (XLIII). Den fysiologiskt ganska överksamma syrans struktur är ännu oklar, men vi luta alltmera åt endera av formlerna XLIV och XLV*.



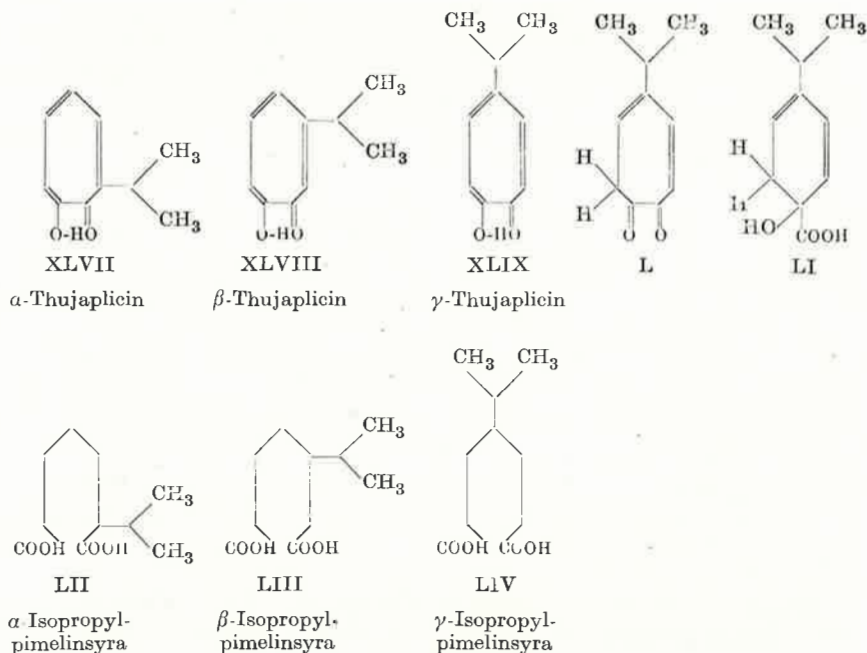
Bägge strukturerna förklara övergången till cuminsyra. Gem-dimetylgruppen är säkrad, då dimetylmalonsyra är en oxidationsprodukt av thujasyran.

En annan substans av samma bruttoformel som thujasyran ansågs tidigare ha fenolisk struktur på grund av dess svagt sura egenskaper och dess färgreaktion med ferriklorid. Denna substans var starkt toxisk.

Gripenberg lyckades isolera denna substans samt ytterligare en isomer ur ett exemplar av Thuja plicata, som vuxit på Böda. Från amerikanen A. B. Anderson, som tidigare bearbetat amerikanska exemplar, erhöles vi en fraktion av »fenol från Thuja plicata». Denna gav till vår häpnad ytterligare ännu en isomer. De tre sistnämnda substanserna, alla starkt toxiska mot såväl fisk som rötsvampar, visade likartade U. V.-spektra och röjde därigenom en nära kemisk släktskap. Genom successiv hydrering och oxidation av hexahydroprodukterna lyckades Gripenberg på sannskyldig rekordtid helt utreda dessa märkliga substansers struktur. Oxidationsprodukterna voro α -, β - och γ -isopropylpimelinsyra (LII, LIII och LIV), och härur och genom flera andra reaktioner kunde strukturerna härledas. Substanserna, som benämnts α -, β - och γ -thujaplicin, ha strukturerna XLVII, XLVIII och XLIX.

* Tillägg i korrekturet (5 nov. 1949):

Gripenberg har senare visat, att XLIV är den korrekta strukturformeln. Det är därför möjligt, att shonansyra (se släktet Libocedrus) har en analog struktur, t. ex. utgör optiskt aktiv dihydro-thujasyra.

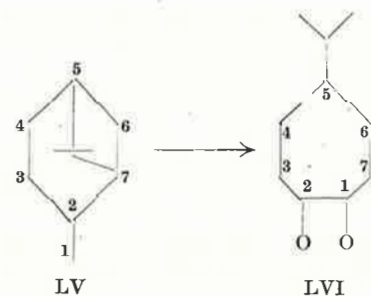


En egendomlig men lätttydbar omlagring undergår γ -thujaplicin (XLIX) vid smältning med alkali. Genom en benzilsyraomlagring (via L och LI) uppkommer nämligen cuminsyra (XLIII).

Liknande strukturformler synas några naturprodukter besitta, nämligen vissa av Raistrick isolerade ämnesomsättningsprodukter av några mögelarter (stipitatsyra, puberulsyra, puberulonsyra), vidare den biologiskt så betydelsefulla alkaloiden colchicin samt den för alla peroxid-kemister välbekanta pyrogalloloxidationsprodukten purpurogallin. Den senare skall som glukosid (dryophantin) förekomma i vissa slag av galläpplen.

Thujaplicinerna äro icke uppbyggda enligt »isoprenregeln». Icke förty måste man misstänka, att de äro besläktade med terpenerna*. Ett — formellt — sammanhang med pinan åskådliggöres av formlerna LV och LVI.

* Detta antagande stödes i hög grad av att vi nyligen ur kärnveden av *Chamaecyparis nootkatensis* lyckats isolera en med thujaplicinerna besläktad substans, »nootkatin», av bruttoformeln $C_{15}H_{20}O_2$. Nootkatin är tydligen en »s.-kwitterpen» av thujaplicintyp.



Thuja plicatas kärnved innehåller 1-arabinos. Det från Thujorna separerade släktet *Biota* med arten *B. orientalis*, kinesisk »arbor vitae», livsträdet, tyckes även kemiskt skilja sig från de äkta thujorna. Thujon synes nämligen ej förekomma i barren. Kärnveden är tyvärr ännu ej undersökt.

Libocedrus-släktet, vars egendomliga utbredning runt Stilla Oceanen tyder på en tidig geografisk uppdelning och därefter separat utveckling, är ännu mycket ofullständigt genomforskat. En art, *Libocedrus formosana*, vars kärnved är mycket resistent mot rötsvampar och termiter, innehåller en serie substanser, som möjligen kunna vara besläktade med thujaföreningarna. En av dessa, en syra benämnd shonansyra, har varit föremål för ganska ingående undersökningar. Dess struktur är väl icke fullt säkerställd, men mycket tyder på att den har konstitutionen XLVI.

Om thujasyran skulle visa sig ha strukturen XLV, vore den en dehydroshonansyra och därmed skulle en intressant brygga slås mellan *Thuja* och *Libocedrus*.

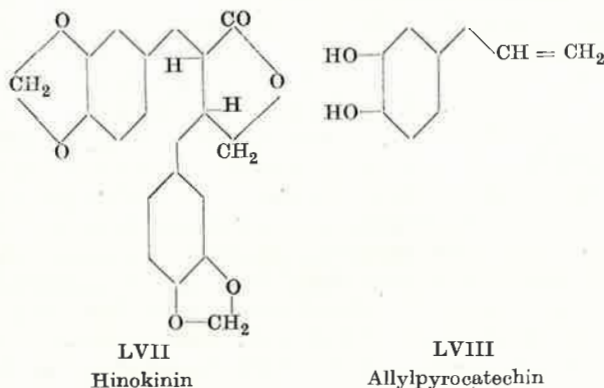
Släktet *Cupressus* är ganska artrikt. Ändå tycks ingen enda arts kärnved ha blivit närmare undersökt. De nära besläktade *Chamaecyparis*arterna äro något bättre kända och bjuda på vissa överraskningar. De synas arbeta både efter fenoliska och terpenoida principer. Sålunda innehåller japanernas »hinoki», *Chamaecyparis obtusa*, en substans, eller kanske en substansblandning, som sannolikt står thujaplicinerna nära, den s. k. hinokitiolen. I likhet med thujaplicinerna ger hinokitiol metallkomplex. De japanska autorerna synas på senaste tiden ha övervägt en struktur med sju kolatomer i en ring, men enligt privatmeddelanden föreligger ännu inga klara bevis härför*. Hinokiveden innehåller dessutom citronellsyra och en substans, hinokiol, som är en fenolisk diterpenalkohol. Hinokiol kan de-

* Tillägg i korrekturet (5 nov. 1949):

Enligt senare privata meddelanden är hinokitiol identisk med β -thujaplicin. Samma substans skall förekomma tillsammans med α -thujaplicin i *Thujopsis dolabrata*.

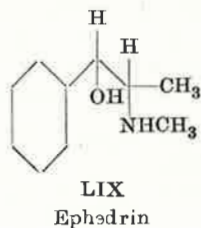
hydreras till ketonen hinokion, som även förekommer i hinokikärnved. Hinokiol kan med selen dehydreras till reten samt en oxireten, som även kan erhållas ur ferruginol. Härigenom samt genom förekomsten av en lignan, hinokinin (LVII), i hinokikärnved och av allylpyrocatechin (LVIII) i *Chamaecyparis formosensis* ved gör sig ett Podocarpaceae-Pinales-inslag gällande i Chamaecyparissläktet, som lockar till ingående studier av dess kärnvedskemikemi.

Av det stora släktet *Juniperus*, enarna, är blott ett fåtal genomarbetade. Enarnas kärnved är känd för sin stora resistens mot rötter och insekter. De synas ganska allmänt innehålla cedrol (XVI).



Ordning Taxinae.

Idgranen (*Taxus baccata*), *Torreya* m. fl. släkten ha tidigare förts till barrträden, men ha nu brutits ut från klassen Coniferae och bilda en egen klass, Taxinae. Idgranens röda kärnved utmärker sig av stor rötresistens. Orsaken är okänd. Barren av *Taxus baccata* innehålla flera alkaloider och äro därför giftiga. En av dessa har av Gulland visats vara ephedrin (LIX), en alkaloid, som är karakteristisk för Ephedrasläktet, vilket tillhör underavdelningen Chlamydospermae och som säkerligen endast på mycket långt håll är släkt med *Taxus*.



Uppenbarligen kunna vi redan nu skönja kemiska släktskapsförhållanden inom conifergruppen. Utan tvekan kunna de kemiska undersökningarna ibland utgöra värdefulla komplement till de rent botaniska argumenten för och emot antagandet av genetiska samband. I stort sett synes det råda en viss harmoni i det experimentellt funna materialet. Enstaka dissonanser förekomma dock här och var, och de utgöra varningar till kemisterna att inte överskatta räckvidden av deras möjligheter att lösa de fylogenetiska problemen. Dissonanserna bidra till att sporra vårt intresse och komma otvivelaktigt att leda till grundliga undersökningar av nya barrträd.

Det vore givetvis av intresse att även taga hänsyn till coniferernas terpenener, seskviterpenener o. s. v., men detta ligger helt utom ramen för denna översikt. Dessutom är tiden ännu icke mogen härför. Många intressanta iakttagelser av visst taxonomiskt intresse ha emellertid redan gjorts på dessa områden. Fysiologiskt intressanta försök med korsning av tallarter och tallarter ympade på varandra, pågå för närvarande på Institute of Forest Genetics, Placerville i Californien. Man studerar här nedärvingen av föräldraträdens terpeninbeståndsdelar samt deras övergång från underlag till ymp och tvärtom.

Undersökningarna över barrträdens beståndsdelar äro icke blott en akademisk lek. Genom en sådan forskning få vi synpunkter och uppslag av tekniskt ekonomiskt värde. Vi böra utnyttja Naturens egna, genom miljoner års experimenterande vunna erfarenheter. Man bör ej heller underskatta det pedagogiska värdet av naturproduktforskningen. Våra organisk-kemiska industrier behöva nu mer än någonsin för sin egen forskning ingenjörer och akademiker med en grundlig utbildning i preparativ organisk kemi. Detta gäller inte minst träförädlingsindustrin, som åtminstone vad beträffar exporten är vår viktigaste industri av organisk-kemisk karaktär. Alla tecken tyda på att denna industri står inför en kritisk situation. Råvaran, skogen, tryter. Härigenom stiger skogens värde. Därmed komma krav att resas på en intensifierad, planmässig skogskemisk forskning, som kan taga hand om alla de vitt skiftande problem av organisk-kemisk och biokemisk natur, som t. ex. rasförädlingen av skogsträd och bekämpningen av skogssjukdomar, skogens skadeinsekter och föryngringshämmande ogräs ställer oss inför. Härtill kommer tendensen att övergå från lågförädlade produkter till alltmer högförädlade samt tvånget att alltmera utnyttja biprodukter och »avfallsprodukter».

På en högt specialiserad kemisk institution blir de studerandes utbildning och erfarenhet väl ofta djup men lätt ensidig. På en institution, som bearbetar naturprodukter av skiftande slag, få de en allmännare erfarenhet. Problem av olika natur och svårighetsgrad passera revy i ständig omväxling, analytiska

och syntetiska uppgifter växla från år till år, ja, snart sagt från vecka till vecka. Alla metoder, fysikaliska såväl som preparativa, komma till användning och tillmätas samma betydelse. Härtill kommer den upptäcktsglädje, som naturproduktforskningen ger, och den stimulerande spänningen. Det är alls icke ägnat att förvåna, att de största pedagogerna inom den organiska kemien ägnat mesta delen av sin forskning åt avslöjandet av Naturens egna produkter.

Om koppar och silver i tiosulfatlösningar. II.

T. E. Brehmer.

Silver bildar komplexa föreningar med tiosulfat liknande kopparföreningarna. Av komplexer, som olika forskare funnit, kan nämnas $(\text{Ag S}_2\text{O}_3)^{1-}$, $(\text{Ag}_2 (\text{S}_2\text{O}_3)_2)^{2-}$, $(\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_2)^{3-}$, $(\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_3)^{5-}$, vilka komplexer existera vid olika silver- och tiosulfatkoncentrationer. O. Schmitz¹ har bestämt komplexsammansättningar medelst potentialmätningar liknande dem vi utfört med Cu-salter² och erhållit värden, som visa att komplexsammansättningen $(\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_3)^{5-}$ är sannolik inom ett konc. område $1,87 \cdot 10^{-2} < \text{Ag}_{\text{totk.}} < 1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l och $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ konc. från 0,75—2 mol/l. Brintzinger³, som bestämt komplexet medelst dialys, anser dess formel vara $(\text{Ag}_2 (\text{S}_2\text{O}_3)_2)^{2-}$. I mera utspädda tiosulfatlösningar förekommer komplexet $(\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_2)^{3-}$, för vars stabilitetskonstant angivits olika värden, såsom $\frac{1}{K} = 4,2 \cdot 10^{-14}$ och $4,0 \cdot 10^{-13}$ ⁴.

För att bestämma komplexet i de koncentrationsområden, som komma ifråga vid vår användning av fixerbad uppmättes potentialen hos silverelektroder i lösningar vilkas Ag-konc. varierade mellan 0,009 mol/l—0,09 mol/l och tiosulfatkonc. mellan 0,4—0,2 mol/l. Dessa mätningar gjordes i lösningar med och utan kopparsalter. Samtidigt uppmättes potentialen hos en blank Pt-elektrod samt pH med en glaselektrod. Av redoxpotentialmätningarna, som utfördes i Cu-tiosulfatlösningarna⁵,

¹) O. Schmitz-Dumont, E. Schmitz Z. anorg. u. allg. Chem. 247 35—42.

²) T. Brehmer: Om koppar och silver i tiosulfatlösningar. Finska Kemist-samfundets meddelanden. 1948 3—4.

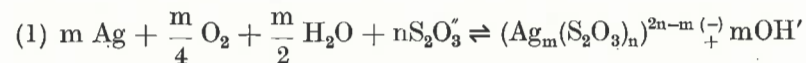
³) Brintzinger, Eckhardt Z. anorg. Chemie 227, 107.

⁴) Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie, Pawelka Z. Elektrochemie 30.180.

⁵) T. Brehmer: Om koppar och silver i tiosulfatlösningar. Finska Kemist-samfundets meddelanden. 1948. 3—4.

veta vi att Pt-elektroden anger en potential blott för filmen vid elektroden och icke för lösningen samt att normalpotentialen 0.5 för tiosulfat-tetrationat systemet med rätt stor sannolikhet är felaktig.

Det har visat sig, att mätningarna i silverlösningarna erbjuder samma svårigheter som motsvarande mätningar i kopparlösningar. Silverelektrodens potential har dock inställt sig stabilare än motsvarande kopparelektrodpotential, potentialen varierar något under mätningens gång oberoende om man använder omröring eller ej. Kväve-genomledning förändrar något potentialen, men variationerna fortfara. Vi kunna alltså anse att reaktionen



icke ensam förorsakar växlingarna i potentialen. Däremot kan tänkas att den samtidiga existensen av Ag^+ och Ag_2^+ kan bidra till växlingarna ävenså närvaron av en Pt-elektrod i lösningen. I själva verket erhålles något jämnare potentialkurvor, då ingen Pt-elektrod är i lösningen. Ur medelvärden för Ag-potentialen ha vi beräknat kompleksammansättningen samt uppskattat stabilitetskonstanten. En noggrann beräkning av densamma, stöter på svårigheter för våra koncentrerade lösningar, då jonaktivitetskoefficienterna icke äro kända. Pt-elektrodens potentialer variera starkt, men visa att normalpotentialen tiosulfat-tetrationat med säkerhet är $< 0,5$ och att Thomsens⁶ värden 0,17 är närmare det faktiska värdet. Vi gå till mätningarna.

Potentialerna uppmättes med en rörpotentiometer och som referenselektrod användes en mättad kalomelektrod. Rörpotentiometern kontrollerades med ett Weston element, kalomelektroden kontrollerades mot en annan kalomelektrod. Silverelektrodena voro av silvertråd och försilverades före användningen. De olika silverelektrodena gävo likadana resultat ehuru de icke alltid gävo identiska potentialer vid samma tidsintervall ($\sim 1/2$ min, $\sim 0,3$ mV). Alla elektrodkärl och bryggor voro nersänkta i en termostat, vilken var kopplad till en ultratermostats cirkulationspump. Vid kväve-genomledningen an-

⁶) Thomsen, J.: Thermochemistry. New York. 1908.

vändes ett elektrodkärl med kväveinjektoromröring, så att Ag-elektroden icke kom i direkt beröring med kväveblåsor, kvävet renades i alkalisk pyrogallol och med glödande koppar samt mättades med vattenånga av samma tryck som lösningarnas H_2O -tryck och hölls vid samma temperatur. Tiosulfatlösningarna voro cirka 4 dygn gamla, förrän deras halt bestämdes med $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ och silverbromiden, som upplöstes i tiosulfatlösningarna hade fällt med KBr ur en avvägd Ag NO_3 lösning och tvättats noggrant. Kontrollanalysen utfördes sålunda att silveret fälldes som sulfid ur tiosulfatlösningen, upplöstes i HNO_3 och titrerades med KSCN . Rodanid-titrationen gav i alla fall ett lägre värde på Ag-halten än väntat. De angivna silverkoncentrationerna ha ett sannolikt fel av ± 1 i tredje sin siffran. De Cu-haltiga lösningarna användes omedelbart efter sin tillblivelse.

För att bestämma m och n i $[\text{Ag}_m (\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{(2n-m)}$ använde vi samma förfaringssätt som vid kopparkomplexbestämningen och satte

$$m = \frac{RT}{F \Delta E_{\text{S}_2\text{O}_3}} \cdot \ln \frac{\text{Ag}_1 \text{ totk}}{\text{Ag}_2 \text{ totk}}; \quad \frac{m}{n} = \frac{RT}{F \Delta E_{\text{Ag}}} \cdot \ln \frac{\overline{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{\overline{\text{S}_2\text{O}_3^{3-}}}$$

Då vi ha $\text{Ag}_{\text{totk}} \ll \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ totk}$. behöva vi icke korrigera S_2O_3 konc., vilket dessutom är svårt, då vi icke känna komplexets sammansättning. Vi hava ändock satt $\overline{\text{S}_2\text{O}_3} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ totk}$. — Ag Br totk , då felet inte blir större än utan korrektion. Ur de olika mätningarna erhöles vi för m värdet ~ 1 och $n \sim 2$, vilket talar för existensen av komplexen $[\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ (lösningarnas sammansättning och mätvärden framgå ur tabell 1 och 2).

Vi gå att uppskatta

$$(2) \quad \frac{1}{K} = \frac{\overline{\text{Ag}} \cdot \overline{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{\overline{[\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}}$$

$\overline{\text{Ag}}$ kan vi beräkna ur potentialerna $E_{\text{Ag}_t} = E_{\text{Ag}_t}^0 + \frac{RT}{F} \ln \overline{\text{Ag}}$.

$E_{\text{Ag}_t}^0$ beräkna vi ur

$$(3) \quad E_{\text{Ag}_t}^0 = 0,7995 - 0,000318 (t-25)$$

Aktiviteterna av tiosulfatet och komplexet kunna vi ev. uppskatta till storleksordningen på en potens av 10 när. Med tillhjälp av redoxpotentialen kunde också en uppskattning av tiosulfataktiviteten företagas blott normalpotentialen för $\text{S}_2\text{O}_3/\text{S}_4\text{O}_6$ vore känd med någonslags säkerhet. Vi införa en ny parameter K_1

$$(4) \quad \frac{1}{K} = \frac{\overline{\text{Ag}} \cdot a_{\text{S}_2\text{O}_3}^2 \cdot (\overline{\text{S}_2\text{O}_3})^2}{a_{\text{I}^-} [\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_2]}$$

och sätta

$$(5) \quad K_1 = \frac{1}{K} \cdot \frac{a_{\text{I}^-}}{a_{\text{S}_2\text{O}_3}^2} = \overline{\text{Ag}} \cdot \frac{(\overline{\text{S}_2\text{O}_3})^2}{[\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_2]}$$

där a äro aktivitetsfunktioner.

I tabell I äro mät- och beräkningsvärden angivna för 14 olika mätserier. E värdena äro medeltal för potentialvärden mätta under cirka 40 min. tid och $\overline{\text{S}_2\text{O}_3}$ värdena äro satta lika med $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ totkonc. — 2 Ag Br totkonc. — 4 CuCl_2 totkonc. utom 10:nde serien, där vi använt oss av korrektionen — 2 Cu Cl_2 totkonc. Alla mätningarna äro utförda i närvaro av luft.

Tabell I.

N:o	t ⁰	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ konc.	AgBr konc.	CuCl_2 konc.	E H pot	K_1
1	17	0,427	0,00891	—	— 32,4	$5,9 \cdot 10^{-14}$
2	17	0,427	0,0882	—	+ 52,4	$6,7 \cdot 10^{-14}$
3	17	0,371	0,00775	0,0125	— 18,2	$6,7 \cdot 10^{-14}$
4	17	0,371	0,0768	0,0125	+ 68,3	$6,5 \cdot 10^{-14}$
5	20,8	0,330	0,00892	—	— 22,6	$8,2 \cdot 10^{-14}$
6	20,8	0,330	0,0178	—	— 7,7	$6,6 \cdot 10^{-14}$
7	20,8	0,330	0,0445	—	+ 24,9	$6,4 \cdot 10^{-14}$
8	20,8	0,287	0,00775	0,0125	— 14,2	$6,7 \cdot 10^{-14}$
9 *)	20,8	0,287	0,0156	0,0125	+ 1,0	$6,5 \cdot 10^{-14}$
10 *)	20,8	0,287	0,0388	0,0125	+ 34,0	$6,2 \cdot 10^{-14}$
11	29,9	0,427	0,00891	—	— 47,6	$1,6 \cdot 10^{-13}$
12	29,9	0,427	0,0882	—	+ 36,8	$1,6 \cdot 10^{-13}$
13	29,9	0,371	0,00775	0,0125	— 33,6	$1,8 \cdot 10^{-13}$
14	29,9	0,371	0,0768	0,0125	+ 55,6	$1,6 \cdot 10^{-13}$

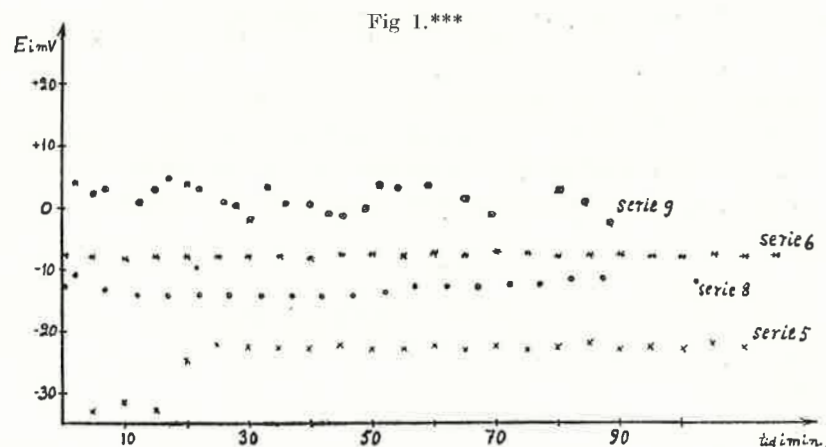
*) I dessa mätserier har använts $\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - 2 \text{AgBr} - 2 \text{Cu Cl}_2$. Om vi använda i 9 korrektionen — 4 Cu Cl_2 erhålles K_1 värdet $5,2 \cdot 10^{-14}$, i serie 10 1,1 10^{-14} .

I tabell II äro mät- och beräkningsvärdena för två andra serier angivna samt sedan tre serier i kväveatmosfär.

Tabell II.

N:o	t ⁰	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ konc.	AgBr konc.	CuCl_2	E H pot	K_1
15	30,0	0,213	0,0441	—	+ 58,4	$1,8 \cdot 10^{-13}$
**)	16	29,9	0,185	0,0125	+ 73,7	$1,6 \cdot 10^{-13}$
	17	29,8	0,427	0,00891	— 52,8	$1,3 \cdot 10^{-13}$
	18	30,0	0,427	0,0882	+ 36,0	$1,5 \cdot 10^{-13}$
	19	30,3	0,213	0,0441	+ 56,9	$1,7 \cdot 10^{-13}$

I figur 1 återges silverpotentialerna för mätserierna 5, 6, 8 och 9 och i figur 2 för serierna 2, 4 och 14.

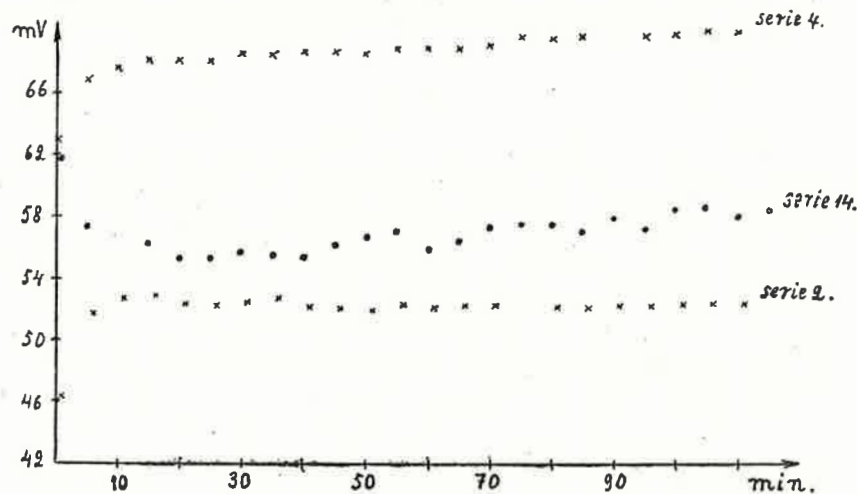


Vårt K_1 värde ansluter sig till Pawelkas och Treadwell's värden på stabilitetskonstanten och kan således användas vid överslagsberäkningar utan kännedom av aktivitetsfunktionen. De av oss använda antagandena om huvudsaklig förekomst av komplexerna $[\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ och $[\text{Cu} (\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ i de undersökta lösningarna får stöd genom jämnheten i K_1 värdena. I serierna 9, 10 och 16 existerar antagligen inte mera $[\text{Cu} (\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ huvudsakligast utan någon annan komplex, där Cu -tiosulfatpropor-

**) $\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - 2 \text{Ag Br} - 2 \text{Cu Cl}_2$.

***) Mätningarna utförda av teknologerna H. Hollsten, M. Lindroos och O. Granlund.

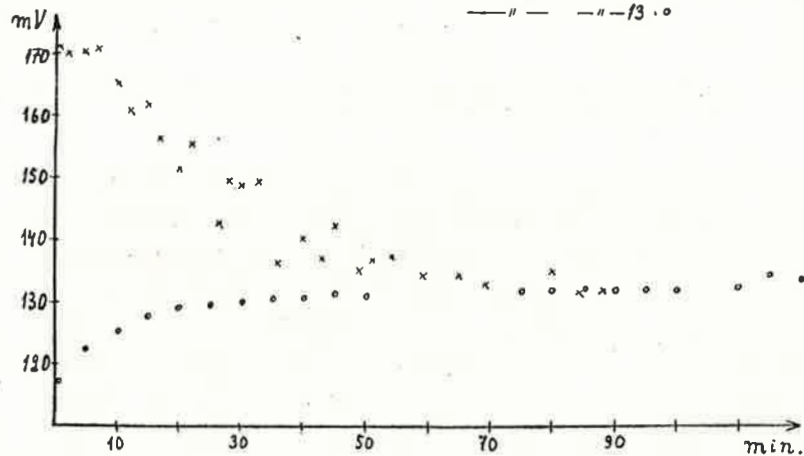
Fig 2.



tionen är nära 1. Av speciellt intresse är serien 9 där Ag potentialen rytmiskt varierar med stor amplitud (se fig. 1). I samma lösning varierar också »Pt potentialen» (den av Pt-elektroden angivna redoxpotentialen) kraftigt med tiden. (Se figur 3.)

Fig 3.*

»Pt potential» i serie 9 x
 — — — — — 13 . o



*) Mätningarna utförda av teknologerna H. Hollsten, M. Lindroos och O. Granlund.

Om vi nu med tillhjälp av

$$E_{r_1} = E_{S_2O_3/S_4O_6}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\overline{S_4O_6}}{\overline{S_2O_3^2}}$$

beräkna $\frac{\overline{S_4O_6}}{\overline{S_2O_3^2}}$ ur de uppmätta potentialvärdena erhåller vi,

om vi för $E_{S_2O_3/S_4O_6}^0$ använder värdet 0.500, värden, vilka i ingen händelse stå i samklang med de approximativa värden på $\frac{\overline{S_4O_6}}{\overline{S_2O_3^2}}$,

vilka erhålles genom att sätta $\overline{S_4O_6} = \frac{1}{2} \text{CuCl}_2 \text{ konc.}$ och $\overline{S_2O_3} =$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ konc.} - 2 \text{Ag Br konc.} - 4 \text{Cu Cl}_2 \text{ konc.}$ Däremot erhålles en storleksmotsvarighet om vi använda värdet 0,17 V. I tabell 3 äro ur serierna 3 och 13 erhållna värden beräknade. För »Pt potentialen» hava vi använt medeltal ur de uppmätta potentialerna.

Tabell III.

Serie N:o	$\frac{\overline{S_4O_6}}{\overline{S_2O_3^2}}$	$\frac{\overline{S_4O_6}}{\overline{S_2O_3^2}}$	$\frac{\overline{S_4O_6}}{\overline{S_2O_3^2}}$
		(E = 0,500)	(E = 0,170)
3	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$2.4 \cdot 10^{-1}$
13	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$7.4 \cdot 10^{-12}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$

Silverelektrodena ha under flere mätningars förlopp i de kopparhaltiga lösningarna mörknat och giva icke mera efter det reproducerbara värden. Grumling har även uppträtt och pH värdet har stigit med tiden i de kopparhaltiga lösningarna t. ex. i serie 3 från 6.39 till 6.71 på 165 min. och i serie 4 från 6.32 till 6.87 på 135 min. Man kan förmoda att pH-ökningen kommer sig av reaktionen $2 S_2O_3'' + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \rightleftharpoons S_4O_6'' + 2 OH'$.

Grumlingen kan härröra av svavel och mörkningen av sulfidbildning. Frågan, om silverelektroden eventuellt fungerar som en kopparelektrod, kunna vi avgöra genom en uppskattning av

potentialen, som elektroden skulle visa, om den vore en koppar-
elektrod. För kopparkomplexet kan vi sätta $K_1 \sim 2 \cdot 10^{-14}$ ⁷⁾
och erhålla således

$$(6) \quad \overline{\overline{\text{Cu}}} \sim \frac{2 \cdot 10^{-14} [\overline{\overline{\text{Cu} (\text{S}_2\text{O}_3)_3}]^{5-}}}{\overline{\overline{\text{S}_2\text{O}_3}}^3}$$

Använda vi samma beräkningsgrund för koncentrationerna, som
vanligt *) erhålles $\overline{\overline{\text{Cu}}} = 2.86 \cdot 10^{-14}$ i serie 9 och sålunda

$$E_{\text{Cu}} = 0,51 + 0,058 \log 2,86 \cdot 10^{-14} = -0,275 \text{ V}$$

varav framgår att det icke är fråga om en kopparelektrod. Där-
emot är det möjligt att elektroden fungerar som en legerings-
elektrod, vilken naturligtvis inte behöver uppvisa en definierad
potential såvida inte differensen av koppars kemiska potential
i metallfasen och lösningen är lika med differensen av silvrets
kemiska potential i metallfasen och lösningen. Förutom de
jonala förändringarna, som ske i kopparlösningarna, kan så-
ledes också en legeringsbildning inverka på variationen i elek-
trodpotentialen såvida utfällning äger rum.

I figur 4 är »Pt potentialen» för serien 4 uppritad. Ett visst
jämviktsläge synes uppkomma och använda vi dess medel-
potentialvärde i beräkningen av $\overline{\overline{\text{Cu}}} \cdot \text{ur}$

$$E_r = 0.170 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\overline{\overline{\text{Cu}}} \cdot \text{ur}}{\overline{\overline{\text{Cu}}}}$$

erhålles värdet $5,95 \cdot 10^{-1}$ Vi beräkna nu jämviktskonstanten
för reaktionen $2 \text{Cu} \cdot \text{ur} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{Cu} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ och sätta

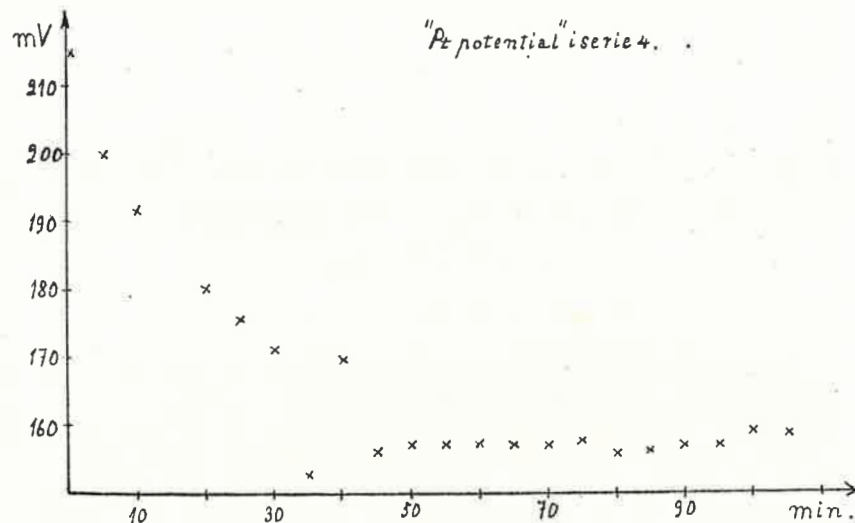
$$K' = \frac{\overline{\overline{\text{Cu}}} \cdot \text{ur}^2 \cdot \overline{\overline{\text{S}_4\text{O}_6}}}{\overline{\overline{\text{Cu}}} \cdot \text{ur}^2 \cdot \overline{\overline{\text{S}_2\text{O}_3}}^2} = \frac{1}{3,53 \cdot 10^{-1}} \cdot \frac{0,00625}{0,0282} = 0,63$$

För $\text{S}_2\text{O}_3/\text{S}_4\text{O}_6$ normalpotential erhålles ett värde $\sim 0,17$.

⁷⁾ T. Brehmer: Finska Kemistsamfundets Meddelanden. 1948. 3-4.

*) $\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - 2 \text{AgBr} - 4 \text{CuCl}_2$. Användes korrekturen $- 2 \text{CuCl}_2$
erhålles $\overline{\overline{\text{Cu}}} \sim 2 \cdot 10^{-14}$

Fig 4.



Genom enkla mätningar, som företagits i tekniska lösningar
och utan användning av aktivitets korrekturen baserade på
empiriska resultat av mätningar i koncentrerade lösningar, hava
vi fått en tämligen god arbetshypotes för tillståndet i tiosulfat-
lösningar inom det betraktade koncentrationsområdet. Det är
sannolikt att $[\text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Cu} (\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ äro förhärskande i lös-
ningarna, att tiosulfattetrationat potentialen är $\sim 0,2$ och att
en Pt-elektrod kan användas som indikator i tiosulfatlösning-
arna. I en följande artikel skola vi behandla yttermera tio-
sulfatlösningar.

Om några aktuella barbitursyrors Ca- och Mg-salt samt deras beständighet i vattenlösning.

Conrad Berggårdh.

I början av 1930-talet intresserade sig ett par danska forskare (Nielsen, Madsen) för barbitursyrors natriumsalters beständighet i vattenlösning vid olika temperatur, tid och pH-värden.¹ De erhållna resultaten visade sig icke tillfredsställande, ty några år senare underkastades samma och liknande föreningars salter en omfattande undersökning (1937) av *Aspelund* och *Skoglund*, varvid Na-salternas beständighet i vattenlösning vid olika temperatur, tid och pH-värden utreddes.² Det fastslogs därvid att natriumsaltet av en 5,5-disubstituerad barbitursyra i vattenlösning som första sönderdelningsprodukt ger motsvarande malonursyra, vilken under koldioxidutveckling övergår i motsvarande acetureid. I vissa fall kunde även acetamiden påvisas förutom slutprodukten disubstituerad ättiksyra. I några fall kunde malonursyran övergå i malonsyra.

Aspelund och *Skoglund* underkastade även natriumsalter av några 5,5,1-trisubstituerade barbitursyror en liknande undersökning, varvid det fastslogs, att pyrimidinringen spjälktes lättare än hos de disubstituerade barbitursyrorna.

I föreliggande arbete gällde det först att framställa kalcium- och magnesiumsalten av allytal(etyl-allyl-barbitursyra), dial, evipan, luminal och veronal. Saltens beständighet i vattenlösning undersöktes i tvenne serieförsök och under bestämda betingelser. Ävenså bestämdes kristallvattenhalten och renhetsgraden hos de anförda salten.

Framställning av Ca- och Mg-salter av di- och trisubstituerade barbitursyror.

Den ifrågavarande barbitursyreföreningen löstes i ekv.mängd 5-n NaOH jämte så mycket vatten som erfordrades för att få

¹) Dansk Tidskr. for Farmaci 7, 137 (1933); 8, 62 (1934).

²) Acta Acad. Aboens., Math. et Phys. X. 10 (1937).

Na-saltet i lösning. Härefter tilldroppades Ca-el. Mg-saltlösningen (t. ex. 20 % CaCl₂ eller MgCl₂ lösning) i litet överskott. Om en fällning genast uppkom, avfilterades denna efter ca. 1 t. Utfällningen underlättades betydligt genom ympning och rivning med glasstav. Om en fällning icke uppstod, indunstades lösningen i vakuum till ungefär 1/4 del av den ursprungliga volymen. Härvid uppstod alltid fällning som lufttorkades. Ca-salten visade sig i allmänhet vara lättare framställbara än Mg-salten. Evipan-Ca utgjorde dock ett undantag. Nämnda salt framställdes bäst på följande sätt:

10 g evipan löstes i 10 ml 5-n NaOH, varpå 30 ml vatten tillsattes. Lösningen värmdes, varpå 6 g CaCl₂ · 6H₂O löst i 15 ml vatten tilldroppades långsamt under energisk omröring. Sedan lösningen kallnat avsögs det utkristalliserade Ca-saltet och moderluten indunstades i vakuum på vattenbad, som värmdes till 50—60°. Det nu utkristalliserade avsögs och tvättades liksom den tidigare fällningen två gånger med 5 ml vatten. Utbytet lufttorr substans var 4,15 g. Substansen avgav 0,4 mol. vatten över svavelsyra i vakuum vid 55—60° under förloppet av ett dygn och ytterligare 1,6 mol. efter torkning över P₂O₅ vid 100° under 6 tim. tid. Ca-saltet kristalliserade följaktligen med 2 mol. kristallvatten.

Magnesiumsaltet av evipan: 5 g evipan löstes i 3,12 ml 8-n NaOH, 15 ml vatten tillsattes och sedan i värme 2,5 g MgCl₂ · 6 H₂O löst i 15 ml vatten. Den uppkomna fällningen avsögs och tvättades 2 gånger med 5 ml vatten. Utbytet blev 4,35 g lufttorrt Mg-salt. Detta avgav endast 0,04 g vatten i vakuum vid 100° över P₂O₅. Ifall Mg-saltet framställdes vid rumstemperatur, föreföll det att kristallisera med kristallvatten.

Vid framställning av allytal-, dial- och veronal-Mg måste lösningen indunstas delvis i vakuum.

Beträffande de ovan framställda saltens löslighet i vatten må framhållas, att allytal-Ca, luminal-Mg och veronal-Ca äro lättlösliga, något svårare lösa sig allytal-Mg, luminal-Ca och dial-Mg, medan evipan-Ca, dial-Ca och evipan-Mg äro rätt svårösliga i vatten vid rumstemperatur.

Undersökning av ovan framställda salters kristallvattenhalt.

Ca. 1g lufttorrt salt avvägdes samt torkades först 24 tim. i vakuumexsikator, sedan 10 tim. i torkskåp vid 100°. På grund av viktsförlusten uträknades kristallvattenhalten. För kontrollens skull gjordes följande bestämning: Ca. 300 mg av det kristallvattenhaltiga saltet upphettades först långsamt i en degel, den mörka återstoden behandlades med salpetersyra och efter blästring vägdes CaO- resp. MgO- mängden. Mot dessa

oxidmängder svarar naturligtvis en bestämd mängd vattenfritt barbitursyresalt, varför man med tillhjälp av de nämnda värdena även kan räkna ut kristallvattenhalten. Mellan dessa tvänne metoder rådde tillfredsställande överensstämmelser. De olika salten visade sig innehålla följande mängder kristallvatten.

Allytal Ca	3 aq.	Evipan Mg	—
Allytal Mg	2 aq.	Luminal Ca	—
Dial Ca	1/2 aq.	Luminal Mg	5 aq.
Dial Mg	4 aq.	Veronal Ca	4 aq.
Evipan Ca	2 aq.	Veronal Mg	4 aq.

Bestämning av renhetsgraden hos de framställda salten.

Ca. 1/2—1 g salt (A) löses i minsta möjliga volym vatten (20—40 ml vid 25—30° C). Lösningen surgöres till pH 5,4 (potentiometer). Event. fällning avfiltreras (B). Moderluten etras, återstoden betecknas med C. Därpå surgöres starkt. Event. fällning = D. Moderluten etras ånyo. Eteråterstoden = E. Mot summan av B, C, D och E svarar en viss mängd barbitursyrat Ca eller Mg (= F). F bör nu vara lika med den mängd vattenfritt Ca eller Mg-salt, A¹, som svarar mot A.

	Allytal		Dial		Evipan		Luminal		Veronal	
	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg
B	522,1	—	22,5	219,5	51,5	442,0	317,5	706,0	9,0	—
C	249,5	401,0	193,0	108,0	138,5	46,7	83,0	99,0	217,3	—
D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E	34,6	7,0	10,8	10,0	12,5	10,3	7,7	7,0	32,5	—
B + C + D + E	806,1	408,0	226,3	377,5	192,0	499,0	407,7	812,0	278,8	—
A	1045,5	484,5	280,5	421,5	335,8	665,1	454,0	1196,4	384,5	—
A ¹	928,1	445,8	275,0	362,0	313,5	619,9	454,0	1009,6	326,2	—
F	878,2	431,0	245,3	355,6	217,5	522,6	439,0	851,0	305,0	—
%	94,6	96,7	89,7	98,2	69,4	84,5	96,7	95,5	93,6	93,4

Undersökning av de ifrågavarande saltens beständighet i vattenlösning.

I Försöksserien.

Ca. 0,01 mol. Ca- eller Mg-salt avväges, uppslmmas i 20 ml vatten, kokas 3 tim. på vattenbad och avkyles snabbt. Event. fällning avfiltreras och behandlas med 1-n HCl (ca. 20 ml). Den i saltsyran olösliga delen avfiltreras (A). Huvudlösningen skakas tre gånger med eter och etern i sin tur tre gånger med 2,5 ml 1-n NaOH, varvid man erhåller eteråterstod B. Luten

neutraliseras och surgöres starkt (pH = 1). Event. fällning avfiltreras, då lösningen stått så länge (ca. 4 tim.), att den i luten lösta etern avdunstat (= C¹). (Uppkommer ingen fällning etrar man ånyo två gånger och får då eteråterstod C¹). Huvudlösningen surgöres till pH 5,5 och efter det att etern avdunstat, avsuges event. fällning (C). Moderluten etras två gånger (eteråterstod = D). Lösningen surgöres till pH 3,5 och får stå över en natt, varefter event. utfallen substans avfiltreras (F). Därpå surgöres starkt till pH ≈ 1, varpå lösningen får stå minst 4 tim. och event. fällning avfiltreras (G). Slutligen etras två gånger (eteråterstod H).

Allytal-Ca (etyl-allyl-barbitursyrat-Ca).

Utvägt 2,15 g substans motsv. 1,918 g vattenfri.

A = 336 mg, smp. 160°, sintring vid 137—40°. Fällningen löstes i 1-n lut. Den olösta delen 187 mg, smp. 192—3° var etyl-allyl-acetureid. Syra utfällde från lutlösningen 149 mg, smp. 134—6°, alltså förorenad etyl-allyl-barbitursyra.

B = 31 mg, smp. 191—2°, etyl-allyl-acetureid.

C¹ = 265 mg, smp. 159—60°, allytal.

C = 379 mg, smp. 158—9°, allytal.

D = 192 mg, smp. 156—7°, allytal.

F = 69 mg, utkristalliserade först efter rivning med vatten. Smp. 109—10° under gasutveckling, efter stelmandet smp. 177—8°, alltså förorenad malonursyra.

G = 198 mg, smp. 146—7° under gasutveckling efter stelmandet smp. 191—2°, malonursyra.

H = 63 mg, smp. 135—6° under gasutveckling efter stelmandet smp. 177—8°, förorenad malonursyra.

Sammandrag:

Acetureid	218 mg, motsv. allytal-Ca	276 mg = 14,4 %	} 87,71 %
Barbitursyra	985 mg, »	1080 » = 56,3 »	
Malonursyra	330 mg, »	330 » = 17,01 »	

Allytal-Mg.

Utvägt 2,07 g, motsv. 1,99 g vattenfri förening.

A = 598 mg, smp. 192—3°, etyl-allyl-acetureid.

B = 25 mg, smp. 185—8°, (sintring omedelbart före) etyl-allyl-acetureid.

C¹ = 209 mg, smp. 157—8°, allytal.

D = 371 mg, smp. 154—5°, allytal.

F = 78 mg, smp. 124° under gasutv. (antagligen oren etyl-allyl-malonursyra).

G = 73 mg, smp. 142—4°, under gasutv. efter stelmandet smp. 191—2°, etyl-allyl-malonursyra.
 H = 91 mg, smp. 123—4°, under gasutv. (antagligen etyl-allyl-malonursyra).

Sammandrag:

Acetureid	623 mg, motsv. allytal-Mg 759 mg = 39,9 %	} 84,4 %
Barbitursyra	580 mg, » » 613 » = 32,2 »	
Malonursyra	242 mg, » » 234 » = 12,3 »	

Dial-Ca.

Utvägt 2,07 g, motsv. 2,04 g vattenfri substans.
 A = 560 mg, smp. 157—8°, diallyl-acetureid. (Bl. smp.)
 B = 14 mg, smp. 140—1°, diallyl-acetureid.
 C¹ = 357 mg, smp. 171—2°, dial.
 C = 111 mg, smp. 172—3° »
 D = 119 mg, smp. 168—9° »

F = 47 mg, krist. efter rivning med vatten. Smp. 135—7° under gasutv., diallylmalonursyra.
 H = 57 mg, krist. efter rivning med vatten. Smp. 138—9°, efter »stelmandet smp. 152—3°, diallyl-malonursyra.

Sammandrag:

Acetureid	574 mg motsv. dial-Ca 716 mg = 35,1 %	} 71,62 %
Barbitursyra	587 mg » » 641 » = 31,42 »	
Malonursyra	104 mg » » 104 » = 5,1 »	

Dial-Mg.

Utvägt 2,09 g, motsv. 1,755 g vattenfri substans.
 A = 380 mg, smp. 156—7°, diallyl-acetureid.
 B = 35 mg, smp. 149—50°, » »
 C¹ = 159 mg, smp. 169—70°, dial.
 C = 160 mg, smp. 170—71°, »
 D = 112 mg, smp. 169—70°, »
 F = 105 mg, smp. 127—8°, under gasutv. efter stelmandet smp. 134—8° (oren malonursyra).
 H = 27 mg, kristalliserar ej (sannolikt oren malonursyra el. diallyl-malonsyra — icke närmare undersökt).

Sammandrag:

Acetureid	415 mg, motsv. dial-Mg 491 mg = 28,0 %	} 61,2 %
Barbitursyra	431 mg » » 454 » = 25,9 »	
Malonursyra	132 mg » » 128 » = 7,3 »	

Evipan-Ca.

Försök 1. Utvägt 2,55 g, motsv. 2,38 g vattenfri substans.
 A = 1,415 g. Löstes i eter och eterlösningen extraherades med n-NaOH. Eteräterstoden revs med vatten och avsågs. Utbytet metylureid var 760 mg, ur lutlösningen isolerades 639 mg evipan.
 B = 23 mg, smp. 99—100°, krist. först efter rivning med vatten, methyl-ureid.
 C¹ = 35 mg, smp. 143—44°, evipan.
 C = 185 mg, smp. 144—5°, »
 D = 55 mg, smp. 126—8°, »
 F = 24 mg, fås ej att kristallisera.
 H = 14 mg, » » » »

Sammandrag:

Metylureid	783 mg, motsv. evipan-Ca 951 mg = 39,75 %	} 82,67 %
Barbitursyra	914 mg » » 987 » = 41,25 %	
Malonursyra, malonsyra eller monokarbonsyra	38 mg, motsv. evipan-Ca 38 mg = 1,67 »	

(min)

Försök 2. Utvägt 2,5 g vattenfritt salt, kokades tre tim. med 20 ml vatten. Kolven omskakades allt emellanåt. Förinnan allt löst sig fullständigt, började redan en smetig fällning avsätta sig längs reaktionskärllets väggar. Efter avsvälning revs produkten med eter. Det olösta (CaCO₃) avsågs och tvättades omsorgsfullt med eter och vatten. Eterlösningen skakades med n-NaOH, torkades och indunstades. Återstoden vägde 1,11 g, smp. var 114—15°. Blandsmp. med N-cyklohexenyl-metylacet-N¹-metylureid visade ingen depression. Ur NaOH-lösningen utfälldes syra 0,36 g substans. Denna omfällades fraktionerat, varvid 0,23 g evipan, smp. 142—44°, isolerades och dessutom 0,04 g vid 134—35° under gasutveckling smältande substans. Denna surare syra var antagligen oren cyklohexenyl-metyl-N-metyl-malonursyra eller cyklohexenyl-metyl-malonsyra.

Den ursprungliga moderluten reagerade svagt alkaliskt. Efter tillsats av 1 ml n-HCl var lösningen redan kongosur. Ingen fällning uppkom, men genom eterextraktion kunde därur 0,06 g icke kristalliserande substans isoleras.

Sammandrag:

Metylureid	1,11 g, motsv. evipan-Ca 1,35 g = 54 %	} 69 %
Barbitursyra	0,23 g, » » 0,25 g = 10 »	
Malonsyra-malonursyra-ättiksyra	0,1 g motsv. evipan-Ca ca. = 5 »	

Resultatsvariationerna i försöken 1 och 2 torde bero på att något evipan-Ca i försök 1 inneslöts inom degartat ureid-CaCO₃ hölje. I försök 2 eliminerades detta genom att reaktionskärlet ofta omskakades, speciellt i början av reaktionen.

Evipan-Mg.

Försök 1. Utvägt 2,47 g, motsv. 2,323 g vattenfri substans. A = 1,480 g, smp. 136—8°. Löstes i lut, 65 mg olösligt, smp. 104—5°, N-cyklohexenyl-metyl-acet-N¹-metylureid. Luten surgjordes, varvid evipan utföll, 1,415 g smp. 143—44°. B = 33 mg, smp. 115—17°. Fällningen löstes i eter och skakades med lut. Eteråterstod 17 mg, smp. 104—5°, var tidigare nämnd metylureid.

C¹ = 126 mg, smp. 136—38°, evipan.
 C = 189 mg, smp. 144—45°, »
 D = 68 mg, smp. 110—12°, » (oren, krist. först efter rivning med vatten).
 F = 9 mg, ej närmare undersökt.
 H = 3 mg » » »

Sammandrag:

Metylureid	98 mg, motsv. evipan-Mg 115 mg = 4,95 %	} 86,56 %
Barbitursyra	1798 mg, » » 1883 » = 81,1 »	
Malonursyra ?	12 mg, » » 12 » = 0,51 »	

Försök 2. Då evipan-Mg är mycket svårslösligt i vatten utfördes försöket nu i större utspädning.

1,21 g (c:a 1/200 mol) kokades i 30 ml vatten tre tim. Efter avkylning försattes reaktionsprodukten med 6 ml n-HCl och extraherades med eter. Eterlösningarna skakades med 5 ml n-NaOH, torkades och indunstades. Återstoden 0,19 g smalt vid 102—4° och utgjorde förorenad N-cyklohexenyl-metyl-acet-N¹-metylureid.

NaOH-lösningen surgjordes fraktionerat, varvid 0,66 g evipan och litet surare produkter isolerades.

Sammandrag:

Metylureid	0,19 g, motsv. evipan-Mg 0,22 g = 18 %	} 75 %
Barbitursyra	0,66 g, » » 0,69 g = 57 »	

Luminal-Ca.

Utvägt 2,42 g., motsv. 2,392 g vattenfri substans.

A = 165 mg, smp. 143—46°, etyl-fenyl-acetureid.

B = 132 mg, smp. 136—37°. » » »

C¹ = 333 mg, smp. 173—74°, luminal.

C = 904 mg, smp. 175—77°, »

D = 228 mg, smp. 146—47°. Fällningen löstes i eter och skakades med lut. Återstoden var oljelig, 50 mg, sannolikt etyl-fenyl-ättiksyra (kunde ej fås i kristalliserad form).

F = 34 mg, revs med vatten. Krist. ej. Den oljelika substansen var sannolikt etyl-fenyl-ättiksyra.

Luten surgjordes. Fällningen 178 mg, smp. 172—73°, luminal.

Sammandrag:

Acetureid	297 mg, motsv. luminal-Ca 362 mg = 15,13 %	} 84,14 %
Barbitursyra	1415 mg, » » 1531 » = 64 %	
Ättiksyra	84 mg, » » 120 » = 5,01 %	

Luminal-Mg.

Utvägt 2,34 g, motsv. 1,95 g vattenfritt salt.

A = 287 mg, smp. 147—9° etyl-fenyl-acetureid.

B = 27 mg, kristalliserar ej. (event. aamid)

C¹ = 197 mg, smp. 174—5°, luminal.

C = 967 mg, smp. 171—2° »

D = 191 mg, smp. 130—1°. Ur fällningen erhöles, på samma sätt som vid försöket med luminal Ca D, 182 mg luminal, smp. 172—3°, samt en oljelig substans, som ej krist. (fenyletylättiksyra).

F = 82 mg, oljelig substans, (fenyletylättiksyra)

H = 5 mg » » »

Sammandrag:

Acetureid	287 mg, motsv. luminal-Mg 343 mg = 17,6 %	} 99,7 %
Amid	27 mg, » » 40 mg = 2 »	
Barb.syra	1365 mg, » » 1430 mg = 73,3 »	
Ättiksyra	96 mg, » » 133 mg = 6,8 »	

Veronal-Ca.

Utvägt 1,73 g, motsv. 1,478 g vattenfri substans.
 A = 2 mg (sannolikt dietyl-acetureid)
 B = 20 mg, smp. 200—1° dietyl-acetureid,
 C¹ = 19 mg, smp. 185=6°, veronal.
 C = 266 mg, smp. 185—6° »
 D = 299 mg, smp. 182—4° »
 F = 143 mg, krist. efter rivning i vatten. Smp. 138—42°
 under gasutveckling dietyl- malonursyra.
 G = 302 mg, smp. 142—4°, under gasutv. eft. stelmandet smp.
 202—4°, malonursyra.
 H = 35 mg, krist. ej.

Sammandrag:

Acetureid	22 mg, motsv. veronal-Ca	29 mg = 1,96%	} 77,92%
Barb.syra	584 » » »	644 mg = 43,56 »	
Malonursyra	480 » » »	480 mg = 32,4 »	

Veronal-Mg.

Utvägt 1,65 g, motsv. 1,383 g vattenfri förening.
 A = 97 mg, smp. 204—4° dietyl-acetureid
 B = 24 mg, » » »
 C¹ = 115 mg, smp. 180—1°, veronal.
 C = 275 mg, smp. 184—5° »
 D = 276 mg, smp. 186—7° »
 F = 151 mg, smp. 147—8° under gasutv. Efter stelmandet
 190—1°, dietyl-malonursyra.
 G = 158 mg, smp. 163—4° under gasutv. Efter stelmandet
 202—3°, dietyl-malonursyra.
 H = 65 mg, smp. 149—50° under gasutv. Efter stelmandet
 191—2° dietyl-malonursyra.

Sammandrag:

Acetureid	121 mg, motsv. veronal-Mg	150 mg = 10,8%	} 87,9%
Barb.syra	666 mg, » » »	706 mg = 51,0 »	
Malonursyra	374 mg » » »	361 mg = 26,1 »	

2. Försöksserien.

C:a 0,01 mol utgångssubstans löstes eller uppslammades i c:a 40—80 ml vatten. Reaktionsblandningen fick stå 8 dygn. Därefter surgjordes den till pH 5,5 fällningen avfiltrerades och lösningen etrades. Då etern avdunstat fortsattes undersökningen som i första försöksserien d.v.s. med bestämning av D, E, F, G och H.

I de försök där substanserna icke löste sig fullständigt, måste resultaten anses något osäkra, trots att reaktionsblandningen omskakades tidtals. Bättre hade det varit att utföra reaktionerna under omröring, men nödig apparatur stod då icke till förfogande.

Allytal-Ca.

Utvägt 1,562 g, motsv. 1,39 g vattenfri substans.
 D = 546 mg, smp. 158—60°, allytal.
 F = 101 mg, smp. 131—3° under gasutv. efter stelmandet
 176—7°. Fällningen revs i vatten och löstes i eter. Eter-
 återstoden smp. 143—4° under gasutv. efter stelmandet
 191—2°, malonursyra.
 H = 17 mg, smp. 135—7° under gasutv. krist. först vid rivning,
 malonursyra.

Sammandrag:

Malonursyra 118 mg = 8,5 %

Allytal-Mg.

Utvägt 2,07 g, motsv. 1,99 g vattenfri substans.
 D = 565 mg, smp. 157—9°, allytal.
 F = 81 mg, krist. först efter rivning i vatten. Smp. 130—2°
 under gasutv. efter stelmandet smp. 191—3°, malonursyra.
 H = 43 mg, krist. efter rivning i vatten. Smp. 133—5° under
 gasutv. efter stelmandet smp. 182—4°, malonursyra.

Sammandrag:

Malonursyra 124 mg = 6,2 %.

Dial-Ca.

Utvägt 2,27 g, motsv. 2,03 g vattenfri substans.
 D = 448 mg, smp. 167—8°, dial.
 F = 37 mg, smp. 135—6° under gasutv. Efter stelmandet
 153—5°, diallyl-malonursyra.
 H = 18 mg, smp. 114—5° under gasutv. Efter stelmandet
 153—5°, dialyll-malonursyra.

Sammandrag:

Malonursyra 55 mg = 2,7 %.

Dial-Mg.

Utvägt 2,09 g, motsv. 1,8 g vattenfri.
 D = 310 mg, smp. 168—70°, dial.
 F = 30 mg, smp. 138—40° under gasutv. Efter stelmandet
 154—6°, malonursyra.
 H = 8 mg.

Sammandrag:

Malonursyra 38 mg = 2,1 %.

Evipan-Ca.

Utvägt 1,28 g, motsv. 1,19 g vattenfri substans.

D = 100 mg, smp. 140—2°, evipan.

E = 185 mg, smp. 140—1° under gasutv. Efter stelmandet 105—7°, krist. efter rivning med vatten, malonursyra.

F = 25 mg, smp. 140—1°, som i föreg. fall (E) 106—8°, malonursyra.

H = 24 mg oljelik subst. som ej kristalliserade.

Sammandrag:

Malonursyra 234 mg = 19,6 % (event. även något malonursyra eller motsvarande monokarbonsyra).

Evipan-Mg.

Utvägt 2,1 g, motsv. 1,95 g vattenfri substans.

D = 158 mg, smp. 140—1°, evipan.

E = 10 mg.

F = 59 mg, smp. 132—4° under gasutv. Efter stelmandet 107—8°, malonursyra.

H = 21 mg, olja, ej närmare undersökt.

Sammandrag:

Malonursyra 90 mg = 5,1 % (event. något malonsyra eller motsvarande monokarbonsyra).

Luminal-Ca.

Utvägt 2,42 g.

D = 132 mg, smp. 172—4°, luminal.

F = 9 mg, krist. ej.

H = 3 mg, krist. ej.

Ej malonursyra utan sannolikt etyl-fenyl-ättiksyra.

Luminal-Mg.

Utvägt 2,34 g, motsv. 2,02 g vattenfri substans.

D = 131 mg, smp. 172—3°, luminal.

F = 8 mg, krist. ej.

H = 3 mg krist. ej.

Ej malonursyra utan med all sannolikhet etyl-fenyl-ättiksyra.

Veronal-Ca.

Utvägt 1,73 g, motsv. 1,31 g vattenfri substans, Sönderdelades ej.

Veronal-Mg.

Utvägt 1,65 g, motsv. 1,22 g vattenfri substans.

H = 64 mg, smp. 146—7° under gasutv. Efter stelmandet 170—2°, malonursyra.

Malonursyra 4,6 %.

Ca-, Mg- och Na-saltens hydrolys efter 3 tim. kokning i vatten.

Barbitursyra	Salt	Acetureid	Barb.syra	Malonur-	Ättiksyra	Summa %
Allytal	Ca	14	57	17	—	88
	Mg	40	32	12	—	84
	Na	34	29	15	—	78
Dial	Ca	35	32	5	—	72
	Mg	29,5	30	7	—	66,5
	Na	24	14	7	12	57
Evipan	Ca	40 (54)	42	2	—	(69) 84
	Mg	5 (18)	82	0,5	—	(75) 87,5
	Na	48	23	4	—	75
Luminal	Ca	15	63	—	5	83
	Mg	18	70	—	7	95
	Na	11	67	—	12	90
Veronal	Ca	2	44	33	—	79
	Mg	10	51	26	—	87
	Na	7	45	30	—	82

Till prof. H. Aspelund, som givit mig uppslaget till detta arbete och ställt plats till mitt förfogande på Åbo akademis kem. laboratorium samt under arbetets gång välvilligt stått mig till tjänst med goda råd, framför jag mitt tack.

Sammanfattning.

1. Några av de viktigaste sömnmedlens kalcium- och magnesiumsalt ha framställts och karakteriserats.
2. Saltens beständighet i vattenlösning i värme och vid rumstemperatur har bestämts.
3. Största skillnaden kunde konstateras mellan evipankalcium- och magnesiumsalten, av vilka det förstnämnda är ganska obeständigt, medan magnesiumsaltet visat sig motstå hydrolys rätt väl.

Ciphering of Organic Compounds.

Ciphering organic compounds might be defined as the operation of expressing their structural formulas in full detail by means of linear arrays of easily printed symbols, viz. letters, digits and punctuation marks. In order that a system for ciphering structural formulas may attain maximum usefulness it must satisfy certain requirements. These were considered by the Commission on Codification, Ciphering and Punched-Card Techniques of the International Union of Pure and Applied Chemistry at the latter's Amsterdam meeting early in September, 1949. The following list of desiderata was drawn up.

1. Simplicity of usage.
2. Ease of printing and typewriting.
3. Conciseness.
4. Recognizability.
5. Ability to generate a unique organic chemical nomenclature.
6. Compatibility with accepted practices of inorganic chemical notation.
7. Uniqueness.
8. Generation of an unambiguous and useful enumeration pattern.
9. Ease of manipulation by machine methods, e.g. punched cards.
10. Exhibition of associations (descriptiveness).
11. Ability to deal with partial indeterminants.

The Commission on Codification, Ciphering and Punched-Card Techniques feels that it is very desirable to move as rapidly as possible toward developing the best possible system for ciphering organic structural formulas. At present, four systems, some of them in incompletely developed form, have already come to the attention of the members of the Commission. All persons who may have developed systems are invited to submit them to the Commission. In order to facilitate full consideration by the Commission before the New York meeting of the International Union of Pure and Applied Chemistry in 1951, it is being requested that a detailed description of each system be sent before March 1, 1950 to the Commission's Acting Secretary, Prof. J. W. Perry, Room 20-E-215, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 39, Mass., U.S.A. In order to ensure that nothing is overlooked in subsequent testing by the Commission,

persons submitting systems will be asked to demonstrate the application of their systems to a list of compounds compiled by taking the first four entries on every 100th page of Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie. Each person submitting a system may add, if he wishes, further compounds to this list; it is proposed to restrict the number of these compounds to not more than 100 in order to prevent the list from becoming excessively lengthy. A written statement setting forth how his system can be applied to the test compounds will be requested from each person submitting a ciphering scheme. October 1, 1950 has been tentatively set as the deadline for the test lists and the statements.

Persons submitting ciphering systems are invited to propose additions to the Commission's list of desiderata.

In view of the fact that he is himself submitting a ciphering system to the Commission, Dr. G. M. Dyson, (Loughborough, England) has retired from its presidency, to which Prof. P. E. Verkade, (Delft, Holland) was appointed.

En viktig världskongress planeras för år 1951.

Det är knappast nödvändigt att understryka den naturliga råoljans såväl som den syntetiska oljans oerhörda betydelse i världens energiförsörjning och ekonomi. Flytande bränslen, såsom bensin, dieselolja, brännolja samt smörjolja har blivit i var mans uppfattning ett begrepp fast sammanknutet med civilisationens enorma tekniska utveckling. Det finns få människor som inte har på ett eller annat sätt beröring med dessa produkter. De har trängt in och blivit oundgängliga t.o.m. i det allra enklaste vardagsliv. Oljehanteringen representerar en ofantlig näringsgren, som ger miljoner och åter miljoner människor det dagliga brödet. Den omfattar områden inom geologin, geofysiken, utvinningen och produktionen, raffineringen och petrokemin, distributionen m.m. Den stora oljeindustrin måste hålla sig ständigt à jour med de stigande kraven på kvantitet, kvalitet och specialitet och därför upplever den en ständig förnyelse och en moderniseringsprocess, som få andra industrier kan uppvisa. Nya oljeprodukter skapar nya tekniska möjligheter, som sedan i sin tur kräva nya specialiteter i en ständig växelverkan, förande till en allt högre teknisk fullkomning.

Därför har det även blivit nödvändigt att anordna tidvis återkommande tillfällen, där det är möjligt att få en översikt av utvecklingen och utbyta erfarenheter. Världspetroleumkongresserna har före kriget varit sådana tillfällen. Den första kongressen hölls

i London år 1933, den andra i Paris år 1937. Båda kongresserna rönt stor framgång. Den därpåföljande kongressen planerades att år 1941 hållas i Berlin. Men ödet ville det annorlunda.

Oljan i alla dess former spelade under den dystra krigstiden, som krigsförnödenhet no. 1, en första rangens, om inte en direkt avgörande roll. För att kunna tillgodose det totala krigets mångskiftande fordringar var oljeindustrin tvungen till gigantiska prestationer som medförde en fullkomligt revolutionerande utveckling på området. Krigsslutet möjliggjorde också att dessa vinningar blevo anpassade till fredstidens oväntat snabba expansion.

Det är förklarligt att önskemålet om ett nytt sammanträffande växte allt starkare. Visserligen hålles årligen petroleumkongresser i USA, men för andra länder, och i synnerhet för Europa var det svårt att mangrant delta i dem. Därför hälsades med största tillfredsställelse inom intresserade kretsar beslutet av det permanenta utskottet för världspetroleumkongressen att anordna en världskongress mellan den 26 maj och 6 juni 1951 i Haag, Holland.

Organisationen av denna kongress anförtroddes petroleumsektionen vid Kungliga Institutet för Ingenjörer, (Koninklijk Instituut van Ingenieurs), i Holland.

Med hänsyn till den stora betydelsen av en sådan kongress har holländska regeringsmedlemmar, nämligen ministrarna för utrikesärendena, ekonomi, undervisning, vetenskap och konst lovat mottaga medlemskap i kongressens hedersutskott. Till detta utskott har även kallats prominenta ledare för petroleumindustrier och internationellt kända specialister inom oljeområdet.

Kongressens syften är att belysa och klarlägga vetenskapens och teknikens nuvarande ställning på oljeområdet. Kongressen kommer att omfatta följande tio huvudsektioner:

1. Geologi och geofysik.
2. Borrteknik och produktion.
3. Fysikaliska oljebehandlingsmetoder.
4. Kemiska oljebehandlingsmetoder.
5. Produktion av kemiska produkter ur råolja och råoljederivat.
6. Mätning och kontroll; analys och försök.
7. Användning av oljeprodukter.
8. Konstruktion av anläggningar; material; korrosion.
9. Transport, lagring och distribution.
10. Ekonomiska problem och statistik.

Vid alla dessa sektioner kommer det inte att hållas föredrag, utan referenter kommer att framlägga sammandrag över de till sektionerna inkomna meddelandena. Referaten kommer att efterföljas av en diskussion.

Under kongressen kommer fyra föredrag att hållas, nämligen:

Prof. J. J. Broeze (Royal Dutch Shell Laboratory, Delft)
»Future aspects of the applications of fuels and lubricants».

Prof. C. Hugel (Institute Francais du Pétrole) »Récents progrès dans la chimie du pétrole et de ses dérivés».

Dr C. M. Less (Anglo-Iranian Petroleum Co Ltd, London)
»The Oil fields of the Middle East».

E. V. M u r p h r e e (President of the Standard Oil Development Co, New York) »Benefits from research to the petroleum industry».

För att få kongressen så intressant och givande och deltagandet så livligt som möjligt har organisationskommittén föreslagit bildandet av nationella kommittéer i varje deltagande land. Dessa nationella kommittéer kan bättre nå alla intresserade kretsar, sprida kännedom om kongressen och dess syften samt uppmana till och insamla eventuella meddelanden om nyvinningar inom oljeområdet, som kan framläggas för kongressen.

Även Finland blev genom Royal Dutch Shell uppmanad att bilda en nationell kommitté. Som medlemmar kallades Tekniska Högskolans rektor, prof. M. Levón, dr B. Nybergh, Centrallaboratoriet, dir. H. L. Gelder, Ab. Shell, dir. A. Munch-Jensen, Ab. Nobel Standard och dr A. Sundgrén, torv- och oljetekniska laboratoriet vid Statens Tekniska Forskningsanstalt. Till kommitténs ordförande utsågs prof. M. Levón och till sekreterare dr A. Sundgrén. Sekretariatets adress är Fredriksgatan 25 A, tel. 37 777, Helsingfors.

För deltagarna i kongressen kommer det inte endast att bjudas utomordentliga tillfällen att bekanta sig med de nyaste rönen på oljeområdet, Holland är ju ett av de yngsta bland de råoljeproducerande länderna i Europa, och har den modernaste raffineringsindustrin, utan även att stifta bekantskap med Hollands gamla kultur, traditioner, vetenskap och konst samt sekelgamla historia.

W I E N

Kemikalier för industrin



BANG & Co AKTIEBOLAG

Helsingfors

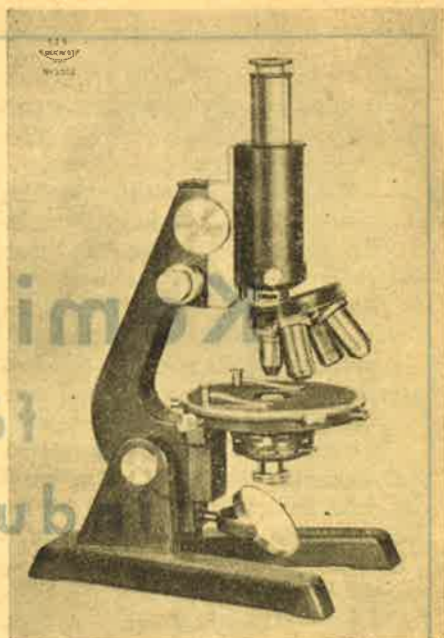
Telef: Växel 61041

REICHERT

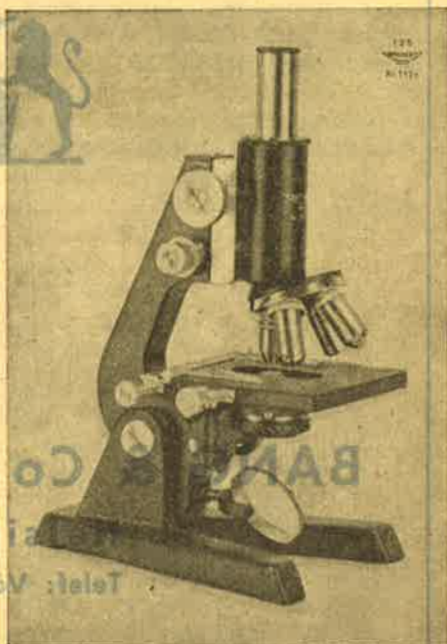
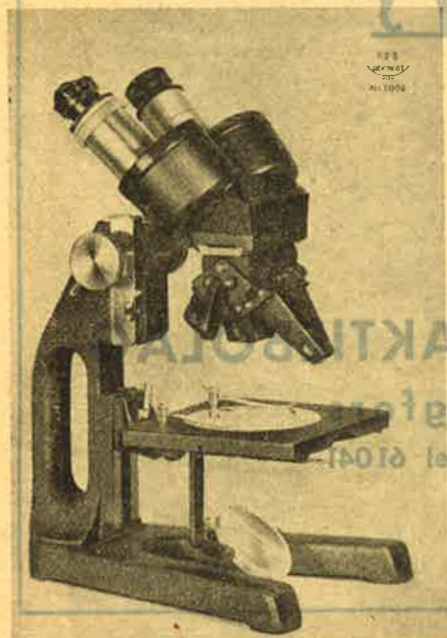
WIEN



REICHERT-värmebordsmikroskop 'RCH'



REICHERT-polarisationsmikroskop 'RCP'



REICHERT-monokulärt mikroskop 'RC'

HAVULINNA Oy