

FINSKA SUOMEN
KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN
MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

REDAKTÖR -- TOIMITTAJA

Tor-Magnus Enari

INNEHÅLL -- SISÄLTÖ

J. Johan Lindberg and Robert Hakalax: The Dielectric Behaviour of Dimethyl Sulphoxide and Its Binary Mixtures with Alcohols and Benzene	97
Terje Enkvist: Säreigna reaktioner vid uppvärmning av sockerarter med natronlut	104
Fred Björkstén: Samband mellan peroxidasenymer och sköldkörtelhormoner	109
N-E. Saris: Nordiska Biokemistnötet i Köpenhamn	118
Finska Kemistsamfundets verksamhet	121
Bengt Rånby: Molekylär tolkning av polymerers mekaniska egenskaper (referat)	121
Camilla Juslén: Om hjärtglykosidernas förekomst i naturen och deras egenskaper (referat)	122
Stadgar för Centralrådet för Finlands Kemister	122
Innehåll 1962 Sisältö	124

Mot smärtor av alla slag

OPTALIDON

SANDOZ A.G.
BASEL, SCHWEIZ

Finska Kemistsamfundets Meddelanden

Annonspris		Prenumerationspris	
på annonssidor	8.000:—	i Finland	1.000:—
på sidor mot text	8.000:—	till utlandet	1.200:—
på bakpärmen	10.000:—		

Annonser och prenumerationsärenden

FiLmag. Karin Sandelin

Universitetets Virologiska institution, Fabiansg. 24, tel. 34 803

Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja

Ilmoitushinnat		Tilauhinna	
ilmoitussivuilla	8.000:—	Suomessa	1.000:—
tekstin vastaisella sivulla	8.000:—	Ulkomailla	1.200:—
takakannessa	10.000:—		

Ilmoitus- ja tilausasiat

FiL. maist. Karin Sandelin

Yliopiston Virusopin laitos, Fabianink. 24, puh. 34 803

FINSKA SUOMEN
KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN
MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

71 årg.

1962 N:o 4

71 vuosik.

Utgiven av—Julkaisija

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura
Postbox 476 Postilokero
Helsingfors — Helsinki

Styrelse — Hallitus

OLOF FORSANDER — TERJE ENKVIST — JARL GRIPENBERG
CHARLEY GUSTAFSSON — NILS-ERIK SARIS — TOR SMEDSLUND
ALBERT SUNDGRÉN — JACOBUS SUNDMAN

Sekreterare — Sihteeri

TOR-MAGNUS ENARI, Färdemannastigen 2 Matkamiehenpolku tel 55 022, 47 35 37 puh

Kassör — Rahastonhoitaja

KARIN SANDELIN, Universitetets Virologiska institution — Yliopiston Virusopin laitos
Fabiansg. 24 Fabianink. tel 34 803 puh

Arkivarie — Arkistonhoitaja

ANNA GRÖNVIK, S. Hesperlag. 4 E. Hesperlank. tel 44 01 01, 44 73 99 puh

Redaktör — Toimittaja

TOR-MAGNUS ENARI, Färdemannastigen 2 Matkamiehenpolku tel 55 022, 47 35 37 puh

The Dielectric Behaviour of Dimethyl Sulphoxide and Its Binary Mixtures with Alcohols and Benzene

J. Johan Lindberg and Robert Hakalax

Department of Chemistry, University of Helsingfors, Finland

The dielectric properties of dimethyl sulphoxide (DMSO) and its mixtures with other substances have been the subject of a number of investigations (cf. (1) (2) (3)). In continuation of our own work in this field (4) (5), the present paper deals with the refractivities, static dielectric constants at 25°C and the dielectric loss factors at 146 Mc and room temperature for binary mixtures containing DMSO and the aliphatic low-molecular alcohols, methanol, ethanol, *n*-propanol, *n*-butanol and *t*-butanol. In addition, the dielectric loss factors at 25°C have been determined for the system DMSO-benzene in the 146 Mc region in the whole range of concentrations.

Reagents. The reagents used were purified as described before (6) (7).

Experimental Methods. The static dielectric constant was determined using the resonance method as described earlier (5), and the refractivities for the sodium D-line, n_D were measured with a Pulfrich refractometer.

The dielectric constant and dielectric loss data at ultrahigh frequencies were determined with a Lecher-bridge using the Drude-Coolidge method as described by Slätis (8) and Ekelund (9).

The high frequency oscillation was generated with an International Crystal MFG., Inc. Model FO-6 crystal oscillator-multiplier feed with stabilized heater and anode power. The unit worked at the third harmonic of the quartz crystal used and gave a constant frequency of $1.461 \cdot 10^8$ c/s.

The Lecher-line resonator consisted of two brass tubes 2300 mm in length and 5.0 mm in circular diameter and spaced 26 mm apart. The tubes were fastened at their ends through polystyrene blocks to a rigid support made of wood. The tubes were also supported in the middle by small polythene blocks. The short-circuiting bars of the resonator were made in the form of heavy brass plates 75×55 mm in area.

The dielectric cell consisted of a small vessel made of Pyrex glass, 3 ml in volume and equipped with platinum input leads 0.1 mm apart at their ends and 0.5 mm in diameter. In the experiments performed with the system DMSO-benzene, the vessel was modified to carry in its bottom a separate thermostatic chamber, which was connected to a thermostat filled with water through rubber tubes and a circulating pump. The total capacity of the cell filled with air was $0.157 \mu\mu\text{F}$ and the variable part of it $0.0564 \mu\mu\text{F}$ at 25°C . The condenser was calibrated with the known dielectric constants of benzene, acetone, cyclohexane and water. The temperature of the cell was recorded with a thermistor connected to a Wheatstone bridge. The temperature of the cell could be held constant within $\pm 1.0^\circ$ in the experiments with the systems DMSO-alcohol and within $\pm 0.3^\circ$ in the work with DMSO-benzene.

The oscillation was fed to the Lecher-bridge inductively through a matched coaxial line. The standing wave ratio was recorded with a germanium diode situated in one of the end plates of the bridge and connected to a Radiometer Type PHM 23C pH-meter, which was used as indicating instrument. Thus, the wave length could be determined to an accuracy of about ± 0.5 mm and the intensity of the field to an accuracy of ± 5 mV. The actual data were calculated using in principle the same mathematical methods as those developed by Slätis (8) (10) (cf. also (9)). Owing to the length of the formulas and calculations, they are not reproduced here in order to save space.

Experimental Results. The results of the measurements are collected in Tables 1–3 and Figs. 1–4.

Table 1. Refractivities for the sodium D-line, n_D , of binary mixtures containing DMSO at 25°C .

DMSO- x _{DMSO}	Methanol	Ethanol	n-Propanol	n-Butanol	t-Butanol
0.00	1.3256	1.3585	1.3822	1.3959	1.38
.10	1.3527	1.3733	1.3908	1.4018	1.3883
.20	1.3761	1.3873	1.3998	1.4080	1.3965
.30	1.3944	1.4000	1.4091	1.4145	1.4048
.40	1.4100	1.4126	1.4178	1.4220	1.4132
.50	1.4247	1.4247	1.4269	1.4299	1.4218
.60	1.4373	1.4362	1.4367	1.4378	1.4311
.70	1.4481	1.4465	1.4461	1.4464	1.4410
.80	1.4586	1.4567	1.4554	1.4554	1.4522
.90	1.4685	1.4670	1.4662	1.4654	1.4646
1.00	1.4773	1.4773	1.4773	1.4773	1.4773

Table 2. Static dielectric constant of binary mixtures containing DMSO at 25°C .

DMSO- x _{DMSO}	Methanol	Ethanol	n-Propanol	n-Butanol	t-Butanol
0.00	32.63	24.35	20.10	17.50	12.8
.10	36.44	25.91	21.10	18.07	13.64
.20	39.65	28.29	23.12	19.72	15.63
.30	42.16	31.41	26.09	22.41	18.59
.40	43.91	34.35	29.40	25.62	21.60
.50	45.29	37.16	32.27	29.07	24.90
.60	46.37	39.80	35.44	32.48	28.81
.70	47.10	42.22	38.92	36.06	33.09
.80	46.83	44.13	41.82	39.65	37.43
.90	46.58	45.58	44.37	43.22	41.98
1.00	46.4	46.4	46.4	46.4	46.4

Fig. 1 and Table 1 show that, except for DMSO-water and DMSO-*t*-butanol, in all the cases investigated the refractivities of the mixtures are nearly a linear function of the composition of the mixture from pure DMSO down to $x_{\text{DMSO}} = 0.6$ and fall on the same line. In the curves for the static dielectric constants, no such simple trends are observed (Fig. 2 and Table 2).

From the work of Dalbert, Magat and Surdut (11) it is known that *n*-propanol, *n*-butanol and *t*-butanol at room temperature show an appreciable dielectric absorption in the 150 Mc or 2 m-region, whereas in the case of methanol and ethanol it begins at lower wave lengths. A study of Fig. 3 shows also that the

Table 3. Dielectric constants at $1.46 \cdot 10^8$ c/s of binary mixtures containing DMSO.

	x_{DMSO}	ϵ'	ϵ''
DMSO $25 \pm 0.3^\circ\text{C}$	1.00	45.5	0.29
	1.00	42.3	0.27
DMSO-Methanol $23.5 \pm 1^\circ\text{C}$	0.84	46.8	0.49
	0.55	46.6	0.85
	0.40	44.2	1.29
	0.26	41.4	1.59
	0.00	33.6	1.87
DMSO-Ethanol $23 \pm 1^\circ\text{C}$	0.72	43.4	0.72
	0.54	39.4	0.77
	0.31	32.7	1.01
	0.00	23.6	1.27
DMSO- <i>n</i> -Propanol $21.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$	0.82	42.2	0.58
	0.60	36.1	0.93
	0.39	29.6	1.40
	0.30	26.8	1.65
	0.20	24.5	1.85
	0.11	22.2	3.49
0.00	20.0	6.94	
DMSO- <i>n</i> -Butanol $21 \pm 1^\circ\text{C}$	0.80	39.7	0.67
	0.60	33.3	1.09
	0.40	26.4	1.30
	0.30	23.8	1.61
	0.20	21.0	2.51
	0.10	19.4	4.22
0.00	17.8	9.68	
DMSO- <i>t</i> -Butanol $21 \pm 1^\circ\text{C}$	0.80	37.1	0.52
	0.60	30.0	0.90
	0.41	23.1	1.28
	0.25	19.2	1.59
	0.10	15.3	2.79
	0.00	13.8	5.45
(ca. 26°C)			

dielectric loss curve at 146 Mc for the mixtures DMSO-methanol and DMSO-ethanol is a linear function of the composition of the mixture, which is to be expected when no appreciable dielectric absorption is present. The same seems also to be true of the other systems investigated in the region from pure DMSO down to $x_{\text{DMSO}} = 0.3$, where a strong increase in the loss begins.

In the light of the investigations made by Sarojini (12) (cf. however also (13)) it seems that, at least in the cases of DMSO-*n*-propanol, *n*-butanol and *t*-butanol, the loss maximum at lowest frequencies is shifted to higher frequencies when DMSO is added to the alcohol solution. (The static dielectric constants (Table 2) and the corresponding ones at 146 Mc (Table 3) are

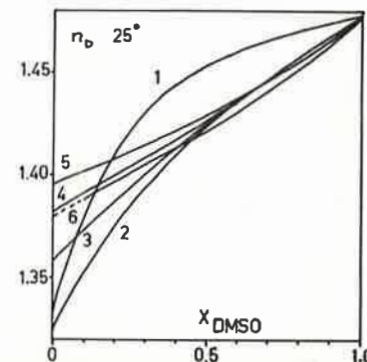


Fig. 1. Refractivities n_D at 25°C of binary mixtures containing DMSO: 1. DMSO-water (the data are taken from (16)). 2. DMSO-methanol. 3. DMSO-ethanol. 4. DMSO-*n*-propanol. 5. DMSO-*n*-butanol. 6. DMSO-*t*-butanol.

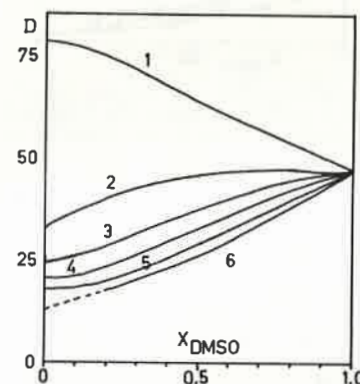


Fig. 2. Static dielectric constants at 25°C of binary mixtures containing DMSO: 1. DMSO-water (the data are taken from (4)). 2. DMSO-methanol. 3. DMSO-ethanol. 4. DMSO-*n*-propanol. 5. DMSO-*n*-butanol. 6. DMSO-*t*-butanol.

nearly the same in the whole range of concentrations). This effect may be interpreted as a greater internal mobility of the aggregates formed in the mixture than in the pure alcohol. This is especially evident as the deviation of the loss curve from linearity is quite strong. This interpretation is also in good conformance with previous viscosimetric findings (14).

Although not very accurate, owing to experimental difficulties when using the present simple apparatus, the loss curve of the system DMSO-benzene, plotted in Fig. 4, shows some remarkable features. Thus, a distinct maximum in the loss curve is observed at about $x_{\text{DMSO}} = 0.2$. It is of interest to note that this maximum approximately corresponds to the minimum in

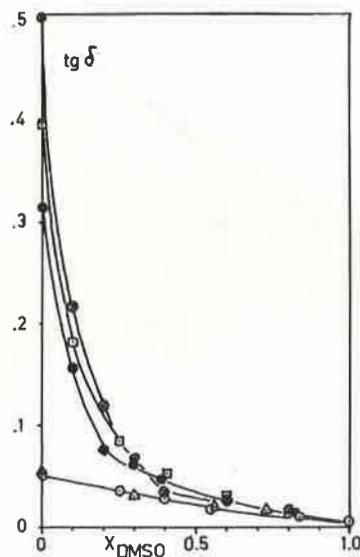


Fig. 3. Dielectric losses, $\text{tg } \delta$, at $1.461 \cdot 10^9$ c/s and room temperature of binary systems containing DMSO: DMSO-methanol (\odot), DMSO-ethanol (\triangle), DMSO-*n*-propanol (\bullet), DMSO-*n*-butanol (\otimes), DMSO-*t*-butanol (\square).

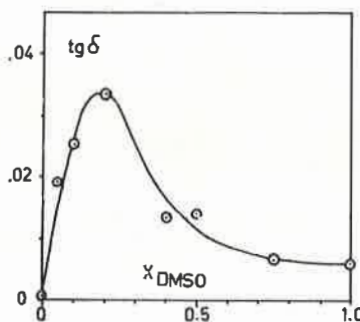


Fig. 4. Dielectric losses, $\text{tg } \delta$, at $1.461 \cdot 10^8$ c/s and 25°C of the system DMSO-benzene.

the square of the electric moment curve obtained previously from the static dielectric constant of the same system when the Onsager equation is used (cf. (5)).

Finally, the very low dielectric loss of DMSO at 146 Mc, i.e., $\text{tg } \delta = 0.006$, in the pure state is noteworthy. From the high dielectric constant, $\epsilon \approx 45.5$ at this frequency, it can be concluded that the maximum of dielectric absorption cannot be situated at lower frequencies than 146 Mc. Therefore, if using

the available rough data given in Table 3 and taking the square of the refractive index extrapolated to infinite wave length equal to $n_\infty^2 = 2.3$ (cf. (5)), we try to calculate the nearest relaxation time τ for DMSO (cf. for the calculations (15)), an approximate value of $0.7 \cdot 10^{-11}$ sec is obtained. This corresponds to a critical wave length of $\lambda_c \approx 1.4$ cm. Thus, the critical wave length of pure DMSO should be in the same region as in the case of water where it is $\lambda_c = 1.8$ cm at room temperature. It also of interest to note, that the relaxation time, $3 \cdot 10^{-11}$ sec calculated from viscosity data (14) (cf. for the calculations (15)) on the basis of a molecular radius $a = 1.7 \text{ \AA}$ is in reasonable agreement with the above mentioned value.

Acknowledgment. The authors wish to acknowledge their indebtedness to the Svenska Tekniska Vetenskapsakademien i Finland and the State Board of Science for financial aid.

Summary

The refractivities of the sodium D-line and the static dielectric constants at 25°C and the dielectric losses at 146 Mc and room temperature of the binary systems dimethyl sulphoxide-methanol, -ethanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *t*-butanol and -benzene have been determined and discussed in terms of the intermolecular interaction of the components. The critical wave length λ_c of pure dimethyl sulphoxide is roughly estimated to be in the centimeter region at room temperature.

Literature

1. Sears, P. G., Lester, G. R. and Dawson, L. R., *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 1433.
2. Hovermale, R. A. and Sears, P. G., *Ibid.* **60** (1956) 1579.
3. Cotton, F. A. and Francis, R., *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2986.
4. Schläfer, H. L. and Schaffernicht, W., *Angew. Chem.* **72** (1960) 618.
5. Lindberg, J. J. and Kenttämä, J., *Suomen Kemistilehti* **B 33** (1960) 104.
6. Lindberg, J. J., Kenttämä, J. and Nissema, A., *Suomen Kemistilehti* **B 34** (1961) 156.
7. Kenttämä, J. and Lindberg, J. J., *Suomen Kemistilehti* **B 33** (1960) 32.
8. Lindberg, J. J. and Pietilä, I., *Suomen Kemistilehti* **B 35** (1962) 30.
9. Slätis, H., *Acta Acad. Aboensis, Math. Phys.* **IX 4** (1936).
10. Ekelund, B., *Acta Acad. Aboensis, Math. Phys.* **XIX.11** (1954).
11. Slätis, H., *Acta Acad. Aboensis, Math. Phys.* **XI.6** (1938), **XII.9** (1939).
12. Dalbert, Mme., Magat, M. and Surdut, A., *Bull. soc. chim. France* (1949) D435.
13. Sarojini, V., *J. Scientific and Industrial Research* **19 B** (1960) 52, 91, 115.
14. Schallamach, A., *Trans. Faraday Soc.* **42A** (1946) 180.
15. Lindberg, J. J., *Finska Kemistsamf. Medd.* **71** (1962) 77.
16. Smyth, C. P., *Dielectric Behavior and Structure*, New York (1955) p. 54ff.
17. Böttcher, C. J. F., *Theory of Electric Polarisation*, Amsterdam (1952) p. 349.
18. Cowie, J. M. G. and Toporowski, P. M., *Can. J. Chem.* **39** (1961) 2240.

Säregna reaktioner vid uppvärmning av sockerarter med natronlut*

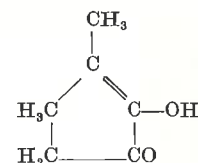
Terje Enkvist

Xylose, arabinose, glucose, fructose, galactose, cellobiose and maltose were heated in dilute sodium hydroxide solution at about 100°C. Chromatographic evidence indicated the presence of pyrocatechol, methylcyclopentenolone (I) and triosereductone (II). Among the ether soluble reaction products obtained from all the sugars mentioned in addition a series of spots giving positive reactions with diazotized p-nitroaniline and diazotized sulfanilic acid and reducing the silver nitrate-ammonia reagent made the presence of further phenolic substances probable. In contrast, sucrose was almost stable when treated in the same way.

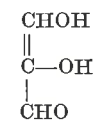
Vid åttonde nordiska kemistmötet i Oslo (1) var jag i tillfälle att meddela en iakttagelse, att det vid uppvärmning av granved med ca 0,5 n natriumhydroxidlösning vid 100° bildas en alicyklisk förening, metylcyclopentenolon (I). Vid modellförsök av mina medarbetare och mig (2) visade det sig, att metylcyclopentenolonet uppkommer speciellt ur galaktos, i ca 2 % utbyte, men sannolikt också ur andra sockerarter vid uppmärkning med utspädd natriumhydroxidlösning vid 100°. Genom Hans v. Eulers och hans medarbetares forskning (3) var det känt att det under liknande betingelser ur sockerarterna uppkommer bl.a. också trioseredukton (II). Undert. uppställde därför då för nio år sedan arbetshypotesen, att bildningen av metylcyclopentenolonet ur sockerarter skulle vara kopplad med bildningen av trioseredukton genom en disproportioneringsreaktion.

För ett och ett halvt år sedan fann mina medarbetare i Helsingfors, närmast herr Seppo Räisänen, vid kromatografiska studier metylcyclopentenolon också i svartlut från sulfatcellulosakoket (4,5). Redan tidigare hade dr Bredenberg vid Tekniska Högskolan i Helsingfors funnit metylcyclopentenolon i tallför-

* I huvudsak enligt föredrag vid 11 Nordiska kemistmötet i Åbo i augusti 1962.



I 1-metyl-cyklopenten-1-ol-2-on-3



II Trioseredukton

oljan, som ju också är hemma från sulfatsvartluten (6). Detta förde tanken på att också trioseredukton bör ha förekommit i sulfatsvartluten. Då reduktionen är en mycket reaktionskraftig substans kunde man fråga sig om den kanske hade någon betydelse för sulfatcellulosakokets förlopp och för sulfatligninets sammansättning.

I samband med ligninforskning har mina medarbetare och undert. i Helsingfors kommit att pröva olika kromatografiska metoder för påvisande av fenoler och fenolkarbonsyror. Det låg nära till hands att pröva dessa metoder också på de eterlösliga produkter som uppkommer vid inverkan av utspädd natronlut på sockerarter. Efter förprov av min hustru och undertecknad utförde magister Ritva Johanson specialarbete på detta område och undersökningen har fortsatt av dr Camilla Juslén. Det har samlats en ganska lång rad iakttagelser, men det mesta kan ännu tolkas på mer än ett sätt och det jag skall berätta om här är att betrakta som ett förberedande meddelande.

De första försöken utfördes genom att i provrör först lösa prov på de vanligaste mono- och disackariderna i koncentrationer om ca 8 % i avseende å socker i ca 2 %:ig natriumhydroxidlösning. De sockerarter som undersöktes var pentoserna xylos och arabinos, hexoserna glukos, mannos, fruktos och galaktos, disackariderna cellobios, maltos och sackaros samt trisackariden raffinosa. I provrören tillsattes litet paraffinolja som skydd mot luftoxidation varefter värmdes i vattenbad vanligen 4 timmar. I viktigare fall användes också kväveatmosfär eller också gjordes upphettningen i bombrör eller autoklaver av rostfritt stål. Efter avsvälning uttogs prov av vattenskiktet, ansyrades med saltsyra och extraherades med eter. Totala utbytet eterlösligt kunde vara ganska högt, för glukos t.ex. i ett fall 26,7 %. Största delen av substansen består av förhållandevis starka syror, lösliga i natriumvätekarbonatlösning. Hit hör t.ex. mjölksyra, men också substanser som metylcyclopentenolon och trioseredukton. Den sistnämnda är ungefär lika starkt sur som ättiksyra.

För de eterlösliga andelarna togs till en början papperskromatogram i olika lösningsmedelssystem. Det totala eterextraktet visade vanligen omkring 20 olika fläckar på kromatogrammen, av dem ett tiotal som reducerar ammoniakalisk silvernitratlös-

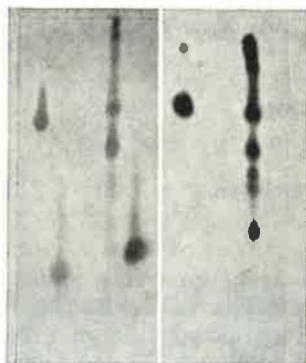


Fig. 1. Kromatogram för etylacetatlöslig, svagt sur fraktion erhållen efter värmning av glukos med 2 n natronlut 4 tim. vid ca 100°. Svartvit reproduktion av färgfoto. Formamidimpregnerat papper. Elueringsmedel: xylen-metyletylketon 1:1, mättad med formamid. Framkallning: till vänster diazoterat p-nitroanilin, t.h. silvernitrat-ammoniak. De enstaka fläckarna härrör från jämförelsesubstanser, pyrokatekol längst t.v.

ning redan vid rumstemperatur och likaså Tilmans-reagenset för reduktioner, diklorfenolindofenol (7). Flere fläckar ger också vackra färger med diazoreagens, t.ex. diazoterat p-nitroanilin eller diazoterad sulfanilsyra, vilket närmast tyder på fenoler.

För att förenkla undersökningen har dr Juslén kromatograferat eterextraktets svagt sura och neutrala beståndsdelar, som kan extraheras ur natriumvätekarbonatlösning med etylacetat. Hit hör fenoler och svagt sura enoler. Utbytet var i försök med glukos 3 % av det använda sockrets vikt.

Följande bilder visar papperskromatogram av denna eterandel ur glukos. Formamidimpregnerat papper har använts och som lösningsmedel bl.a. en blandning av lika volymer xylen och metyletylketon enligt Freudenberg och Lehmann (8) (fig. 1). Besprutningen har gjorts med silvernitrat-ammoniak och diazoterat p-nitroanilin. En av huvudfläckarna visade sig härröra från pyrokatekol. Fig. 2 visar motsvarande kromatogram med kloroform som elueringsmedel. Pyrokatekolen har tillsvidare konstaterats endast kromatografiskt, men det har gjorts i fem olika system, nämligen de två nämnda och dessutom butanolisättika, etanol-ammoniak och etanol-ammoniak efter impregnering av pappret med boraxlösning. För besprutningen har använts diazoterat p-nitroanilin, diazoterad sulfanilsyra, silvernitratammoniak och ferriklorid utan och med ammoniak, som ger karakteristiskt färgomslag från grönt till rödviolett.

Substanserna i de övriga fläckarna är än så länge oidentifierade.



Fig. 2. Analogt med fig. 1, men med formamidmättad kloroform som elueringsmedel. Silverreagenset här t.v.

UV-spektra har tagits på substans från några extrakt av utklippta fläckar. De visar mestadels liknande spektra som fenoler, med enkla branta maxima dels vid 280 och dels vid 284 m μ . I ett fall ligger maximet vid 266 m μ ungefär som för metylcyklopentenolon, och i ytterligare ett fall är spektrum komplicerat, med maxima vid 220, 270, 309 och 346 m μ .

Det finnes i litteraturen en uppgift av Hoppe-Seyler av år 1871 att pyrokatekol bildas genom uppvärmning av druvsocker med natronlut vid ca 100° (9). Pyrokatekolen isolerades ej utan påvisades endast med ledning av färgnings- och fällningsreaktioner. Denna uppgift förefaller att senare ha blivit ignorerad eller betvivlad.

Shorygina med medarbetare erhöll pyrokatekol ur levoglukosan, alltså ett kolhydratmaterial, med natriummetall i flytande ammoniak, alltså vid låg temperatur (10).

Enligt privat meddelande av mag. Igor Cedergren erhöll han för några år sedan vid Svenska Träforskningsinstitutet fenoler vid alkalisk tryckupphettning av sackaros vid temperaturer mellan 200 och 300°. Detta synes vara en reaktion av annan och mer genomgripande natur än den här meddelade bildningen av fenoler ur andra sockerarter vid temperaturer omkring 100°.

Mina medarbetare o. undert. påvisade för ca 1 1/2 år sedan pyrokatekol i sulfatsvartlut (4,5). Med beaktande av att pyrokatekol alltså kan bildas också ur sockerarter, kunde det tänkas, att svartlutens pyrokatekol åtminstone delvis skulle härröra från vedens kolhydrat och ej från ligninet.

Vid kromatografisk undersökning av de totala eterlösliga reaktionsprodukterna från uppvärmning av olika sockerarter med utsp. natronlut vid ca 100° visade det sig med hög grad av sannolikhet, att samtliga undersökta sockerarter utom sackaros

och raffinosa ger pyrokatekol och metylcyklopentenolon. Dessa föreningar med 6 kolatomer bildas alltså också ur pentoser. Också triosreduktion synes bildas ur alla de nämnda sockerarterna och även mjölksyra förefaller att kunna bildas ur både hexoser och pentoser. Våra försök visade, att pyrokatekol och andra fenoliska nedbrytningsprodukter bildas allra lättast just ur pentoserna xylos och arabinos ävensom ur hexosen mannos, nämligen i betydlig mängd redan inom 2 1/2 minut. Långsammare sker bildningen ur glukos och galaktos, ännu långsammare ur maltos och cellobios samt ej påvisbart ur sackaros och raffinosa.

Mina medarbetare och undert. har gjort en rad orienterande försök med kok av bl.a. pentoser, hexoser, triosreduktion och metylglyoxal med natronlut i närvaro av cellulosa, trämjöl, disackarider eller ligninmodellen vanillylalkohol och kromatografering av reaktionsprodukterna. Också metylglyoxal är känd som nedbrytningsprodukt vid uppvärmning av sockerarter i alkalisk lösning. Ätminstone några av försöken med vanillylalkohol och triosreduktion resp. metylglyoxal tyder på reaktion mellan nämnda aldehyder och ifrågakvarande ligninmodell. Då ligninet som känt reagerar med formaldehyd vore det snarast överraskande om det ej skulle reagera med triosreduktion och andra aldehydiska nedbrytningsprodukter av sockerarter. Här öppnar sig perspektiv för studiet av ligninets mest svårlösliga och mot blekningsprocesserna mest motståndskraftiga fraktioner.

Litteraturhänvisningar

1. *T. Enkvist*, Det 8 nordiske kjemikermøte (1954) 250.
2. *T. Enkvist*, Acta Chem Scand. 8 (1954) 51.
3. *H. v. Euler o. C. Martius*, Lieb. Ann. 505 (1933) 13.
4. *T. Enkvist*, Papper o. Trä 43 (1961) no 11, 657
5. *T. Enkvist, J. Turunen and Th. Ashorn*, Tappi 45 (1962) 133.
6. *J. B. Bredenberg*, Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys.-math. 24 (1959) no 1; Tekn. kem. aikakauslehti 16 (1959) no 19, 653.
7. *H. Tilmans et al.*, Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genussmittel 63 (1932) 1, 21, 267.
8. *K. Freudenberg o. B. Lehmann*, Chem. Ber. 93 (1960) 1354.
9. *F. Hoppe-Seyler*, Ber. 4 (1871) 346.
10. *N. Shorygina o. G. Perfilova*, Chem. Abstr. 52 (1958) 3697.

Samband mellan peroxidasymer och sköldkörtelhormoner*

Fred Björkstén

Medicinska forskningsinstitutet Minerva, Helsingfors

Peroxidaserna är enzymer, som med väteperoxid som oxidationsmedel, oxiderar ett stort antal olika substrat. Dessa enzymer finner man på många håll i naturen, både i djur, växter och mikrober. De flesta peroxidaser har visat sig vara järnporfyrinproteiner. Strukturen hos protein- och antagligen också järnporfyrindelen varierar från det ena enzymet till det andra. Peroxidasaktivitet uppvisas *de facto* av praktiskt taget alla järnporfyrinproteiner, även om aktiviteten hos de egentliga peroxidaser är mycket högre än hos t.ex. hemoglobinet. Detta har gjort det svårt att påvisa egentliga peroxidaser i djurvävnader. Det är nämligen besvärligt att få vävnaderna helt fria från blod, d.v.s. hemoglobin, och omöjligt att bli av med cytokromerna utan fraktioneringsprocedurer. Muskel, som innehåller myoglobin, utgör ett speciellt svårt problem, och vi vet fortfarande inte om denna vävnad innehåller peroxidaser. De enda djurperoxidaser som isolerats är laktoperoxidaser ur mjölk och myeloperoxidaser ur leukocyter. I en mängd andra vävnader, bl.a. lever, lunga, mjälte och binjure (39) samt uterus (5) och sköldkörtel finns med stor sannolikhet peroxidaser. Det har dock hävdats att denna peroxidaser i vävnaderna skulle vara bunden vid leukocyter i dem (33).

Redan på 1940-talet konstaterade man peroxidaseraktivitet i sköldkörteln (10, 11), och det föreslogs att peroxidaser hade som funktion att oxidera jodid till jod. Man har nämligen redan länge känt till att peroxidaser, märkligt nog, kan katalysera en

* Föredrag hållet vid Finska Kemistsamfundets möte den 12 november 1962.

sådan reaktion (4). Numera har man på många håll lyckats rena, men dock inte isolera, peroxidas ur sköldkörteln och funnit att denna fraktion verkligen svarar för jodidoxidationen (1, 2, 9, 17, 18). Man har även frågat sig varifrån enzymet kan få den väteperoxid, som behövs som oxidationsmedel. Svaret är inte helt klart, men möjligt är att peroxidasen kan producera sin egen väteperoxid. Man har nämligen kunnat visa att sköldkörtelperoxidasen även kan fungera som oxidas och oxidera di- och trifosfopyridinnukleotid (DPNH och TPNH) med syre, varvid väteperoxid bildas (8, 17).

Det har länge antagits (25) och numera genom elektronparamagnetiskresonansmätning även kunnat bevisas (43, 44), att peroxidaserna från sina substrat borttar en elektron eller väteatom per gång, varvid en fri radikal bildas. Det förefaller därför högst antagligt, att den primära produkten vid den peroxidas-katalyserade oxidationen av jodid är atomär jod. Om vi låter reaktionen ske *in vitro* i närvaro av endast peroxidas, väteperoxid och jodid får vi molekylär jod; de fria jodatomena reagerar då med varandra. Om så även sker i sköldkörteln vet vi inte. Det är tänkbart att jodatomena direkt reagerar med tyroglobulinbundna tyrosylgrupper. Man har kunnat konstatera att dessa tyrosylgrupper joderas i närvaro av sköldkörtelperoxidas, väteperoxid och jodid (8, 9, 18). Joderingsreaktionen måste antingen vara spontan eller peroxidas-katalyserad. Vid organisk kemisk jodering är den joderande komponenten jodiniumjon (J^+) eller hypojodacidiumjon (H_2OJ^+) (16), och det är därför tänkbart att peroxidasen oxiderar joden ända till denna oxidationsnivå.

Vid joderingen bildas 3-jodtyrosyl- och 3,5-dijodtyrosylgrupper. Nästa steg i hormonsyntesen är en sammankoppling av en diiodtyrosinenhet med en annan diiodtyrosin- eller monojodtyrosinenhet. Härvid bildas de två hormonerna, *L*-tyroxin (T_4) och 3,5,3'-trijod-*L*-tyronin (T_3) (fig. 1), som fortfarande är proteinbundna med peptidbindningar. Hur denna reaktion sker i sköldkörteln vet man inte med säkerhet, men liknande reaktioner har med två enzymer kunnat åstadkommas *in vitro*. Om man oxiderar diiodtyrosin (DIT) med *L*-aminosyraoxidase bildas motsvarande ketosyra, 4-hydroxi-3,5-dijodfenylpyrodrusyra. Denna är relativt obeständig och reagerar spontant med i lösningen befintlig DIT, varvid T_4 bildas (27, 35). DIT kan även oxideras av peroxidas, varvid man får 2,6-dijodbenzokinon (23), som antas reagera vidare med DTI under bildning av T_4 . Kinonen har man även funnit i sköldkörteln (24).

Hormonerna frigörs slutligen genom proteolytisk hydrolys av tyroglobulinet. En sammanfattning av den relaterade, till många delar ännu hypotetiska syntesvägen ses i fig. 2. De fria hormonerna transporteras via blodcirkulationen till de perifera (extra-thyreoidala) vävnaderna, som de påverkar.

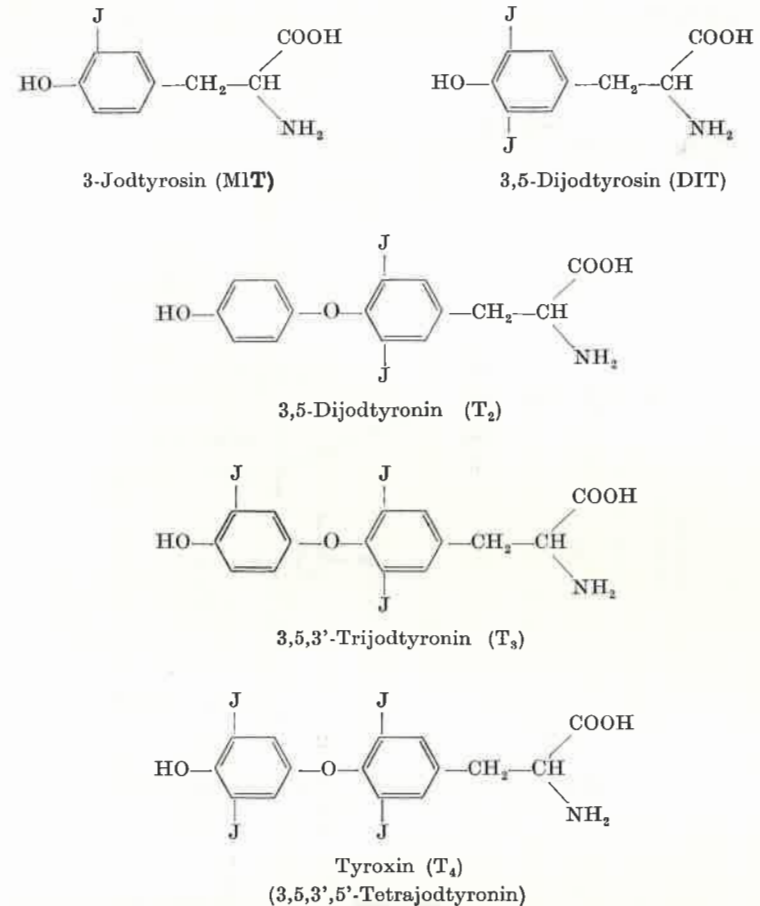


Fig. 1. Jodtyrosiner och jodtyroniner. Sköldkörteln utsöndrar 3,5,3'-trijod-*L*-tyronin och *L*-tyroxin, som har hormonverkan.

Sköldkörtelhormonernas viktigaste funktion hos däggdjuren är att reglera basalmetabolismen, men de påverkar även bl.a. tillväxten. Hur hormonerna på det biokemiska planet åstadkommer sina effekter har ägnats mycket intresse. Man måste anta att cellerna har en eller flera mottagningsmekanismer av biokemisk eller biofysikalisk art, som reagerar för hormonkoncentrationen i vävnaden. Verkningsmekanismens problem har dock visat sig vara komplicerat, och våra kunskaper om den är tillsvindare mycket blygsamma. En metod att attackera problemet har varit att undersöka hormonernas metabolism, ty det förefaller ju antagligt, att hormonerna måste delta i en reaktion

SYNTHESIS OF THYROID HORMONES

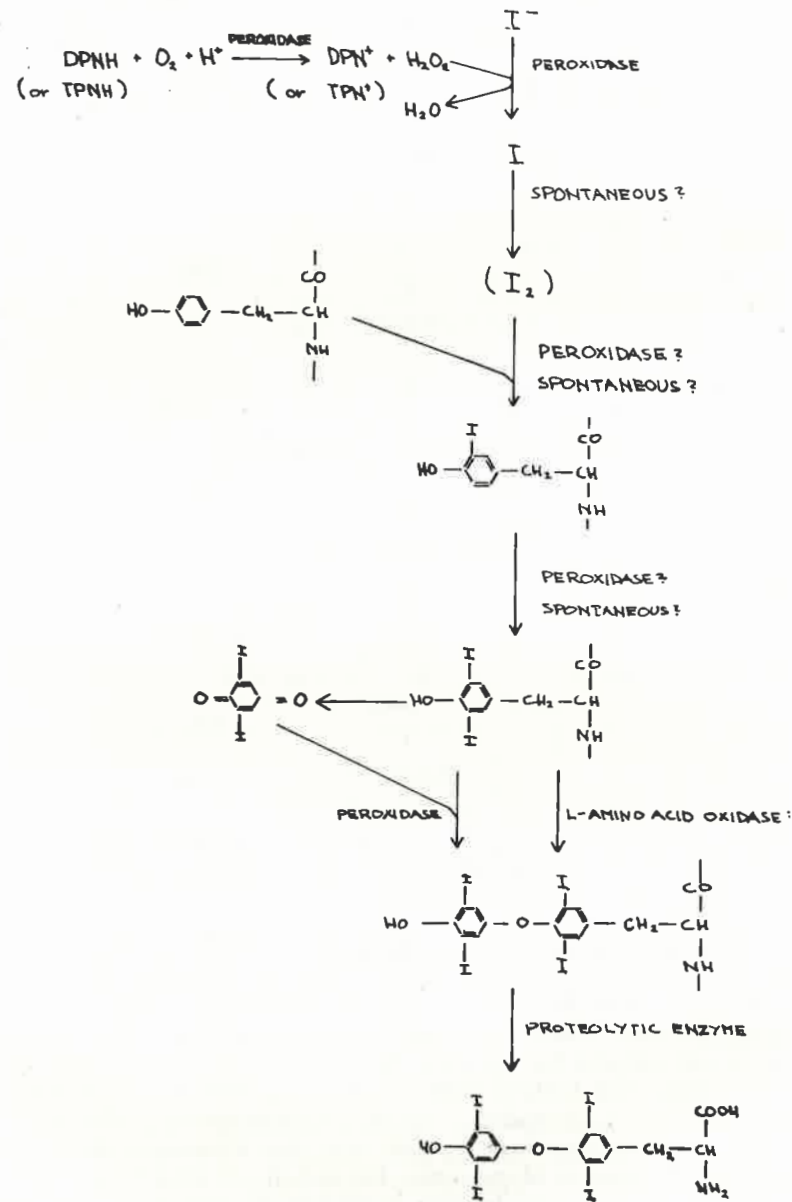


Fig. 2. Tyroxinsyntesen i sköldkörteln. Vissa steg i det angivna reaktionsförloppet är osäkra. Trijodtyronin bildas på liknande sätt.

PERIPHERAL THYROID HORMONE METABOLISM

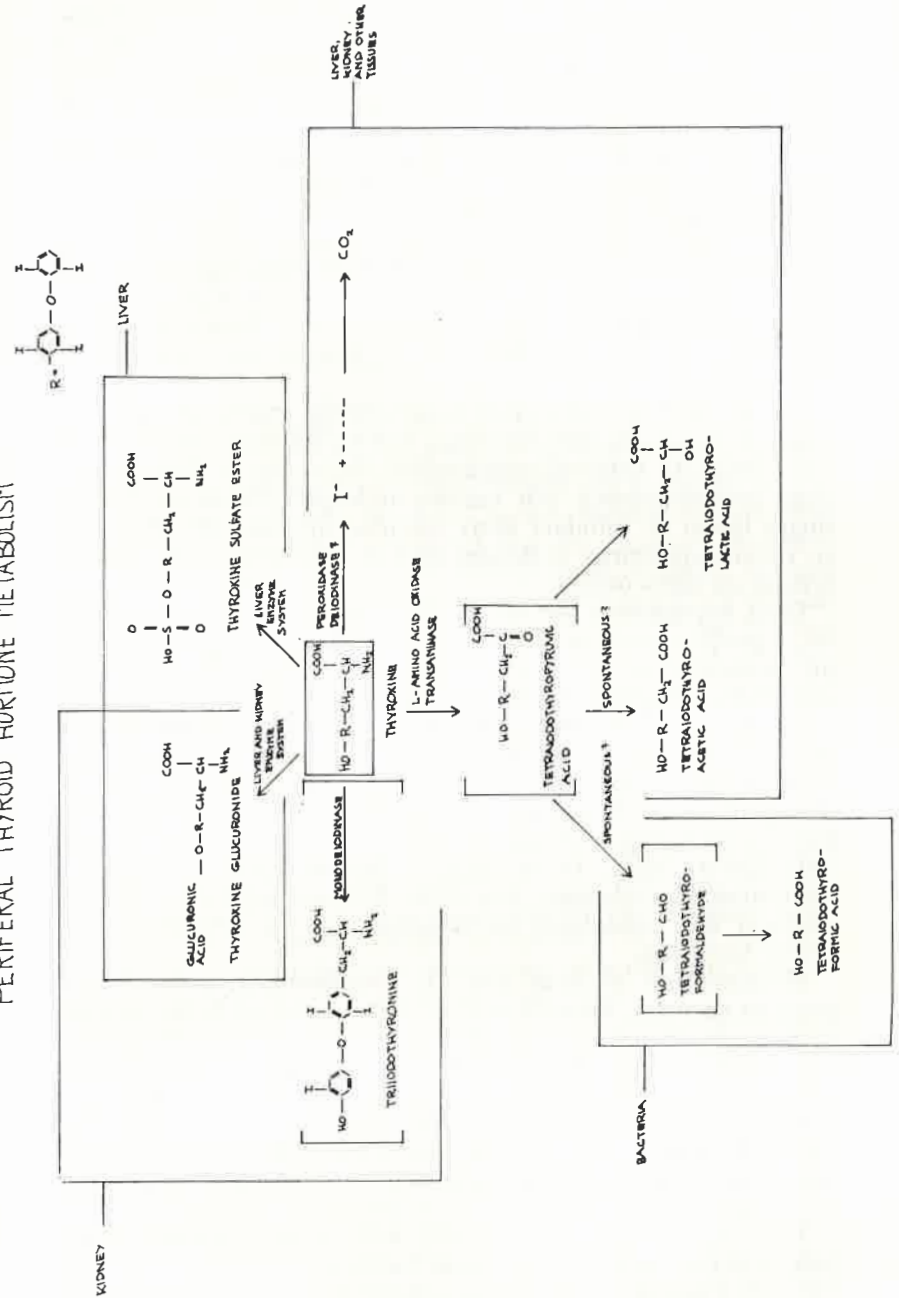


Fig. 3. Tyroxinets perifer metabolism. Trijodtyroninet reagerar på liknande sätt.

då cellernas påverkas. En besläktad möjlighet, som föreslagits, är att hormonmolekylerna måste undergå någon förändring, så att de omvandlas till en i vävnaderna aktiv förening. Detta skulle t.ex. förklara varför det tar hela 6 dygn innan maximum verkan av en tyroxindos nås.

Då man utforskat hormonernas perifera metabolism har man funnit flera reaktionsvägar (fig. 3). Liksom många andra fenoliska substanser förestras hormonerna i levern och i någon mån även i njuren med sulfat och glukuronat (se t.ex. ref. 32). Dessa estrar utsöndras med gallan i tarmen, men man finner dem också i cirkulationen. Det förefaller dock föga troligt att de har något samband med verkningsmekanismen. Däremot har de antagligen en viss betydelse vid regleringen av hormonnivån i organismen.

En mycket omdiskuterad reaktionsväg utgörs av omvandlingen av tyroxin till trijodtyronin. Det har hävdats att tyroxinet, den viktigaste hormonkomponenten, dejoderas av den hypotetiska monodejodasen och kanske undergår ytterligare förändringar innan en cellulärt aktiv förening uppnås (19). Huruvida en »monodejodering» verkligen sker är omtvistat, och dens betydelse än mera osäker.

Båda hormonerna har en alaninsidokedja, som även degraderas. I perifera vävnader har man i mycket låg koncentration funnit hormonernas ättikssyra- (40) och mjölksyraanaloger (28), som båda antagligen bildas via den mycket instabila ketodrivsyraanalogen. Åtminstone bakterier kan åstadkomma nerbrytning också till myrsyraanaloger (15). Alla dessa föreningar uppvisar hormonaktivitet, men denna är i de flesta tester lägre än de egentliga hormonernas. Degraderingen av alaninsidokedjan katalyseras tydligen av transaminas (42) eller *L*-aminosyraoxidase (30) eller av båda. Dessa enzymer har sin egentliga uppgift i aminosyrametabolismen, och deras förmåga att bilda hormonanaloger kan antagligen karaktiseras som en bireaktion utan större betydelse.

Slutligen har vi kvar den s.k. dejoderingen, som vi skall granska närmare. Kvantitativt är detta en betydelsefull process, ty hos människan t.ex. utsöndras 70 % av injicerad tyroxinjod som jodid i urinen. 30 % finner man i avföringen i form av fritt hormon eller hormonderivat. Dejoderingen är också den enda hormonomvandlande process, som förefaller att ske i alla vävnader. I muskel, den största vävnadskomponenten, är dejoderingen den enda reaktionsvägen, och i musklerna utövar hormonerna också sin kvantitativt mest betydande verkan.

Hur dejoderingen sker har tills helt nyligen förblivit oklart, och en hel del osäkerhet kvarstår fortfarande. Nyligen har Tata (37) och Lissitzky m.fl. (22) ur muskel renat ett flavinaktiverat enzym, som katalyserar dejodering av sköldkörtelhormonerna.

Lissitzky fann dock att enzympreparatet även behövde ljus för att uppvisa aktivitet, och att flaviner också allena katalyserade en ljusaktiverad dejodering, som dock ytterligare aktiverades av enzympreparatet (21). Senare har man funnit att helt ospecifika proteiner tillsammans med flaviner katalyserar den ljusaktiverade dejoderingen (29). De s.k. dejodasernas existens och betydelse förefaller därför osäker.

Vid Medicinska forskningsinstitutet Minerva har vi funnit att en annan enzymgrupp, peroxidaser, med säkerhet nerbryter och därvid även dejoderar hormonerna (6, 7). Redan år 1958 hade Mayargue-Kodja, Bouchilloux och Lissitzky konstaterat att pepparrotspoxidase i närvaro av väteperoxid kunde oxidera flera jodtyrosiner och jodtyroniner samt även tyrosin och tyronin (26). Dessa forskare förblev dock i osäkerhet huruvida sköldkörtelhormonerna oxiderades, ty dessa nerbröts så långsamt av enzysystemet i fråga, att det föreföll osäkert om reaktionen alls var enzymatisk. Vi har dock funnit att både ett kommersiellt pepparrotspoxidasepreparat (Boehringer) och kristallin myeloperoxidas (en gåva från dr. Kjell Agner, Stockholm) effektivt degraderar hormonerna. Intressant nog har Kurland, Krotkov och Freedberg (18a) rapporterat att leukocythomogenat kraftigt katalyserar dejodering, och leukocyter uppges innehålla upp till 5 % myeloperoxidas räknat per torrsvikt (34a). Vi har kunnat konfirmera Kurland m.fl:s resultat och även funnit att den leukocytkatalyserade reaktionen inhiberas av samma inhibitorer som peroxidasereaktionen.

Då T_4 , T_3 och även 3,5-dijod-*L*-tyronin (T_2) oxideras med peroxidase-väteperoxidssystemet bildas huvudsakligen fyra produkter: jodid, DIT, en förening som sannolikt är joderat enzymprotein samt en oidentifierad komponent. Små mängder MIT och andra joderade produkter bildas även. MIT och DIT degraderas av peroxidassystemet under bildning av jodid och, som vi antar, joderat enzymprotein. Denna något osäkert identifierade komponent är icke-dialyserbar, olöslig i *n*-butanol, färgas på kromatogram papper av ninhydrin och diazoterad sulfanilsyra och absorberar ultraviolett ljus vid våglängden 235,7 μ .

Då jodtyrosiner och jodtyroniner med osubstituerade positioner orto till den fenoliska hydroxylen oxideras med peroxidase-väteperoxidssystemet sker inte endast nerbrytning av föreningarna utan även jodering av fria ortopositioner. Sålunda fås DIT ur MIT, T_4 ur T_3 samt T_3 och T_4 ur T_2 . Det kan tänkas att denna jodering sker via jodid, och på liknande sätt som i sköldkörteln (fig. 2). Det joderade proteinet kanske likaså bildas genom jodering med peroxidase-väteperoxid-jodidsystemet. Andra forskare har konstaterat liknande joderingsfenomen i samband med oxidering av jodtyrosiner med peroxidase och väteperoxid (26, 34).

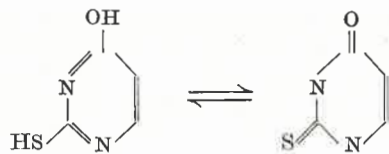


Fig. 4. Tiourasilet.

Vi fann att den peroxidaskatalyserade reaktionen inhiberas av albumin och även av ofraktionerat serum. Albuminet och även andra serumproteiner binder löst hormonerna, varvid komplexer av icke närmare känd art bildas. Tydligt oxideras alltså proteinbundna hormoner inte. Detta torde bl.a. förklara varför hormonerna inte nerbryts av peroxidaser redan i sköldkörteln, ty proteiner i körteln kan även bilda lösa komplexer med hormonerna (20).

Tiourasilet (fig. 4) är en annan mycket intressant inhibitor, som även visade sig inhibera den peroxidaskatalyserade nerbrytningen. Man har redan länge känt till att hormonsyntesen i sköldkörteln kan inhiberas med tiourasil (se t.ex. ref. 3). Nyligen har det framkommit att tiourasilet även inhiberar hormonernas dejodering *in vivo* (12, 13, 36) och också hormonernas verkningar i de perifera vävnaderna (31, 41). Detta och även andra resultat har lett till tanken att det finns ett samband mellan dejodering och hormonverkan (14, 38). Mot denna bakgrund är det synnerligen intressant att finna, att tiourasilet inhiberar den peroxidaskatalyserade dejoderingen *in vitro*.

Det kan kanske förefalla märkligt att både sköldkörtelhormonernas syntes och deras perifera metabolism i så hög grad tycks vara beroende av peroxidaser. Delvis förklaras detta förhållande av att peroxidaser rår ha förmågan att oxidera både jodid och de jodfenoler, bl.a. T_3 och T_4 , det här är fråga om. Peroxidaser är för övrigt ytterst ospecifika enzymer, som oxiderar ett stort antal substrat, speciellt fenoler och aromatiska aminer. Det är således ingalunda förvånande att sköldkörtelhormonerna nerbryts; det märkligaste i sammanhanget kanske är att man inte långt tidigare undersökt denna möjlighet. När det nu visat sig att sköldkörtelhormonernas metabolism har beröringspunkter med peroxidaser, är det första gången vi fått insikt i detta enzyms betydelse. Tidigare har man nämligen inte känt till någon uppgift för den peroxidaser man finner i djurvävnader.

Litteratur

- Alexander, N. M., *Endocrinology* 68 (1961) 671.
- Alexander, N. M. och Corcoran, B. J., *J. Biol. Chem.* 237 (1962) 243.
- Astwood, E. B., *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 50 (1949) 419.
- Bach, A., *Ber.* 37 (1904) 3785.

- Beard, J. och Hollander, V. P., *Arch. Biochem. Biophys.* 96 (1962) 592.
- Björkstén, F., Gräsbäck, R., Karlsson, R. och Lamberg, B.-A., *Ann. Med. Exper. Fenn. i tryck.*
- Björkstén, F., Gräsbäck, R. och Lamberg, B.-A., *Suomen Kemistilehti B* 34 (1961) 41.
- De Groot, L. J. och Davis, A. M., *Biochim. Biophys. Acta* 59 (1962) 581.
- De Groot, L. J. och Davis, A. M., *Endocrinology* 70 (1962) 492.
- Dempsey, E. W., *Endocrinology* 34 (1944) 27.
- De Robertis, E. och Grasso, R., *Endocrinology* 38 (1946) 137.
- Escobar del Rey, R. och Morreale de Escobar, G., *Endocrinology* 69 (1961) 456.
- Flock, E. V. och Bollman, J. L., *Biochem. J.* 81 (1961) 18P.
- Galton, V. A. och Ingbar, S. H., *Endocrinology* 70 (1962) 622.
- Gräsbäck, R., Björkstén, F. och Lamberg, B.-A., *Ann. Med. Exper. Fenn. i tryck.*
- Ingold, C. K., *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, s. 290. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
- Klebanoff, S. J., Yip, C. och Kessler, D., *Biochim. Biophys. Acta* 58 (1962) 563.
- Kondo, Y. och Ui, N., *Biochim. Biophys. Acta* 48 (1961) 415.
- Kurland, G. S., Krotkov, M. V. och Freedberg, A. S., *J. Clin. Endocrinol. and Metabolism* 20 (1960) 35.
- Larson, F. C., Tomita, K. och Albright, E. C., *Endocrinology* 57 (1955) 338.
- Lissitzky, S., *Compt. rend. soc. biol.* 154 (1960) 1567.
- Lissitzky, S., Benevent, M. T. och Roques, M., *Biochim. Biophys. Acta* 51 (1961) 407.
- Lissitzky, S., Roques, M. och Benevent, M. T., *Bull. soc. chim. biol.* 43 (1961) 727.
- Ljunggren, J.-G., *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 1072.
- Ljunggren, J.-G., *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 1772.
- Mason, H. S., *Adv. Enzymology* 19 (1957) 79.
- Mayargue-Kodja, A., Bouchilloux, S. och Lissitzky, S., *Bull. soc. chim. biol.* 40 (1958) 815.
- Melthzer, R. J. och Stanback, R. J., *J. Org. Chem.* 26 (1961) 1977.
- Michel, R., Pitt-Rivers, R., Roche, J. och Varrone, S., *Biochim. Biophys. Acta* 57 (1962) 335.
- Morreale de Escobar, G., Escobar del Rey, F. och Rosriguez, P. L., *J. Biol. Chem.* 237 (1962) 2041.
- Nakano, M. och Danowski, T. S., *Endocrinology* 70 (1962) 340.
- Paik, W. K. och Cohen, P. P., *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 531.
- Pitt-Rivers, R. och Tata, J. R., *The Thyroid Hormones*, s. 154. Pergamon Press, London 1959.
- Rytömaa, T. och Teir, H., *Nature* 192 (1961) 271.
- Saunders, B. C. och Stark, B. P., *Tetrahedron* 4 (1958) 169.
- Schultz, J. och Kaminker, K., *Arch. Biochem. Biophys.* 96 (1962) 465.
- Shiba, T. och Cahnmann, H. J., *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1773.
- Slingerland, D. W. och Burrows, B. A., *J. Clin. Endocrinol. and Metabolism* 22 (1962) 511.
- Tata, J. R., *Biochem. J.* 77 (1960) 214.
- Tata, J. R., *Acta Endocrinol.* 37 (1961) 125.
- Theorell, H., i *Sumner, J. B. och Myrbäck, K., The Enzymes*, vol. 2, s. 397. Academic Press, New York, N. Y., 1951.
- Tomita, K. och Lardy, H. A., *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 3292.
- Van Middlesworth, L., Jaziello, G. och Vanderlaan, W. P., *Endocrinology* 64 (1959) 186.
- Yamamoto, K., Ishikawa, I. och Shimizu, S., *Japan. J. Physiol.* 10 (1960) 221.
- Yamazaki, I., Mason, H. S. och Piette, L., *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 2444.
- Yamazaki, I. och Piette, L. H., *Biochim. Biophys. Acta* 50 (1961) 62.

Nordiska Biokemistmötet i Köpenhamn

Den 4—5 januari 1963 hölls ett biokemistmöte i Köpenhamn. Mötet hade samlat etthundrafemtio deltagare från Sverige, Norge och Danmark, men bara en handfull från Finland, nämligen docenterna O. Forsander och Ulla Hamberg, biträdande professor M. Koivusalo, magister E. Oura, doktor Niels Räihä och licentiat N-E. Saris. Av nordiska deltagare må nämnas Samfundets hedersmedlem professor Erik Jorpes.

Den första mötesdagen ägnades ett symposium över proteinsyntes. På detta område har de två senaste åren gjorts oerhörda framsteg, vilka det är skäl att i huvuddrag redogöra för som bakgrund till symposiet. För närmare detaljer se Hurwitz, J. & Furth, J. J. *Sci. Am.* 206 (1962) 41.

Proteinerna bestå som känt av peptidkeder, där aminosyror av över tjugo olika slag sammankopplats i en bestämd ordning och i ett bestämt antal. Peptidkeden eller kederna ha i sin tur böjts och sammankopplats på ett för varje protein specifikt sätt. En sådan väl avvägd och preciserad uppbyggnad är nödvändig bl.a. för att proteinerna skall kunna funktionera som de levande cellernas katalysatorer, enzymer, av vilka det finns tusentals.

Ärftlighetslärans genteori innebär, att informationen för proteinsyntesen på något sätt är förborgad i generna. Kodens natur och sättet för dess överföring från generna till ribosomerna, de små partiklar i cytoplasmat, där proteinsyntesen äger rum, ha varit helt hypotetiska. Först nu börjar pusslet klarna.

Strukturen för generna utgörs av en lång spiralstege av två makromolekyler av desoxiribonukleinsyra (DNA), vars olika partier utgöra olika gener i en enda lång rad. Enligt Watson-Crick modellen bestå stegens »ben» av kedjor av omväxlande desoxiribos och fosfat, tvärsåarna av medels vätebindningar hopkopplade baser, antingen paret guanin-cytosin eller adenin-tymin.

I ribosomerna finns det protein samt ribonukleinsyra (RNA), som mycket påminner om DNA, men i stället för deoxiribos innehåller ribos och i stället för tymin, uracil. Den består av en enda ked, inte av en stege av två såsom gen-DNA.

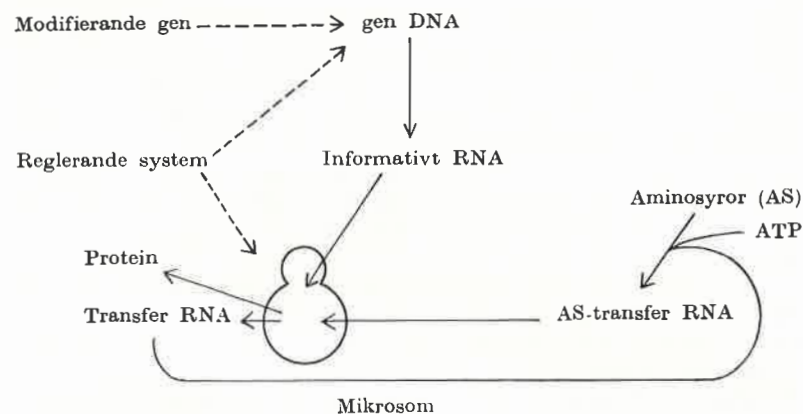


BILD
Schema för proteinsyntes

För proteinsyntesen måste aminosyrorna först aktiveras genom koppling med adenosintrifosfat (ATP) eller guanosintrifosfat (GTP). Härvid frigörs två fosfatgrupper som pyrofosfat. Denna reaktion katalyseras av ett för varje aminosyra specifikt enzym. Den aktiverade aminosyran överförs till en speciell form av RNA, som kallas lösligt RNA eller transfer-RNA; Nästa steg sker i ribosomen, där det ospecifika peptidsyntetaset häftar ihop aminosyrorna, varvid de olika transfer-RNA-molekylerna frigörs för en ny transport, se bilden. Ribosomerna måste emellertid få information om proteinet, som skall syntetiseras.

Denna information förmedlas av ett annat slag av lösligt RNA, lämpligen kallat informativt RNA (messenger RNA). Detta syntetiseras i cellkärnan i närvaro av enzymet RNA-polymeras och energirika ATP, GTP, uridintrifosfat (UTP) och cytidintrifosfat (CTP). Antagligen går det till på det sättet, att gen-DNA-stegens ben delvis skiljas åt, så att ATP kan orienteras mot tymin (T), CTP mot guanin (G), UTP mot adenin (A) och GTP mot cytosin (C) i DNA-keden. RNA-polymeraset kopplar ihop de orienterade molekylerna till RNA med frigörande av pyrofosfat. På så vis översätts t.ex. basordningen T-G-A-C i DNA till A-C-G-U i RNA. Det informativa RNA inkorporeras i mikrosomerna och för koden vidare till proteinsyntesen. Härvid syns tre baser svarar mot en aminosyra. Nirenberg, M. W. & Matthaei, J. H. (*Proc. Natl. Acad. Sci.* 47 (1961), 1588) ha visat, att koden -U-U-U- i RNA svarar mot aminosyran fenylalanin hos *coli*-bacillen. DNA-keden bör också innehålla information om, var koden för ett bestämt protein börjar.

På proteinsymposiet redogjorde T. Hultin från Wenner-Grens Institut för försök, som ansluta sig till Nirenbergs försök med

polyuridylylsyra (-U-U-U-). Han undersökte bindningen av (-U-U-U-) till mikrosomer från Ehrlich ascites tumörceller genom att mäta inkorporeringen av radioaktivt fenylalanin i det syntetiserade proteinet. Inkorporering var oberoende av energitillgång. Den inhiberades av tillsats av polyadenylsyra. Inkorporeringen var mycket kortvarig och övergående *in vitro*. Programmering med informativt RNA under fysiologiska förhållanden *in vivo* är mer permanent och mekanismen för den kanske mer invecklad.

Alexandra van der Decken, också hon från Wenner-Grens Institut, berättade om försök med råttlevermikrosomer, som under lämpliga förhållanden i närvaro av cellsaft från råttlever, syntetiserade ett protein, som påminde om råttserumalbumin. I närvaro av hönsleversaft producerade de dessutom ett protein, som elektroforetiskt, kromatografiskt och immunologiskt påminde om höns serumalbumin. Detta arbete demonstrerar en sida av programmeringen.

Kristian Jervell från Medicinsk-Biokemiska Institutet i Oslo studerade inverkan av glukokortikoidhormoner på leverns RNA och tryptofanpyrrolasaktivitet. Redan en timme efter hormonbehandlingens inledning hade RNA-halten i cellkärnan och cytoplasmat ökat, sedan stegrades nämnda enzymaktivitet. Den hormonala kontrollen av enzymaktiviteten synes verka vid RNA, möjligen via reglering av produktionen av informativt RNA.

Ulf Lagerkvist från Universitetet i Göteborg har sysslat med att utröna artspezifiteten hos aminosyra-aktiverande enzym (aminoacyl-RNA-syntetaser) och deras substrat, transfer RNA. Som försöksorganismer användes jäst och *coli*-baciller. Med vissa undantag förmådde jästenzymen esterifiera *coli*-RNA med aminosyror i samma utsträckning som homologt jäst-RNA, medan *coli* enzymerna voro mer artspezifika. Reaktionshastigheterna i heterologa system voro alltid betydligt lägre än i homologa system.

Av övriga föredrag må nämnas docent Ole Snellmans (Radiumhemmet, Stockholm) om »Det allmänna peptidsyntetaset», samt professor Sören Laland's (Biokjemisk Institutt, Oslo) om »Biosyntesen av polypeptider speciellt med hänblick på Gramicidin S».

Språksvårigheterna vid mötet voro avsevärda, svenskar och danskar hade svårt att förstå varandra. Några av föredragshållarna presenterade därför sina rön på engelska, all skandinavism till trots.

Mötet hölls i Universitetets Biologisk-Anatomiska Institut, där också förfriskningar och luncher intogs mellan monstrar med elefantaortar och fladda grodor, vilket inte syntes ha någon negativ inverkan på deltagarnas törst och aptit.

N-E. Saris

Finska Kemistsamfundets verksamhet

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte den 8 oktober 1962 i Tekniska Föreningens i Finland nya hus. Förhandlingarna leddes av ordföranden docent *Forsander* med undertecknad *Enari* vid protokollet. Närvarande 58 personer.

§ 1. Sekreteraren uppläste förslaget till nya stadgar för Centralrådet för Finlands Kemister. Frågan bordlades till nästa möte.

§ 2. Till nya medlemmar i Samfundet invaldes fil.kand. *Leo Neimo* på förslag av prof. *Enkvist* och dr. *Forsander*, fil.kand. *Gösta Brunow* på förslag av prof. *Enkvist* och dr. *Enari* samt fil.mag. *Inger Grundt* på förslag av fil.mag. *Karin Sandelin* och dr. *Enari*.

§ 3. Centralrådets för Finlands Kemister bokslut och årsberättelse för år 1961 godkändes.

§ 4. Acta Chemica Scandinavica bokslut för år 1961 godkändes.

§ 5. Ordföranden överlämnade ordet åt kvällens gäst prof. *Bengt Rånby* från KTH som höll ett föredrag om molekylär tolkning av polymerers mekaniska egenskaper. I anledning av föredraget yttrade sig prof. *Enkvist* och föredragshållaren.

§ 6. Fil.dr *Camilla Juslén* höll ett föredrag om hjärtglykosidernas förekomst i naturen och deras egenskaper. I anledning av föredraget yttrade sig herrar *Björkstén*, *Enkvist* och *Forsander* samt föredragshållaren.

§ 7. Sedan ordföranden tackat föredragshållarna följde samkväm.

O. Forsander

T.-M. Enari

Prof. Bengt Rånby: »Molekylär tolkning av polymerers mekaniska egenskaper» (referat).

För polymera material kan man definiera och mäta två övergångstemperaturer: glastemperaturen (T_g) som hänför sig till amorf polymer och smältpunkten (T_m) som hänför sig till den kristalliserade delen av polymeren. Glastemperaturen markerar en övergång från glasartad till mjuk polymer. Vid temperaturer under T_g -värdet ligger polymerkedjornas segment »infrosna» och först vid uppvärmning till temperaturen T_g blir spontan segmentrörelse till följd av molekylernas värmerörelse möjlig. Vid glastemperaturen sjunker polymerens elastiska modul (styvheten) kraftigt och förlustfaktorn (inre friktionen i polymeren) ökar till ett maximum. När man närmar sig smältpunkten går elastiska modulen mot noll medan förlustfaktorn stiger. Termodynamiskt kan glasövergången tolkas som en fasövergång av andra ordningen (tillståndsfunktionernas andra temperaturderivata går mot oändligheten). T_g -värdet bestäms i första hand av polymerkedjornas böjlighet (flexibilitet) och i andra hand av packningstätheten i amorf fas (kan uttryckas som »fri volym» mellan kedjorna). Stora sidogrupper nära huvudkedjan ger steriska hinder vid segmentrörelsen och höjer därmed polymerens glastemperatur. Som exempel kan nämnas polypropen ($T_g = -20^\circ\text{C}$), poly (4-metyl-1-penten) (PMP) ($T_g = +25^\circ\text{C}$) och polystyren ($T_g = +100^\circ\text{C}$). Vid temperaturer mellan glastemperaturen och smältpunkten inträffar ibland omlagringar i den kristallina fasen eller nya typer av molekylrörelse, som kan upptäckas som diskontinuiteter i volym — temperaturkurvorna. Sidogrupper i form av rotation eller vibration sätter in vid mycket låga temperaturer, t.ex. vid 20 till 40° K (—253 till —233° C) för metylgrupperna i polypropen (rotation) och vid 30 till 40° K (—243 till —237° C) för fenylgrupperna i polystyren (vibration). Rörelse hos sidogrupperna har liten inverkan på modulen men ger ett maximum i förlustfaktorn som temperaturfunktion. Närvarande kristallin polymerfas höjer glastemperaturen något för den amorfa fasen (utom för PMP, som har lägre täthet i kristallin än amorf fas). Tillsats av mjukgörare sänker glastemperaturen t.ex. vid absorption av vatten i nylon, vilket öppnar vätebindningar mellan polymerkedjorna i den amorfa polymeren.

Fil.dr. Camilla Justén: »Om hjärtglykosidernas förekomst i naturen och deras egenskaper» (referat).

Kännedomen om att vissa växter kan innehålla droger av medicinskt intresse sträcker sig långt tillbaka i tiden. Redan för mer än 2000 år sedan användes växtmaterial för beredning av pilgifter, lika mycket för jakt, som för kriminella ändamål. Det är en tradition, som under medeltiden dog ut i Europa, men som fortfarande existerar i vissa delar av Asien och Afrika. Aktuella växter utgör Strofantus-arter av vilka de flesta förekommer i västra och östra delarna av Afrika, vidare användes extrakt isolerat från bestämda Adeniumarter, och Calotropis procera, som förekommer i Nord-Afrika. I Asien användes huvudsakligen kambialsaft från ett träd, som går under beteckningen Antiaris toxicaria. I Syd-Amerika finns Curare-växterna, som innehåller alkaloider. Föredragshållaren redogjorde vidare för hjärtglukosidernas kemiska byggnad och medicinska användning.

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets ordinarie möte den 12 november 1962 i Tekniska Föreningens i Finland lokal. Förhandlingarna leddes av ordföranden docent *Forsander* med undertecknad *Enari*, vid protokollet. Närvarande 33 personer.

§ 1. Sekreteraren uppläste förslaget till nya stadgar för Centralrådet för Finlands Kemister. Styrelsen föreslog att stadgarna skulle godkännas.

§ 2. I diskussionen yttrade sig prof. *Enkvist* och dr *Gustafsson* vilka föreslog att stadgarna som är ett resultat av långvariga förhandlingar skulle godkännas.

Dr *Sundman* föreslog att § 5 skulle ändras så att om ordföranden väljes ur Suomalaisten Kemistien Seura eller Suomen Teknillinen Seura bör viceordföranden väljas ur Finska Kemistsamfundet eller Tekniska Föreningen i Finland och vice versa.

§ 3. I omröstningen segrade styrelsens förslag med 21 röster mot 11 röster för dr *Sundmans* förslag. Stadgarna godkändes alltså som sådana.

§ 4. Fil.mag. *Fred Björkstén* höll ett föredrag om samband mellan peroxidase-enzym och sköldkörtelhormoner.

§ 5. Fil.mag. *E-G. Finnilä* förevisade en film.

§ 6. På grund av att programmet dragit ut längre på tiden än beräknat avslutades mötet och prof. *Enkvists* föredrag uppskjöts till ett senare möte.

§ 7. Efter mötet följde samkväm.

O. Forsander

T.-M. Enari

Stadgar för Centralrådet för Finlands Kemister

§ 1. Centralrådet för Finlands Kemister är ett samarbetsorgan för Suomalaisten Kemistien Seura och Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura samt Suomen Teknillisen Seuran Kemisti-insinöörikerho och Tekniska Föreningen i Finland, Avdelning för Kemi.

§ 2. Centralrådet för Finlands Kemister har till uppgift att representera Finland i IUPAC. Dessutom verkar Centralrådet som Finlands nationalkommitté vid anordnande av nordiska kemistmöten och handhar, enligt direktiv av föreningarnas styrelse, föreningarnas gemensamma förbindelser med motsvarande utländska kemistorganisationer samt inbjuder utländska föredragshållare och ordnar föredragstillfällen för dem. Centralrådet kan diskutera även andra gemensamma eller till diskussion föreslagna frågor. Till diskussionerna kan kallas även andra kemiska föreningars representanter eller utomstående specialister.

§ 3. Föreningarna är representerade i Centralrådet i proportion till sitt medlemsantal så att utom ordförandena eller deras suppleanter varje fullt 250 tal ordinarie medlemmar motsvaras av 1 representant, dock minst med två representanter. Föreningarnas styrelser utser årligen, senast i februari Centralrådets medlemmar och deras suppleanter. Blir medlems plats under året ledig, utses en ny medlem omedelbart för den återstående tiden.

§ 4. Föreningarna utser var en av sina revisorer jämte suppleant för granskning av Centralrådets bokföring och verksamhet.

§ 5. Centralrådets funktionärer är:

1. ordförande
2. viceordförande
3. sekreterare och
4. skattmästare

Av dessa bör ordförande och viceordförande utses ur olika föreningar. Allas mandattid är ett kalenderår. Skattmästaren kan utses utom Centralrådet men i så fall har han inte en medlems rättigheter. Centralrådet kan vid behov utse även andra funktionärer.

§ 6. Ordföranden bör sammankalla Centralrådet vid behov eller om minst två av Centralrådets medlemmar skriftligt anhåller om detta. Kallelsen bör postas senast sju dygn före mötet. Ur kallelsen bör framgå vilka ärenden som upptagas till behandling. Om på mötet behandlas en i kallelsen icke nämnd fråga kan därom fattas beslut först vid följande möte såvida ej alla föreningar är representerade vid mötet och beslutet är enhälligt.

§ 7. Centralrådets budgetår börjar den 1 november och slutar den 31 oktober. Årsmötet hålles i november och därvid behandlas följande ärenden:

1. årsberättelsen
2. Centralrådets räkenskaper och revisorernas utlåtande
3. fastställs funktionärernas arvoden i enlighet med den av föreningarna godkända budgeten
4. övriga i kallelsen nämnda ärenden

Centralrådet bör föra en godtagbar bokföring. Bokslutet samt årsberättelsen jämte revisorernas utlåtande bör framläggas för föreningarna till godkännande omedelbart efter Centralrådets årsmöte.

§ 8. Centralrådets organisationsmöte bör hållas senast i mars. Mötet sammankallas av Centralrådets förra verksamhetsårs ordförande eller hans valda suppleant. Vid mötet väljes Centralrådets ordförande, viceordförande, sekreterare och skattmästare för Centralrådets följande verksamhetsår samt behandlas övriga i kallelsen nämnda ärenden.

§ 9. Vid Centralrådets möten bör föras protokoll som undertecknas av mötets ordförande och sekreterare tillsammans. Avskrifter av protokollen bör tillställas föreningarna inom en månad efter mötet.

§ 10. Centralrådets möte är beslutfört om sex (6) medlemmar är närvarande. Fördelas rösterna lika vid omröstning, avgör mötets ordförandes röst.

§ 11. Centralrådets namn tecknas av ordföranden och viceordföranden tillsammans eller vid förfall för någondera av sekreteraren som andra man.

§ 12. Föreningarna ställer medel till Centralrådets förfogande för täckande av utgifter som härrör av verksamheten. Kostnaderna fördelas mellan föreningarna i förhållande till antalet representanter i Centralrådet inom ramen för budgeten som bör framläggas gör godkännande för föreningarna under september månad.

§ 13. Upphör Centralrådet med sin verksamhet överlätes Centralrådets medel åt föreningarna i proportion till de senast utnämnda representanternas antal.

§ 14. Dessa stadgar träder omedelbart i kraft sedan de berörda föreningarna godkänt dem. Förändringar och tillägg till dessa stadgar bör godkännas av de ifrågavarande föreningarna.

Innehåll 1962 Sisältö

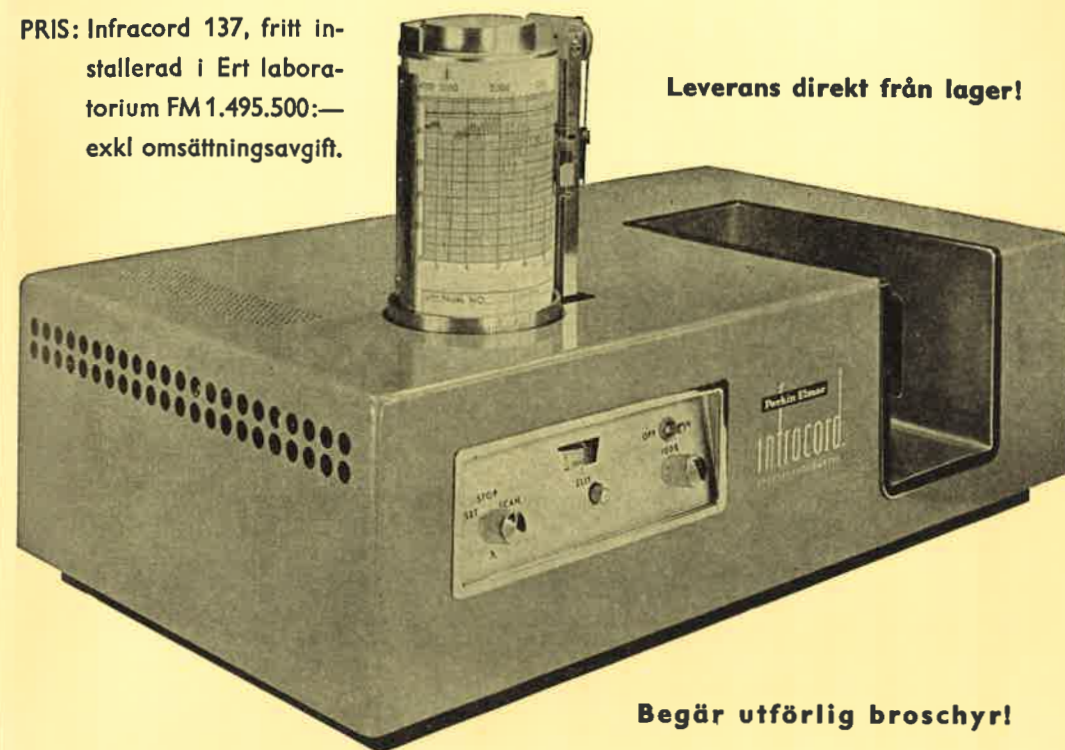
J. Erik Jorpes: Alfred Nobel	1
Terje Enkvist: Drag ur Finska Kemistsamfundets utveckling under sjuttio år	14
Veronica Sundman: Microbial Decomposition of Lignins. I. Identification of Isovanillic Acid as a Breakdown Product in Bacterial Degradation of α -conidendrin	26
J. J. Lindberg: Viscosities and Densities of Binary Mixtures of Dimethyl Sulphoxide with Water, Acetic Acid, Chloroform and Benzene	37
T.M. Enari, M. Nummi, J. Mikola and V. Mäkinen: Extraction of Albumins and Globulins of Barley Grain	44
Bengt Eklund och Anders Ringbom: Titring av mycket svaga syror i vattenlösning	53
Terje Enkvist: Utta havupuuligniinin reaktioista ja käyttömahdollisuuksista	61
J. J. Lindberg: Correction to "Dielectric Studies on Guaiacol Derivatives and Lignin"	62
Johan Björkstén, Fred A. Andrews and Helmut F. Prahl: Anhydrous Hydrogen Fluoride as a Tool in Studying Cross-Linkages in Proteinaceous Substances Accumulating with Age	69
J. Johan Lindberg: The Rheochor of Binary Mixtures, Viscosities and Densities of Binary Systems Containing Dimethyl Sulphoxide and Alcohols	77
J. Johan Lindberg and Robert Hakala: The Dielectric Behaviour of Dimethyl Sulphoxide and Its Binary Mixtures with Alcohols and Benzene	97
Terje Enkvist: Säregna reaktioner vid uppvärmning av sockerarter med natronlut	104
Fred Björkstén: Samband mellan peroxidasymer och sköldkörtelhormoner	109
N.-E. Saris: Nordiska Biokemistmötet i Köpenhamn	118
H. B. Wiik: Meteoriterna — världsrymdens spånor (referat)	64
C.-G. Spåre: Om lökens tårframkallande ämnen (referat)	65
K. Lindroos: Polyuretan — den moderna skumplasten (referat) ..	66
K. H. Ekman: "Western larch" och arabinogalaktan (referat) ..	67
Folke Koroleff: Analys av havsvatten (referat)	94
Henrik Wallgren: Inverkan av alkohol på hjärnans metabolism (referat)	94
Bengt Rånby: Molekylär tolkning av polymerers mekaniska egenskaper (referat)	121
Camilla Juslén: Om hjärtglykosidernas förekomst i naturen och deras egenskaper (referat)	122

INFRACORD MODELL 137

Perkin-Elmer introducerade den första INFRACORDEN för snart 5 år sedan och denna i dag världens mest sålda infrarödspektrofotometer.

I maj 1961 lancerades en avsevärt förbättrad version med bl a 50 % bättre upplösning, 2 registerhastigheter, 6 valbara spaltprogram.

PRIS: Infracord 137, fritt installerad i Ert laboratorium FM 1.495.500:— exkl omsättningsavgift.



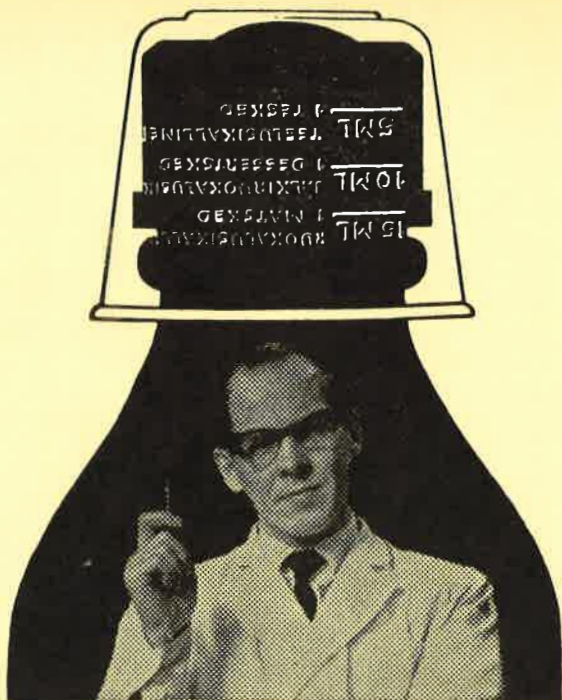
Leverans direkt från lager!

Begär utförlig broschyr!

Perkin-Elmer har nu installerat över 200 infrarödspektrofotometrar i de nordiska länderna.

Perkin-Elmer Nordiska AB

Göteborg/Västra Frölunda
Tel. 45 01 60



**HÄR HAR VI
EN STARK MEDICIN**

CODESAN

MOT HACKHOSTA

Verkar snabbt tack vare sin
effektiva sammansättning

Flaskor à 125 och 250 g
Fickförpackn. à 10 och 20 tabl.

Flaskan hemma — tablettorna i fickan

Medica
1911