

FINSKA SUOMEN
KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN
MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

REDAKTÖR — TOIMITTAJA

Tor-Magnus Eaari

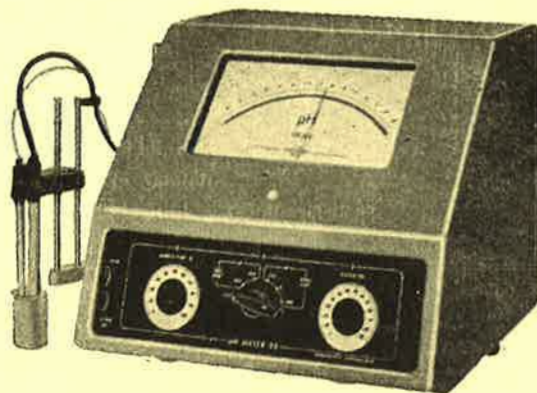
INNEHÅLL — SISÄLTÖ

Göran Sundholm: Vapour-Liquid Equilibria of Six Organic Compounds Present in Impurity Concentrations in Ethanol-Water Mixtures	1
Jacobus Sundman och Aneri Penttilä: Floroglucinderivat i ormbunksrötter	16
Finska Kemistsamfundets verksamhet	24
Ulla Hamberg: Biologiskt aktiva polypeptider ur blodplasma (referat)	25
Örn Wahlroos: Jonisationsdetektorer i gaskromatografin (referat)	26
Berättelse över Centralrådets för Finlands Kemister verksamhet år 1963	27
Notiser — Ututisia	28

Nya, exakta
RADIOMETER

pH-mätare PHM25

Mätningso- mråden:	Reproducerings- förmågan
0... 14 pH	± 0,01 pH
- 700... + 700 mV	± 1 mV
0... + 1400 mV	
+ 700... + 2100 mV	



PHM25

RADIOMETER,
Köpenhamn

Importör:

HAVULINNA

Laboratorieavdelningen

Helsingfors - Berggatan 16 - Tel. 61451

Finska Kemistsamfundets Meddelanden

Annonspris		Prenumerationspris	
på annonsidor	80.—	i Finland	10.—
på sidor mot text	80.—	till utlandet	12.—
på bakpärmen	100.—		

Annonser och prenumerationsärenden

Fil.mag. Karin Sandelin

Universitetets Virologiska institution, Fabiansg. 24, tel. 63 48 03

Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja

Ilmoitushinnat		Tilauhintat	
ilmoitussivuilla	80.—	Suomessa	10.—
tekstin vastaisella sivulla	80.—	Ulkomailla	12.—
takakannessa	100.—		

Ilmoitus- ja tilausasiat

Fil. maist. Karin Sandelin

Yliopiston Virusopin laitos, Fabianink. 24, puh. 63 48 03

FINSKA SUOMEN
KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN
MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

73 årg.

1964 N:o 1

73 vuosik.

Utgiven av — Julkaisija

Flnska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura
Postbox 476 Postilokero
Helsingfors — Helsinki

Styrelse — Hallitus

TOR-MAGNUS ENARI — TERJE ENKVIST — OLOF FORSANDER
JARL GRIPENBERG — CHARLEY GUSTAFSSON — JARL JOHAN LINDBERG
ALBERT SUNDGRÉN — JACOBUS SUNDMAN

Sekreterare — Sihteeri

NILS-ERIK SARIS, Näs höjdsvägen 10 B Niemenmäentie tel. 413411, 484999 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

**Vapour-Liquid Equilibria of Six Organic
Compounds Present in Impurity Concentra-
tions in Ethanol-Water Mixtures**

*Göran Sundholm**

Research Laboratories of the State Alcohol Monopoly (Alko), Helsinki, Finland

Summary

Vapour-liquid equilibrium data for the binary systems propionaldehyde-ethanol, *n*-butyraldehyde-ethanol, ethanol-*n*-valeraldehyde, ethanol-diacetyl, ethanol-acetoin and ethanol-2,3-butanediol have been determined by direct measurement of *y*,*x*-data at 760 mm Hg in a nitrogen atmosphere. Moreover, the boiling point diagrams for the systems diacetyl-water and water-*n*-valeraldehyde have been determined. From these experimental data the activity coefficients for the binary systems have been calculated.

With the aid of measurements in the ternary systems ethanol-diacetyl-water, ethanol-water-acetoin and ethanol-water-2,3-butanediol and published data, expressions have been derived for the activity coefficients of propionaldehyde,

* Present address: Institute of Technology Finland.

n-butyraldehyde, *n*-valeraldehyde, diacetyl, acetoin and meso-2,3-butanediol in the system ethanol-water on the assumption that the concentration of these substances does not exceed about 100 mg/l, which is the case when they exist as impurities in raw spirits. The experimental and calculated data of the ternary systems are presented graphically.

Introduction

The purification of alcohol is most commonly done by extractive distillation with water. Normally the impurities in raw alcohol amount to about 1–2 % of the ethanol and their removal is done mainly by rule of thumb. This work has been done to provide a more quantitative idea about how certain organic impurities, propionaldehyde, *n*-butyraldehyde, *n*-valeraldehyde, diacetyl, acetoin and meso-2,3-butanediol, behave when they are distilled in ethanol-water solutions. For this purpose analytical expressions for their volatility relative to ethanol in ethanol-water mixtures have been derived with the aid of known thermodynamic relations. This has been accomplished by using the data for the binary systems corresponding to the ternary system impurity-ethanol-water, that is the systems impurity-ethanol, impurity-water and ethanol-water. The vapour-liquid equilibria of these binary systems have been measured in those cases where reliable literature data were not available. Equilibrium data for the following systems were thus determined by direct measurement of *y*,*x*-data: propionaldehyde-ethanol, *n*-butyraldehyde-ethanol, ethanol-*n*-valeraldehyde, ethanol-diacetyl, ethanol-acetoin and ethanol-meso-2,3-butanediol. The activity coefficients for the binaries were calculated from the equation

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^\circ}$$

where y_i and x_i are the mole fractions of the component in the vapour and liquid phases, P is the total pressure of the system and P_i° the vapour pressure of the pure substance at the boiling point of the mixture (13). Correction for the real vapour phase was made with the aid of Scheibel's nomogram (17). From plots of activity coefficient versus composition it was then possible to determine the so-called van Laar constants which are defined as (10) $A_{12} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \log \gamma_1$ and $A_{21} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \log \gamma_2$.

The indices 1 and 2 refer to the two components of the binary mixture. The systems water-impurity except the water-acetoin and water-2,3-butanediol systems were only partly miscible and these vapour-liquid equilibria could not be determined directly. Therefore indirect methods were used for the determination of the van Laar constants. These methods are described later. With the van Laar constants for the binary systems corresponding to a ternary system (the data of Otsuki and Williams (23) were used for ethanol-water) and a few experimental points for the ternary system, the third and fourth degree Margules'

equations (18) for such systems were used to calculate analytical expressions for the activity coefficients of the impurities in the system impurity-ethanol-water as a function of the liquid phase ethanol and water concentrations.

In doing this it is assumed that the concentrations of the investigated impurities do not exceed about 100 mg/l, a fact which has also been experimentally established (24, 26, 34). This means that x_{impurity} is taken to be approximately zero and also that the binary equilibrium of the ethanol-water system is considered to be unaffected by this small impurity concentration.

It thus became possible to calculate for a given ethanol concentration the activity coefficient of the impurity and, using the above equation for this coefficient, to determine the vapour phase concentration corresponding to a given liquid phase concentration of impurity. The volatility relative to ethanol

$$\alpha = \frac{y_{\text{impurity}} x_{\text{ethanol}}}{x_{\text{impurity}} y_{\text{ethanol}}}$$

Materials and Methods

The properties of the reagents used are found in Table 1. The aldehydes and diacetyl were purified by drying and distillation in a Jena standard column (2.4 × 90 cm) packed with Heli-Pak metal filling and equipped with a silver plated vacuum jacket in a nitrogen atmosphere. The butanediol was vacuum distilled and the acetoin purified by dimerisation according to Blom and Efron (1). The ethanol was dried according to Vogel (38) with sodium and diethyl phthalate.

An all-glass apparatus constructed according to Röck (29, 30) was used for the vapour-liquid equilibrium measurements. The distillation flask had a volume of 340 ml, the distillate collector for the liquid phase a volume of 13 ml and the collector for the vapour phase a volume of 5 ml. To maintain a constant pressure of 760 mm Hg in the apparatus during distillation a system was used which is shown in Fig. 1. The runs were all carried out in a nitrogen atmosphere. The apparatus were tested with ethanol-water mixtures and equilibrium was established within 1.5 hr. The aldehydes were analyzed volumetrically according to Müller (21), with hydroxyl amine hydrochloride in propanol solution and bromphenol blue as an indicator. The analytic error was about 1 %.

The analysis of the systems ethanol-diacetyl and ethanol-2,3-butanediol was done refractometrically with a Zeiss Opton refractometer at 20 ± 0.1°C. The

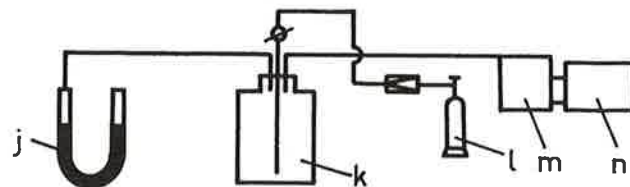


Fig. 1. Diagram of the apparatus, j = manometer, k = buffer flask (10 l volume) l = nitrogen bomb, m = equilibrium distillation apparatus, n = «Haake» ultrathermostat.

Table 1. Physical properties of the reagents.

Substance	Origin	Boiling point, 760 mm Hg		Density, ρ_4^{20}		Refractive index n_D^{20}	
		a	b	a	b	a	b
Propion- aldehyde	»Fluka», stab. purum	47.9	47.9 48.8	0.8010	0.7970 0.807	1.3622	1.36188 1.3636
<i>n</i> -Butyr- aldehyde	»Fluka», stab. puriss.	74.9	74.78	0.8046	0.8016 0.8040	1.3790	1.37911 1.3807
<i>n</i> -Valer- aldehyde	»Fluka», stab. puriss.	102.8	102.5 103.4	0.8105	0.8105 0.8095	1.3931	1.3947 1.3952
Diacetyl	»Fluka», puriss.	89.7	88	0.9907 ¹⁾	0.9904 ¹⁾	1.3939 1.3910 ²⁾	1.39436 1.3910 ²⁾
Acetoin	»Fluka», practical	88 - 89.15	89.15			1.4367 ³⁾	1.4366 ³⁾
meso-2,3- Butanediol	»Eastman Kodak» practical		89.5 ¹⁶	0.79432 ¹⁾	0.79425 ¹⁾	1.3615	1.3614
Ethanol	»Alko», AaS	78.3	78.3				1.36155

a) observed
b) published data
1) ρ_{16}^{15}
2) n_D^{26}
3) n_D^{25}

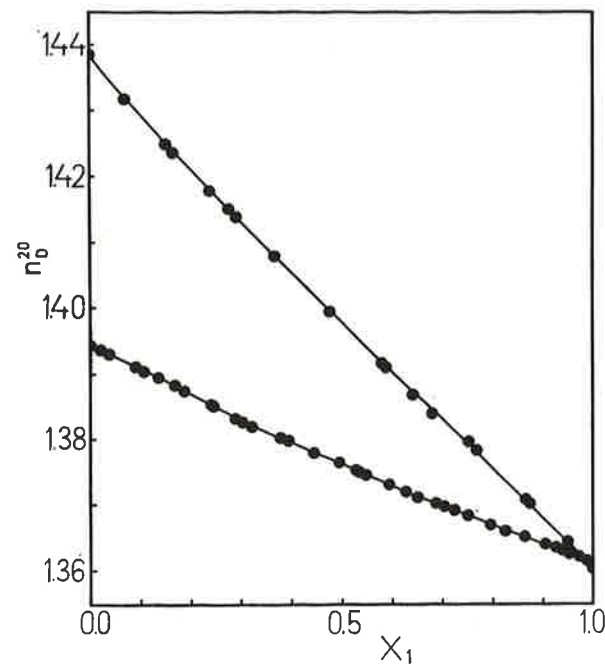


Fig. 2. Refractive index of ethanol(1)-diacetyl(2) (lower curve) and ethanol(1)-2,3-butanediol(3) (upper curve).

analysis curves obtained with weighed samples are shown in Fig. 2. The absolute error for the former system was ± 0.25 weight-% and for the latter ± 0.15 weight-%.

The acetoin in the binary system ethanol-acetoin was analyzed by the method of Morrell, Geller and Lathrop (20). The analysis of diacetyl, acetoin and 2,3-butanediol in the ternary systems with ethanol and water was done colorimetrically. Diacetyl was determined according to Speck (32), acetoin according to the method of Byer (4) and 2,3-butanediol according to Rebelein (27).

The vapour pressures of the pure substances were taken from the following sources. For propionaldehyde and *n*-butyraldehyde the vapour pressure equations of Smith and Bonner (31) were used for ethanol and 2,3-butanediol the data of Landolt-Börnstein (19), for water the data of Hodgman (15) and for acetoin the data of Efron and Blom (9). For diacetyl and *n*-valeraldehyde vapour pressure data could not be found in the literature, and therefore the vapour pressures for these compounds were determined with the aid of a Cox-Othmer diagram. This diagram was constructed from the known boiling points at normal pressure and a few measurements made with a Washburn ebulliometer (35) at lower pressures.

Results

1) Binary systems

Direct measurements of binary vapour-liquid equilibria were made for the following systems: propionaldehyde-ethanol, *n*-butyraldehyde-ethanol, ethanol-*n*-valeraldehyde,¹ ethanol-diac-

tyl, ethanol-acetoin and ethanol-meso-2,3-butanediol (Tables 2-7). The calculation of the activity coefficients for these systems has been performed with the aid of smoothed y -values ($y_{i,k}$) in the tables.

These were obtained by drawing a curve according to the experimental y,x -values. From this curve the $y_{i,k}$ -values were read, using the same experimental x -values.

Table 2. System propionaldehyde(1)-ethanol(2) at 760 mm Hg.

	x_1	y_1	$y_{1,k}$	t	P_1°	P_2°	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1/\gamma_2$
1	0.035	0.122	0.107	76.4	1866	704.7	0.092	-0.001	0.093
2	0.045	0.125	0.130	76.2	1856	699.0	0.073	-0.004	0.077
3	0.073	0.203	0.197	74.7	1777	657.7	0.062	0.000	0.062
4	0.097	0.253	0.258	73.2	1664	618.0	0.086	0.005	0.079
5	0.129	0.324	0.324	72.0	1643	587.5	0.065	0.002	0.063
6	0.138	0.338	0.340	71.2	1604	568.8	0.067	0.020	0.047
7	0.185	0.422	0.424	69.6	1530	530.9	0.061	0.004	0.057
8	0.252	0.526	0.526	67.0	1415	475.3	0.049	0.006	0.043
9	0.296	0.581	0.578	66.0	1372	455.0	0.034	0.000	0.034
10	0.345	0.644	0.632	64.4	1306	424.6	0.028	0.003	0.025
11	0.390	0.665	0.678	63.0	1250	399.0	0.024	0.002	0.022
12	0.448	0.721	0.724	61.8	1204	378.4	0.009	0.002	0.007
13	0.499	0.764	0.766	60.3	1148	345.1	0.006	0.012	-0.006
14	0.515	0.789	0.776	59.4	1115	339.6	0.011	0.014	-0.003
15	0.650	0.867	0.863	55.8	992.0	287.7	0.007	0.018	-0.011
16	0.730	0.930	0.902	53.3	913.1	256.4	0.011	0.032	-0.021
17	0.844	0.940	0.948	50.7	836.3	226.2	0.010	0.049	-0.039
18	0.941	0.975	0.982	49.1	791.6	209.9	0.001	0.043	-0.042

Table 3. System *n*-butyraldehyde(1)-ethanol(2) at 760 mm Hg.

	x_1	y_1	$y_{1,k}$	t	P_1°	P_2°	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1/\gamma_2$
1	0.063	0.088	0.090	77.8	837.2	746.6	0.120	-0.005	0.125
2	0.086	0.140	0.120	77.3	824.1	732.8	0.109	0.000	0.109
3	0.134	0.180	0.182	77.0	816.3	722.8	0.102	-0.003	0.105
4	0.163	0.125	0.220	76.5	803.4	708.0	0.106	0.000	0.106
5	0.186	0.250	0.250	76.2	795.8	699.0	0.109	0.001	0.108
6	0.225	0.290	0.292	75.5	778.9	679.2	0.102	0.009	0.093
7	0.269	0.343	0.343	74.9	763.4	663.7	0.103	0.012	0.091
8	0.307	0.379	0.379	74.4	751.2	650.1	0.097	0.020	0.077
9	0.366	0.441	0.441	73.9	739.2	636.8	0.093	0.022	0.071
10	0.420	0.488	0.488	73.5	729.6	625.2	0.083	0.031	0.052
11	0.499	0.554	0.550	73.0	717.9	612.3	0.067	0.047	0.020
12	0.535	0.570	0.578	72.95	716.7	612.3	0.059	0.052	0.007
13	0.618	0.632	0.628	72.75	712.1	606.7	0.035	0.086	-0.051
14	0.732	0.715	0.718	72.75	712.1	606.7	0.020	0.120	-0.100
15	0.797	0.782	0.778	72.9	715.5	610.9	0.015	0.134	-0.108
16	0.819	0.808	0.795	73.1	717.2	612.3	0.012	0.148	-0.118
17	0.949	0.939	0.938	73.7	734.4	631.0	0.010	0.165	-0.155

Table 4. System ethanol(1)-*n*-valeraldehyde(3) at 760 mm Hg.

	x_1	y_1	$y_{1,k}$	t	P_1°	P_3°	Z_1	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_3$	$\log \gamma_1/\gamma_3$
1	0.084	0.214	0.238	98.1	1549	652	1.022	0.146	-0.013	0.159
2	0.138	0.352	0.344	95.5	1419	600	1.018	0.120	-0.009	0.129
3	0.189	0.408	0.405	93.2	1309	562	1.016	0.102	-0.003	0.105
4	0.223	0.428	0.440	91.0	1213	520	1.012	0.099	0.022	0.077
5	0.284	0.498	0.506	88.2	1097	470	1.009	0.095	0.047	0.048
6	0.331	0.559	0.552	87.0	1050	457	1.006	0.084	0.046	0.038
7	0.395	0.613	0.610	85.1	979.5	434	1.005	0.081	0.053	0.028
8	0.462	0.648	0.670	84.0	939.7	410	1.004	0.071	0.056	0.015
9	0.509	0.704	0.702	82.9	899.5	399	1.004	0.068	0.065	0.003
10	0.546	0.718	0.722	82.6	893.3	393	1.004	0.053	0.073	-0.020
11	0.614	0.762	0.763	81.4	853.1	375	1.002	0.043	0.097	-0.054
12	0.689	0.788	0.808	80.8	833.7	368	1.002	0.031	0.106	-0.075
13	0.731	0.845	0.837	80.5	826.0	365	1.002	0.024	0.101	-0.077
14	0.825	0.896	0.892	79.7	799.8	356	1.002	0.014	0.120	-0.106
15	0.897	0.939	0.939	79.1	781.6	348	1.002	0.009	0.112	-0.103
16	0.911	0.946	0.944	79.1	779.8	348	1.002	0.005	0.138	-0.133
17	0.934	0.954	0.958	78.8	774.5	346	1.000	0.003	0.146	-0.143
18	0.977	0.982	0.984	78.6	767.4	342	1.000	0.000	0.189	-0.189

Table 5. System ethanol(1)-diacetyl(2) at 760 mm Hg.

	x_1	y_1	$y_{1,k}$	t	P_1°	P_2°	Z_1	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1/\gamma_2$
1	0.030	0.105	0.105	87.4	1064	697	1.006	0.397	0.003	0.394
2	0.045	0.145	0.145	85.8	1004	665	1.005	0.387	0.010	0.377
3	0.083	0.238	0.238	84.2	948.4	619	1.004	0.361	0.009	0.352
4	0.128	0.315	0.315	82.0	873.0	572	1.003	0.331	0.018	0.313
5	0.167	0.368	0.370	80.6	827.9	540	1.002	0.309	0.027	0.282
6	0.209	0.418	0.418	79.6	798.0	528	1.002	0.280	0.025	0.255
7	0.285	0.485	0.482	77.5	755.1	490		0.231	0.051	0.180
8	0.362	0.530	0.532	76.7	714.5	477		0.194	0.067	0.127
9	0.484	0.600	0.598	76.1	696.6	464		0.130	0.106	0.024
10	0.572	0.639	0.640	75.7	685.5	461		0.093	0.142	-0.049
11	0.654	0.677	0.677	75.6	682.3	460		0.062	0.188	-0.126
12	0.713	0.707	0.707	75.5	680.2	460		0.044	0.227	-0.183
13	0.782	0.746	0.748	75.6	682.3	460		0.027	0.281	-0.254
14	0.820	0.773	0.775	75.8	688.6	461		0.018	0.314	-0.296
15	0.873	0.828	0.822	76.4	706.3	470		0.006	0.355	-0.349
16	0.912	0.871	0.871	76.9	719.4	480		0.004	0.366	-0.362
17	0.937	0.904	0.904	77.2	729.4	485		0.002	0.379	-0.377
18	0.942	0.910	0.910	77.3	732.8	488		0.001	0.383	-0.382
19	0.960	0.936	0.937	77.7	744.7	491		-0.002	0.388	-0.390

Table 6. System ethanol(1)-acetoin(3) at 760 mm Hg.

	x_1	y_1	$y_{1,k}$	t	P_1°	P_2°	Z_1	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1/\gamma_2$
1	0.032	0.203	0.232	133.5	4699	566.2	1.083	0.103	0.027	0.076
2	0.042	0.260	0.280	130.4	4295	517.6	1.074	0.103	0.043	0.060
3	0.070	0.367	0.374	126.6	3846	461.3	1.068	0.052	0.045	0.007
4	0.131	0.552	0.560	118.2	2985	355.6	1.053	0.069	0.034	0.035
5	0.164	0.643	0.640	114.3	2642	314.0	1.044	0.069	0.018	0.051
6	0.207	0.711	0.711	109.3	2254	266.7	1.037	0.080	0.010	0.070
7	0.230	0.740	0.740	107.1	2099	248.3	1.032	0.080	0.014	0.066
8	0.287	0.792	0.796	103.0	1832	223.4	1.025	0.072	-0.012	0.084
9	0.375	0.854	0.850	96.8	1484	174.2	1.018	0.073	0.030	0.043
10	0.521	0.904	0.906	91.3	1225	142.9	1.012	0.038	0.019	0.019
11	0.643	0.932	0.932	87.6	1074	120.0	1.006	0.019	0.064	-0.045
12	0.762	0.960	0.958	84.1	949.5	108.0	1.004	0.004	0.094	-0.090
13	0.805	0.964	0.966	82.8	899.5	104.0	1.004	0.006	0.104	-0.098
14	0.888	0.985	0.983	81.2	845.3	97.5	1.002	-0.002	0.073	-0.071
15	0.961	0.992	0.994	79.5	796.3	91.0	1.002	-0.005	0.109	-0.114
16	0.987	0.998	0.998	78.9	778.0	87.5		-0.005	0.125	-0.130

Table 7. System ethanol(1)-meso-2,3-butanediol(3) at 760 mm Hg.

	x_1	y_1	$y_{1,k}$	t	P_1°	P_3°	Z_1	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_3$	$\log \gamma_1/\gamma_3$
1	0.023	0.461	0.475	156.9	8831	316.2	1.153	0.311	0.020	0.291
2	0.041	0.620	0.658	151.6	7709	260.6	1.130	0.252	0.013	0.239
3	0.054	0.694	0.732	145.6	6577	207.5	1.113	0.241	0.017	0.224
4	0.108	0.829	0.821	137.2	5212	149.6	1.090	0.090	0.008	0.087
5	0.160	0.880	0.884	126.4	3819	97.9	1.067	0.069	0.031	0.038
6	0.222	0.928	0.928	118.7	3034	67.9	1.053	0.042	0.015	0.027
7	0.310	0.958	0.958	109.6	2259	44.1	1.037	0.033	0.021	0.012
8	0.502	0.984	0.984	96.7	1479	23.5	1.020	0.012	0.018	-0.006
9	0.668	0.992	0.991	89.0	1130	15.8	1.010	-0.001	0.116	-0.117
10	0.758	0.994	0.994	85.8	1004	13.3	1.006	0.000	0.151	-0.151
11	0.868	0.997	0.997	82.1	877	10.9	1.004	0.000	0.199	-0.199

For the systems diacetyl-water and water-*n*-valeraldehyde the boiling point composition-diagrams were determined with a Washburn ebulliometer (35) and the experimental method described by Hala *et al.* (13). From these experimental data (Tables 8-9) the activity coefficients and equilibrium vapour phase compositions were calculated by the method of Carlson and Colburn (5). The van Laar constants for the system propionaldehyde-water were calculated from the mutual solubilities of the two components at the boiling points of the mixture (5).

These solubilities were determined as described by Hala *et al.* (13). The solubility of water in propionaldehyde was $x_{\text{water}} = 0.391$ and of propionaldehyde in water $x_{\text{prop.ald.}} = 0.180$ at a total pressure of 748.2 mm Hg and a boiling point of 48.65°C.

Table 8. System diacetyl(2)-water(3) at 754 mm Hg.

	x_2	t	P_2°	P_3°	$\log \gamma_2^a$	$\log \gamma_3^a$	$\log \gamma_2^b$	$\log \gamma_3^b$	$\log \gamma_2^b/\gamma_3^b$	y_2
1	0.022	91.80	790	562.7	1.067	0.127	1.066	-0.163	1.299	0.498
2	0.026	80.60	540	363.8	1.463	0.320	1.461	0.123	1.338	0.376
3	0.027	80.10	538	356.5	1.450	0.259	1.448	0.127	1.321	0.386
4	0.100	78.45	504	333.5	0.955	0.370	0.938	-0.011	0.949	0.612
5	0.300	78.45	504	333.5	0.537	0.412	0.444	0.199	0.245	0.511
6	0.460	78.45	504	333.5	0.394	0.462	0.243	0.342	-0.099	0.475
7	0.502	78.55	505	334.5	0.365	0.478	0.203	0.375	-0.172	0.477
8	0.661	79.85	532	352.5	0.256	0.528	0.063	0.471	-0.408	0.532
9	0.743	81.60	560	378.8	0.198	0.541	0.020	0.502	-0.482	0.569
10	0.818	83.95	615	416.0	0.130	0.531	-0.032	0.492	-0.524	0.688
11	0.890	85.75	665	446.6	0.076	0.519	-0.034	0.518	-0.552	0.785
12	0.917	86.65	670	462.5	0.066	0.562	-0.020	0.550	-0.570	0.819
13	0.960	87.85	695	484.3	0.042	0.653	-0.003	0.653	-0.656	0.885

Table 9. System water(2)-*n*-valeraldehyde(3) at 758 mm Hg.

	x_2	t	P_2°	P_3°	$\log \gamma_2^a$	$\log \gamma_3^a$	$\log \gamma_2^b$	$\log \gamma_3^b$	$\log \gamma_2^b/\gamma_3^b$	y_2
1	0.065	100.0	760.0	698	0.329	0.000	0.332	-0.001	0.333	0.139
2	0.104	98.5	720.2	665	0.347	0.062	0.332	0.000	0.332	0.218
3	0.144	96.4	667.3	618	0.379	0.098	0.374	0.017	0.357	0.299
4	0.156	97.0	682.0	635	0.319	0.085	0.314	-0.004	0.318	0.289
5	0.212	94.8	629.2	590	0.342	0.128	0.334	0.015	0.319	0.288
6	0.231	93.3	595.2	565	0.372	0.155	0.364	0.039	0.325	0.419
7	0.270	93.1	590.8	558	0.342	0.167	0.332	0.029	0.303	0.452
8	0.312	92.3	573.3	542	0.333	0.191	0.320	0.033	0.287	0.493
9	0.404	90.2	529.8	508	0.328	0.254	0.310	0.069	0.241	0.577
10	0.435	88.6	498.5	482	0.350	0.298	0.331	0.086	0.245	0.611
11	0.560	85.5	442.0	434	0.360	0.427	0.311	0.251	0.060	0.701
12	0.585	85.1	435.8	426	0.358	0.454	0.328	0.280	0.048	0.715
13	0.601	84.7	428.5	420	0.360	0.475	0.329	0.304	0.025	0.725
14	0.610	84.7	428.5	420	0.357	0.482	0.324	0.311	0.013	0.726
15	0.988	84.7	428.5	420	0.250	1.822	0.141	1.823	-1.682	0.782
16	0.990	89.2	523.8	506	0.162	1.675	0.040	1.675	-1.635	0.749
17	0.993	94.0	610.9	580	0.094	1.571	0.007	1.571	-1.564	0.813

The system water-acetoin has been measured by Blom and Efron (1) and the system water-2,3-butanediol by Blom *et al.* (2). The van Laar constants were determined from these data. The constants for the system *n*-butyraldehyde-water were calculated (13) from the azeotropic point as given by Smith and Bonner (31). The following values for the van Laar constants were found:

propionaldehyde(1)-ethanol(2)	$A_{12} = 0.09$	$A_{21} = 0.045$
<i>n</i> -butyraldehyde(1)-ethanol(2)	$A_{12} = 0.14$	$A_{21} = 0.24$
ethanol(1)- <i>n</i> -valeraldehyde(3)	$A_{13} = 0.15$	$A_{31} = 0.20$
ethanol(1)-diacetyl(2)	$A_{12} = 0.42$	$A_{21} = 0.46$
ethanol(1)-acetoin(3)	$A_{13} = 0.14$	$A_{31} = 0.16$
ethanol(1)-2,3-butanediol(3)	$A_{13} = 0.38$	$A_{31} = 0.31$
propionaldehyde(1)-water(3)	$A_{13} = 1.79$	$A_{31} = 0.51$
diacetyl(2)-water(3)	$A_{23} = 1.56$	$A_{32} = 0.76$
water(2)- <i>n</i> -valeraldehyde(3)	$A_{23} = 0.35$	$A_{32} = 1.72$
<i>n</i> -butyraldehyde(1)-water(3)	$A_{13} = 1.23$	$A_{31} = 1.06$
water(2)-acetoin(3)	$A_{23} = 0.15$	$A_{32} = 0.69$
water(2)-2,3-butanediol(3)	$A_{23} = 0.35$	$A_{32} = 0.44$

The following azeotropic points were found:

	from y,x- diagram	by dis- tillation	Δx
<i>n</i> -butyraldehyde(1)-ethanol(2)	$x_{1\text{-az}} = 0.630$	0.624	0.006 $t = 72.7^\circ$
ethanol(1)-diacetyl(2)	$x_{1\text{-az}} = 0.690$	0.689	0.001 $t = 75.5^\circ$
diacetyl(2)-water(3)	$x_{2\text{-az}} = 0.475$	0.483	0.008 $t = 78.45^\circ$
water(2)- <i>n</i> -valeraldehyde(3)	$x_{2\text{-az}} = 0.717$		$t = 84.7^\circ$

The azeotropic point of diacetyl-water should, according to Horsley (16) have a boiling point of 78.5°C. The azeotropic points were checked by distilling the mixtures in a 1.3 × 90 cm column with Heli-Pak metal filling. The distillation of the heteroazeotrope diacetyl-water was performed using a reflux head constructed according to Collins and Lanz (6), which separates the distillate as vapour.

2) Ternary systems

The fourth degree Margules' equation with three ternary constants has been used to obtain expressions for the activity coefficients of the three aldehydes in the ternary system impurity-ethanol-water. The ternary constants were determined from the measurements in these ternary systems made by Piha (25).

For the determination of the ternary constants of the systems ethanol-diacetyl-water, ethanol-water-acetoin and ethanol-water-2,3-butanediol a few measured points in these systems were needed and these were measured according to the principles followed by Piha (25). The results are shown in Table 10. For

Table 10. The results of the vapour-liquid equilibrium determinations in the ternary systems ethanol-diacetyl-water, ethanol-water-acetoin and ethanol-water-meso-2,3-butanediol.

x_{ethanol}	$x \cdot 10^{-4}$			$y \cdot 10^{-4}$		
	Diacetyl	Acetoin	2,3- Butane- diol	Diacetyl	Acetoin	2,3- Butane- diol
0.056	0.45	0.16	0.18	6.89	0.16	0.01
0.167	0.31	0.34	0.23	2.76	0.06	0.01
0.357	0.50	0.51	0.31	1.92	0.05	0.05
0.878	0.42	1.15	0.47	1.03	0.14	0.05

the system ethanol-water-meso-2,3-butanediol the third degree Margules' equation with one ternary constant was used and for the other two systems the fourth degree Margules' equation.

System propionaldehyde(1)-ethanol(2)-water(3). The ternary constants have the values $C_2 = 0.50$ and $C_3 = 3.75$ and the expression for the activity coefficient is

$$(1) \log \gamma_1 = 0.09 x_2^2 + 1.79 x_3^2 + x_2 x_3 (1.45 - 0.656 x_3 - 1.94 x_2 x_3 - 0.50 x_2 - 3.75 x_3)$$

System *n*-butyraldehyde(1)-ethanol(2)-water(3). The ternary constants have the values $C_2 = 1.45$ and $C_3 = -1.25$ and the expression for the activity coefficient is

$$(2) \log \gamma_1 = 0.14 x_2^2 + 1.23 x_3^2 + x_2 x_3 (1.08 - 0.656 x_3 - 1.94 x_2 x_3 - 1.45 x_2 - 1.25 x_3)$$

System ethanol(1)-water(2)-*n*-valeraldehyde(3). The values of the ternary constants are $C_1 = 1.10$ and $C_2 = -1.50$ and the activity coefficient expression is

$$(3) \log \gamma_3 = 0.20 x_1^2 + x_1 x_2 (1.48 - 0.656 x_2 - 1.94 x_2 x_3 - 1.10 x_1 + 1.50 x_2)$$

System ethanol(1)-diacetyl(2)-water(3). The values of the ternary constants are $C_1 = -1.50$ and $C_3 = 2.50$ and the activity coefficient expression is

$$(4) \log \gamma_2 = 0.46 x_1^2 + 1.55 x_3^2 + x_1 x_3 (0.783 + 0.656 x_1 - 1.94 x_1 x_3 + 1.50 x_1 - 2.50 x_3)$$

System ethanol(1)-water(2)-acetoin(3). The value of the ternary constants are $C_1 = 0.70$ and $C_2 = 0$ and the expression for the activity coefficient is

$$(5) \log \gamma_3 = 0.16 x_1^2 + 0.70 x_2^2 + x_1 x_2 (0.44 - 0.656 x_1 - 1.94 x_1 x_2 - 0.70 x_1)$$

System ethanol(1)-water(2)-meso-2,3-butanediol(3). The value of the ternary constant is $C_1 = -3.40$ and the expression for the activity coefficient is

$$(6) \log \gamma_3 = 0.31 x_1^2 + 0.44 x_2^2 + x_1 x_2 (3.81 - 0.656 x_2)$$

The relative volatilities calculated from the above equations are shown in Figures 3 and 4 (full lines) as functions of the ethanol concentration in the liquid phase.

Discussion

Among the binary systems the system *n*-butyraldehyde-ethanol has such a small boiling point interval that it can be considered to be isothermal and when the log γ , x -diagrams for the binaries were drawn it was seen that this system was very well correlated by the third degree Margules' equation. The system ethanol-diacetyl with a boiling point interval of 14° is also well correlated by the third degree van Laar equation. The other binaries investigated have a considerable boiling point interval. The systems propionaldehyde-ethanol (b.p. interval

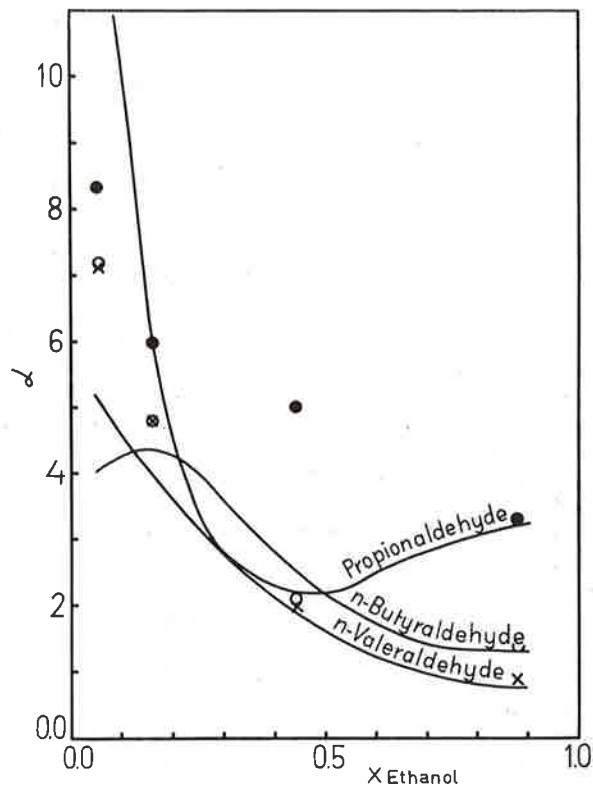


Fig. 3. The volatility of propionaldehyde (—●—), *n*-butyraldehyde (—○—) and *n*-valeraldehyde (—×—) relative to ethanol, as a function of the ethanol concentration. Experimental points are according to Piha (25) and full lines according to equations 1–3.

30.4°) and ethanol-*n*-valeraldehyde (b.p. interval 24.5°) were not very well correlated by the Margules' equation and correlation for the systems ethanol-acetoin and ethanol-2,3-butanediol was not attempted but the van Laar constants were estimated from curves drawn directly through the experimental points. The correlation for these four isobaric systems was performed with the test proposed by Herington (14).

Herington has derived an expression for isobaric binary systems which is equivalent to the well-known Redlich-Kister condition (28) for isothermal systems,

$$\int_0^1 \log \gamma_1/\gamma_2 dx_1 = 0. \text{ This expression is}$$

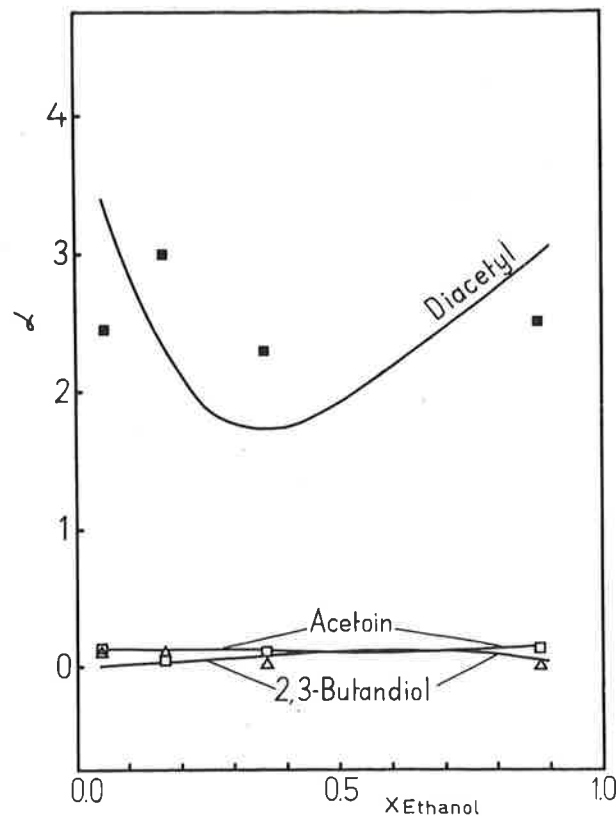


Fig. 4. The volatility of diacetyl (—■—), acetoin (—□—) and 2,3-butanediol (—△—) relative to ethanol, as a function of the ethanol concentration. Experimental points are according to Table 10, and full lines according to equations 4–6.

$$\int_0^1 \log \gamma_1/\gamma_2 dx_1 = \int_{T_2^0}^{T_1^0} \frac{\Delta H}{2.303RT^2} \left(\frac{dT}{dx_1} \right) dx_1. \text{ If the value of the left}$$

member of this equation is termed I and the arithmetic value (without reference to sign) M, the following condition should hold $\frac{100/I}{M} < \frac{150/0}{T_1}$, where 0 = b.p. interval of the system and T_1 = minimum b.p. of the system. The isobaric vapour-liquid equilibrium data can, according to Herington, be considered thermodynamically correct if they fulfil this condition.

All the systems investigated fulfilled this condition, including the two indirectly determined systems diacetyl-water and water-*n*-valeraldehyde.

A strict testing of experimental isobaric data would require as has been stated by Ellis and Bourne (10), that the heat of mixing ΔH , is known as a function of the composition and boiling point of the mixture in question. Unfortunately, such data are rare and therefore the above method had to be used.

The relative volatility curves show that acetoin and 2,3-butanediol have very low volatility relative to ethanol, which was expected because of the large boiling point differences. The volatility of diacetyl laying between 2 and 3 except possibly for dilute solutions is relatively unaffected by variations in the ethanol concentration. It is thus concluded that extractive distillation with water has little effect as far as this impurity is concerned. The opposite is the case with the three aldehydes, which all separate much better at low ethanol concentration. The curve for propionaldehyde must be considered more uncertain than the others because the values of the binary constants for the system propionaldehyde-water were rather uncertain.

Nomenclature

C_1, C_2, C_3	= Ternary empirical constants of Margules' third and fourth degree equations for ternary systems
ΔH	= Heat of mixing
P	= Total pressure
P_i	= Partial pressure of component i
P_i°	= Vapour pressure of pure liquid i
R	= Gas constant
T	= Temperature, °K
t	= Temperature, °C
x_i	= Mole fraction of component i in liquid phase
y_i	= Mole fraction of component i in vapour phase
$y_{i,k}$	= Smoothed value of y_i
Z_i	= Correction factor for real vapour phase
$\alpha_{i,j}$	= Volatility of component i relative to j = $\frac{y_i x_j}{x_i y_j}$
γ_i	= Activity coefficient of component i

References

1. Blom, R. H. and Efron, A. *Ind. Eng. Chem.* **37** (1945) 1237.
2. Blom, R. H., Mustakas, G. C., Efron, A. and Reed, D. L. *Ibid.* **37** (1945) 870.
3. Bruylants, A. and Ernould, B. *Bull. Soc. Chim. Belges* **41** (1932) 284.
4. Byer, E. M. *Food Technol.* **8** (1954) 173.
5. Carlson, H. C. and Colburn, A. P. *Ind. Eng. Chem.* **34** (1942) 581.
6. Collins, F. C. and Lantz, V. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18** (1946) 673.
7. Coomber, D. I. and Partington, J. R. *J. Chem. Soc.* **1938**, 1450.
8. Dreisbach, R. R. and Martin, R. A. *Ind. Eng. Chem.* **41** (1949) 2875.
9. Efron, A. and Blom, R. H. *J. Phys. Chem.* **51** (1957) 480.
10. Ellis, S. R. M. and Bourne, J. R. in *International Symposium on Distillation*, Brighton 1960, Institution of Chemical Engineers, London 1960. P. 89.

11. Fulmer, E. I., Kolfenbach, J. J. and Underkoffer, L. A. *Ind. Eng. Chem.* **16** (1944) 469.
12. Grivsky, E. *Bull. Soc. Chim. Belges* **51** (1942) 78.
13. Hala, E., Pick, J., Fried, V. and Vilim, O. *Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf*. Akademie-Verlag, Berlin 1960.
14. Herington, E. F. G. *J. Inst. Petrol.* **37** (1951) 457.
15. Hodgman, C. D. *Handbook of Chemistry and Physics*. 41st ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland 1959.
16. Horsley, L. H. *Azeotropic Data*. American Chemical Society, Washington D.C. 1952.
17. Kharbanda, O. M. *Nomograms for Chemical Engineers*. Heywood & Co. Ltd., London 1958.
18. Kortüm, G. and Bucholz-Meisenheimer, H. *Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten*. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.
19. Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik*, Bd. II/2, 6 Aufl. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.
20. Morrell, S. A., Geller, H. H. and Lathrop, E. C. *Ind. Eng. Chem.* **37** (1945) 877.
21. Müller, E. *Methoden der organischen Chemie* (Hoyben-Weyl), Bd. II. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.
22. Othmer, D. F., Schlechter, N. and Korzalka, W. A. *Ind. Eng. Chem.* **37** (1945) 895.
23. Otsuki, H. and Williams, F. C. *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **49** No. 6, (1953) 55.
24. Peynaud, E. and Lafon, M. *Ann. Fals. et Fraud.* **44** (1951) 263.
25. Piha, P. *Suomen Kemistilehti* **B32** (1959) 100.
26. Piha, P., Kitiunen, M., Holmberg, A.-M., and Suomalainen, H. *Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch.* **113** (1960) 134.
27. Rebelein, H. *Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch.* **105** (1957) 296.
28. Redlich, O. and Kister, A. T. *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 345.
29. Röck, H. *Destillation im Laboratorium*. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1960.
30. Röck, H. and Sieg, L. *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **3** (1955) 355.
31. Smith, T. E. and Bonner, R. F. *Ind. Eng. Chem.* **43** (1951) 1169.
32. Speck, J. C. *Anal. Chem.* **20** (1948) 647.
33. Stage, H., Müller, E. and Faldix, P. *Chem. Tech. (Berlin)* **6** (1954) 132.
34. Suomalainen, H., Kirjonen, A. and Peltonen, R. J. *Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch.* **102** (1955) 388.
35. Washburn, R. J. *Am. Chem. Soc.* **41** (1919) 729.
36. Wilson, C. E. and Lucas, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 2401.
37. Windisch, K., *Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehaltes aus dem spezifischen Gewicht 15°*. Springer-Verlag, Berlin 1923.
38. Vogel, A. I. *A Textbook of Practical Organic Chemistry*. 3rd ed. Longmans, Green & Co, London 1961.

Received 8th October 1963.

Floroglucinolderivat i ormbunksrötter*

Jacobus Sundman och Aneri Penttilä

Forskningslaboratorierna vid Oy Medica Ab, Helsingfors

Redan vid sekelskiftet framlade Collie¹⁻³ sin s.k. acetatteori för biosyntes av fenoliska substanser. Floroglucinolderivat intager i denna en central ställning. Enligt teorin uppkommer ur fyra ättiksyramolekyler genom »head-to-tail» kondensation en triketokarbonylsyra, som genom intramolekylär C-acylering ger acetylfloroglucinol (fig. 1).

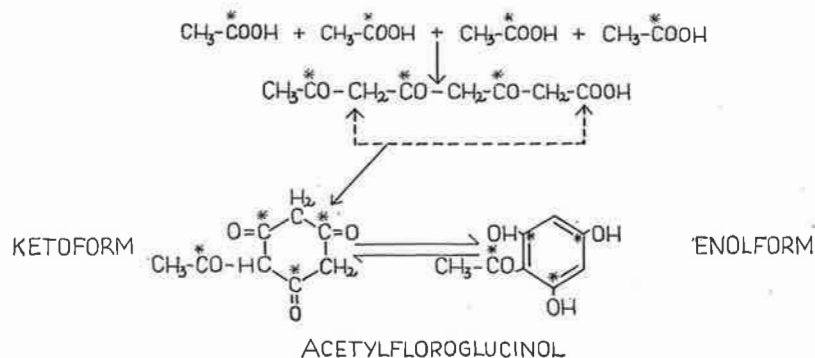


Fig. 1. Collie's teori för uppkomsten av acetylfloroglucinol ur ättiksyra.

Då Collie emellertid icke kunde prestera några positiva bevis för teorins riktighet och då det naturligtvis är relativt lätt att vid skrivbordet bygga upp praktiskt taget vilka molekyler som helst ur en så enkel grundsten som ättiksyra, föll teorin snart i glömska. Den fick emellertid ny vind i seglen genom Birchs⁴ och Robinsons⁵ undersökningar i början av 50-talet. Genom att i biosynteser använda ättiksyra som märkts med radioaktivt kol (* i fig. 1) i karboxylgruppen fick man fram substanser i vilka radiokolet kunde lokaliseras till just de platser teorin förutsatte.

Om man utgår från fem ättiksyramolekyler i stället för de

* Föredrag hållet vid Nordiska Kemistmötet i Åbo 20-24. 8. 1962.

fyra som angivits i fig. 1, erhålles en förening med 4-atomig acylked som efter hydrering av en CO-grupp i sidokeden ger butyrylfloroglucinol (fig. 2). Till samma resultat kommer man även om

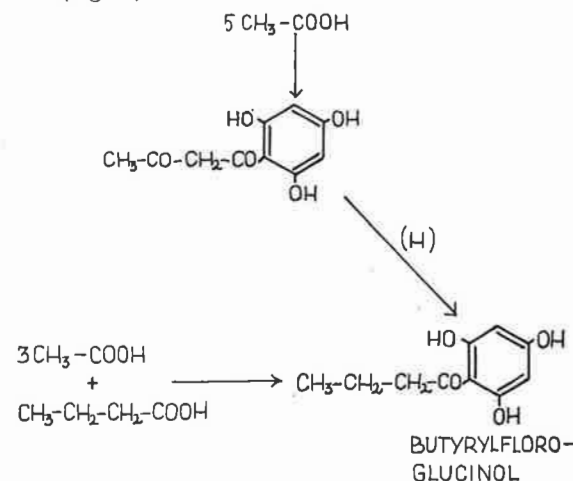


Fig. 2. Bildning av butyrylfloroglucinol ur enbart ättiksyra och en blandning av ättiksyra och smörsyra.

man utgår från tre ättiksyra- och en smörsyramolekyl. Den sistnämnda reaktionsvägen förefaller att vara rätt tilltalande då man icke i detta fall behöver förutsätta hydrering av sidokedens CO-grupp och då man vet att butyrylcoenzym A vid sidan av acetylcoenzym A deltagar i ett flertal enzymatiska reaktioner.

Metylering av butyrylfloroglucinol ger ett antal olika produkter (fig. 3). Vid kärnmetylering uppkommer butyrylderivatet av metylfloroglucinol, vid gemdimetylering butyrylfilicinsyra och vid O-metylering t.ex. desaspidinol och aspidinol.

Aspidinol isolerades av Boehm vid sekelskiftet ur rötter av ormbunken *Dryopteris austriaca*. Senare forskning har givit vid handen att substansen skulle förefinnas i alla undersökta *Dryopteris*arter. Förutom aspidinol har vi vid Medica ytterligare lyckats isolera två enkla floroglucinolderivat nämligen butyrylfilicinsyra och desaspidinol⁶. Vid isoleringen användes emellertid rätt drastiska metoder, såsom alkalisering och kokning med diverse lösningsmedel. Genom att torka och extrahera ormbunksrötterna vid rumstemperatur och omedelbart därpå utföra en papperskromatografisk analys av extraktets floroglucinolderivat enligt en av oss tidigare utarbetad metod⁷, kunde vi konstatera att icke blott butyrylfilicinsyra och desaspidinol, utan också aspidinol, som under ett halvt sekel ansetts vara en städse förekommande beståndsdel i rötter av *Dryopteris*arter, var att betrakta som artefakter uppkomna vid isoleringen.

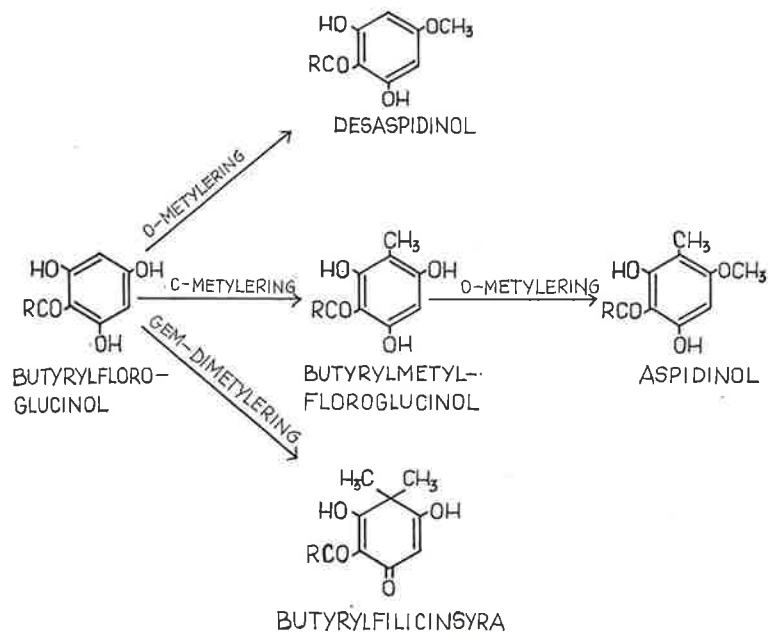


Fig. 3. Bildning av butyrylfilicinsyra, butyrylmetylfloroglucinol, desaspidinol och aspidinol genom metylering av butyrylfloroglucinol.

Som källa till nedbrytningsprodukterna butyrylfilicinsyra och aspidinol erbjuder sig osökt ett floroglucinolderivat som vi nyligen isolerat ur *Dryopteris*arter och som vi kallat para-aspidin⁸. Vid alkalibehandling spjälkes para-aspidinet antingen vid A och ger då butyrylfilicinsyra eller vid B varvid aspidinol bildas (fig. 4).

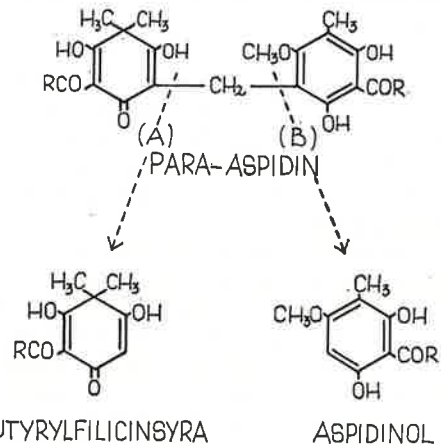
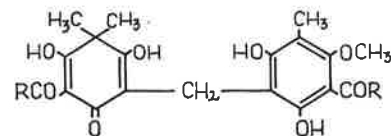


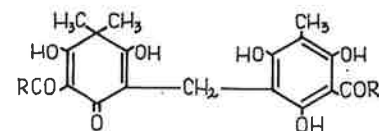
Fig. 4. Uppkomst av butyrylfilicinsyra och aspidinol genom alkalisk spjälkning av para-aspidin.

Ett antal substanser av denna typ dvs. substanser i vilka butyrylfilicinsyra med en metylenbrygga är förenad med ometylerad eller i ställningarna 2 resp. 4 metoxylerad butyrylfloroglucinol eller butyrylmetylfloroglucinol hade redan tidigare isolerats ur ormbunksrötter. Poulsson⁹ isolerade 1895 aspidin (I),



ASPIDIN(I)

som skiljer sig från para-aspidin genom metoxygruppens placering. Flavaspidsyra (II), som helt saknar metoxygrupp, isole-



FLAVASPIDSYRA(II)

rades 1897 av Boehm¹⁰. Büchi upptäckte 1957 en ny substans som han kallade desaspidin, och angav för denna på basen av nedbrytningsförsök, en para-aspidinliknande struktur. Vi har genom att syntetisera desaspidin ur butyrylfilicinsyra, desaspidinol och formaldehyd (fig. 5) kunnat bekräfta riktigheten av

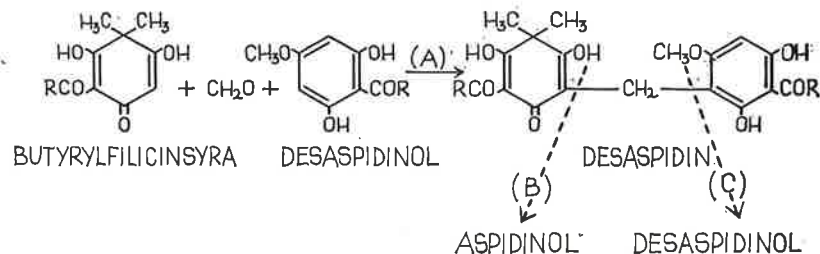


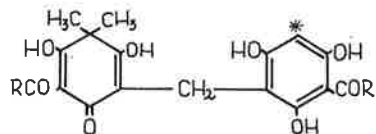
Fig. 5. Syntes (A) och alkalisk nedbrytning (B och C) av desaspidin.

den angivna strukturen. Substansen är mycket labil, den spricker redan vid mild alkalibehandling vid C i fig. 5, varvid den ger upphov till artefakten desaspidinol som jag nyss nämnt om. Desaspidin är också en källa till aspidinol, molekylen brister nämligen även delvis vid B.

En desaspidinliknande förening som har metoxygruppen i orto-ställning till butyrylgruppen, kallad ortodesaspidin, har

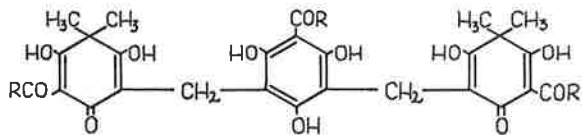
framställt syntetiskt (Penttilä och Sundman¹¹), men har åtminstone tillsvidare icke påvisats i ormbunksrötter.

Den sista teoretiskt möjliga föreningen av ifrågavarande typ dvs. föreningar, i vilka butyrylfilicinsyra medels en metylenbrygga är förenad med ometylerad eller monometylerad butyrylfloroglucinol, har vi kallat norflavaspidsyra (III). Vi har syntetiserat substansen, men trots att utgångsämnen för biosyntesen, butyrylfilicinsyra och butyrylfloroglucinol, borde stå rikligt till buds, har vi inte lyckats påvisa den i ormbunksrötter. Förklaringen till detta är måhända den att norflavaspidsyra har en reaktiv CH-grupp (betecknad med * i formeln) som kan antagas vara en förmånlig utgångspunkt för en ny metylenbrygga. Om butyrylfilicinsyra på detta sätt anslutes till norflavaspidsyra, erhålles en förening kallad filixsyra (IV). Filixsyra finnes i stora



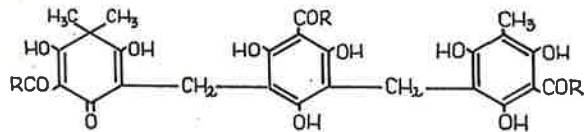
NORFLAVASPIDSYRA (III)

mängder i rötter av *Dryopteris filix mas*. Jag skall dock icke närmare gå in på denna intressanta substans, då ingenjör Penttilä i nästa föredrag ingående kommer att behandla den¹². Filixsyra förefinnes emellertid i endast obetydlig mängd i *Dryopteris*arter som hör till *austriaca* gruppen. Ur dessa har vi i stället lyckats isolera en ny substans som vi kallat trisflavaspidsyra¹⁵. Vid alkalisk nedbrytning av trisflavaspidsyra erhöles butyrylfilicinsyra, butyrylfloroglucinol och butyrylmetylfloroglucinol, då molekylviktsbestämningen gav vid handen att vi här hade att göra med en molekyl innehållande tre ringar uppställdes för trisflavaspidsyra nedan angivna formel (V). Rik-



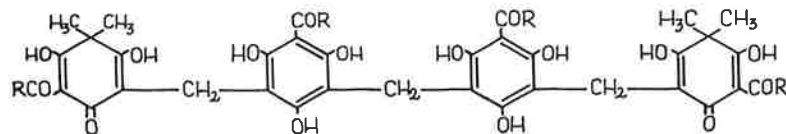
FILIXSYRA (IV)

tigheten av denna formel har bekräftats genom syntes. Trisflavaspidsyramolekylen avslutas av en butyrylmetylfloroglucinolenhet, varför den icke vidare kan växa genom nya metylenbryggor. Norflavaspidsyra kan också tänkas reagera med sig själv så att två norflavaspidsyramolekyler förenas med en metylenbrygga. Vi får då en förening kallad metylenbisnorflavaspidsyra som innehåller fyra ringar (VI). Vi har syntetiserat sub-



TRISFLAVASPIDSYRA (V)

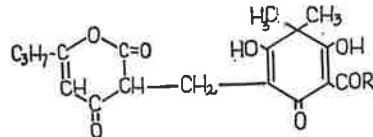
tigheten av denna formel har bekräftats genom syntes. Trisflavaspidsyramolekylen avslutas av en butyrylmetylfloroglucinolenhet, varför den icke vidare kan växa genom nya metylenbryggor. Norflavaspidsyra kan också tänkas reagera med sig själv så att två norflavaspidsyramolekyler förenas med en metylenbrygga. Vi får då en förening kallad metylenbisnorflavaspidsyra som innehåller fyra ringar (VI). Vi har syntetiserat sub-



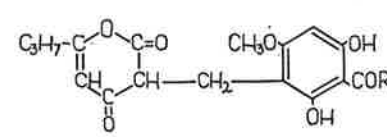
METYLENBISNORFLAVASPIDSYRA (VI)

stansen på vanligt sätt genom att låta norflavaspidsyra och formaldehyd reagera i alkalisk miljö. Papperskromatografiskt har den kunnat påvisas i extrakt av *Dryopteris austriaca*, men isoleringen i ren form återstår ännu.

Vi har nyligen ur ormbunksrötter isolerat två nya substanser som jämte floroglucinolderivat innehåller pyroner nämligen floropyron¹³ (VII) och floraspyron¹⁴ (VIII). Floropyronmole-



FLOROPYRON (VII)



FLORASPYRON (VIII)

külen är uppbyggd av butyrylfilicinsyra och 6-propyl-2,3-dihydropyran-2,4-dion. Floraspyron innehåller samma pyronon som floropyron, men desaspidinol i stället för butyrylfilicinsyra.

Pyronondelen i dessa föreningar förefaller kanske till en början överraskande och som en främmande fågel i sammanhanget. Men går man tillbaka till Collie-Birch acetatteori, blir släktskapen till floroglucinolerna klar. Enligt teorin reagerar ju fyra ättiksyramolekyler genom »head-to-tail» kondensation så att en triketokarbonsyra bildas. Ur denna kan pyrononen antagas uppkomma om vi istället för C-acylering (fig. 1) tänker oss enolisering med åtföljande laktorringslutning (fig. 6).

Förklaringen till att en medicinfabrik i Finland sysselsätter sig med en sådan petitess som undersökning av floroglucinolderivat i rötter av olika *Dryopteris*arter är att vi i Finland, på grund av vår inrotade förkärlek för att äta rom av insjöfisk eller rå fisk som sådan, uppvisar en skrämmande hög siffra av bärare av bred bandmask, man har nämnt att 400.000 människor i Finland går omkring med binnikemask. Råa extrakt av *Dryopteris*rötter har

Finska Kemistsamfundets verksamhet

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets möte den 11 februari 1963 i Tekniska Föreningens i Finland lokal. Förhandlingarna leddes av ordföranden, bitr. professor *Gripenberg* med undertecknad *Saris* vid protokollet. Närvarande 34 medlemmar.

- § 1. Ordföranden öppnade mötet och hälsade de närvarande välkomna.
- § 2. Årsberättelsen för år 1962 upplästes och godkändes.
- § 3. Minnet av en under året avlidnen medlem hedrades medels uppstigning.
- § 4. Kassören föredrog bokslutet för år 1962.
- § 5. Revisionsberättelsen upplästes.
- § 6. Styrelsen och kassören för år 1962 beviljades ansvarsfrihet.
- § 7. Till nya medlemmar invaldes fil.dr. *Dorrit Klenberg* och fil.kand. *Sirkka Hyvärinen* på förslag av prof. *Enkvist* och dr. *J. Lindberg*.
- § 8. Dipl.ing. *Harald Nyberg* höll ett föredrag om »Ammoniumnitratets sprängtekniska egenskaper». I diskussionen deltog prof. *Enkvist*, dr. *Forsman* och mag. *Nordström*.
- § 9. Fil.lic. *N.-E. Saris* höll ett föredrag »Proteinsyntes — en rapport från Nordiska biokemistmötet i Köpenhamn den 4—5 januari 1963». Diskussionsinlägg gjordes av dr. *Gustafsson*.
- § 10. Efter mötet följde samkväm.

J. Gripenberg

N.-E. Saris

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets möte den 11 mars 1963 i Tekniska Föreningens lokal. Förhandlingarna leddes av ordföranden, bitr. prof. *Gripenberg* med undertecknad *Saris* vid protokollet. Närvarande 44 personer.

- § 1. Ordföranden förklarade mötet öppnat och hälsade särskilt den av Centralrådet för Finlands Kemister inbjudna föredragshållaren, dr *Rudolf Morf* från Basel, välkommen.
- § 2. Ärendet om bildandet av en Förlagsfond för Acta Chemica Scandinavica bordlades.
- § 3. Dr *R. Morf* höll ett föredrag »International Co-operation in Science, IUPAC in particular» belyst med talrika planscher och ljusbilder.
- § 4. Dr *R. Morf* höll ett andra föredrag »Synthesis and Labeling of Carotene and Carotenoids», vars manuskript sammanställt av dr *Otto Isler* och dr *P. Schudel*.
- § 5. Mötet avslutades med samkväm.

J. Gripenberg

N.-E. Saris

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets möte i Tekniska Föreningens lokal måndagen den 22 april 1963. kl. 19. Närvarande 22 medlemmar. Ordet leddes av bitr. prof. *J. Gripenberg* med lic. *Saris* vid protokollet.

- § 1. Ordföranden hälsade de närvarande välkomna.
- § 3. Centralrådets för Finlands Kemister bokslut för år 1962 godkändes.
- § 3. Mötet godkände en övenskommelse med Suomalaisten Kemistien seura om bildandet av en komitté för handläggandet av Förlagsföreningens Acta Chemica Scandinavica ekonomi.
- § 4. Mötet beslöt förorda en uppflyttning av Finland i en högre klass i IUPAC.

§ 5. Till ny medlem invaldes dipl.ing. *Holger Trygg*, föreslagen av apotekaren *Carl-Gustaf Holmström* och docent *Gustaf-Adolf Holmberg*.

§ 6. Docent *Ulla Hamberg* höll ett föredrag: »Biologiskt aktiva polypeptider ur blodplasma». På föredraget följde en livlig diskussion.

§ 7. Mötet följdes av samkväm, vid vilket prof. *Enkvist* kåserade om »Atomerna, Platon och tyrannen Dionysos».

J. Gripenberg

Nils-Erik Saris

Docent Ulla Hamberg: Biologiskt aktiva polypeptider ur blodplasma (referat).

Föredraget inleddes med en presentation av en grupp biologiskt aktiva polypeptider, vars aminosyror helt eller delvis förekommer i samma ordningsföljd som i den aktiva kärnan i hormoner såsom insulin, ACTH, intermedin m.fl. Isoleringen och syntesen av neurohypofyshormonerna oxytocin och vasopressin har varit skolbildande inom detta forskningsområde. Dessa resultat uppnåddes av biokemisten, prof. Vincent du Vigneaud och medarbetare i Cornell University Medical School. Vår landsmans, prof. Robert Tigerstedts, namn är också förknippat med detta forskningsgebets historia. Han upptäckte tillsammans med Bergman vid Karolinska Institutet reninet redan år 1898.

De tre isolerade och syntetiserade hormonpeptiderna angiotensin, bradykinin och kallidin, vilka kan spjälkas ur blodplasma, behandlades mera detaljerat. De utövar en intensiv biologisk aktivitet redan i mycket små koncentrationer, några tusendedels mikrogram per milliliter. De verkar sammandragande på den glatta muskulaturen, påverkar blodtrycket, ökar kapillärpermeabiliteten och åstadkommer smärtreaktioner. De bildas ur vissa globuliner i plasma genom en proteolytisk process. Docent Hamberg redogjorde för nyare teorier rörande bradykininets frigivningsmekanism i relation till blodets koagulationsmekanismer och fibrinolytiska aktivitet. Också struktur-aktivitetsrelationer behandlades ingående.

Bradykininet upptäcktes av en slump av prof. Rocha e Silva och medarbetare i Brasilien vid en undersökning av ormgiftets *Bothrops jararacas* farmakologiska egenskaper. Efter att ha studerat peptidisoleringsproblem hos prof. Page i Cleveland, Ohio, undersökte föredragshållaren ormgiftets bradykinin utlösande faktor hos prof. Rocha e Silva. Föredraget avslutades med visning av bilder från den ormfarm, där det undersökta giftet tappades.

Protokoll fört vid Finska Kemistsamfundets möte tisdagen den 22 oktober 1963 kl. 19 i Tekniska Föreningens lokal. Ordet leddes av ordföranden, bitr. professor *J. Gripenberg* med sekreteraren *N.-E. Saris* vid protokollet. Närvarande 21 medlemmar.

- § 1. Ordföranden hälsade de närvarande välkomna.
- § 2. Centralrådets för Finlands Kemister budgetförslag för år 1964 godkändes.
- § 3. Fil.dr *Örn Wahlroos* höll ett föredrag om jonisationsdetektorer i gaskromatografen. Föredraget följdes av en livlig diskussion.
- § 4. Fil.dr *Veli Kauppinen* höll ett föredrag »Raudan puutteen vaikutuksesta hiivan kasvuun». Föredragshållaren redgjorde för sina undersökningar över hur tidigare tillväxtkinetiska formler kunde tillämpas på sats (batch), respektive kontinuerlig odling av jäst med tillgången på järn som begränsande faktor.
- § 5. Efter mötet följde samkväm.

J. Gripenberg

N.-E. Saris

Fil.dr Örn Wahlroos: *Jonisationsdetektorer i gaskromatografen (referat).*

Efter en översikt av de vanligaste gasdetektorerna, dvs. instrument som ger en elektrisk signal, proportionell mot koncentrationen av olika gaser eller ångor, beskrev föredragshållaren konstruktion och verkningsätt hos detektorer som bygger på jonisering av den ånga som skall upptäckas. Joniseringen åstadkoms med elektroner som produceras termiskt eller genom olika slag av strålning. Laddningarna separeras i ett elektriskt fält och den uppkomna strömmen mätes. Väsentliga för hög känslighet är låg basström och hög jonisationseffektivitet. Närmast detta mål kommer engelsmannen Lovelocks argon-betastråle-detektorer, där jonisationen sker via exciterade, oladdade ädelgasatomer, och australiensarna McWilliams och Dewars flamjonisationsdetektor. Det största proportionalitetsområdet finns hos den senare, samt hos den mindre känsliga jonisationstvärnsnittsdetektorn. Dessa instrument används för analys inom industri, forskning och medicin.

Protokoll fört vid ordinarie mötet måndagen den 11 november 1963 kl. 19 i Tekniska Föreningens i Finland lokal. Ordet leddes av ordföranden bitr. prof. J. Gripenberg med fil.dr N.-E. Saris vid protokollet. Närvarande 22 medlemmar.

- § 1. Ordföranden hälsade de närvarande välkomna.
- § 2. Docent Henrik Wallgren höll ett föredrag om »Elektrolytämnesomsättningen i hjärnvävnad *in vitro*». Ett flertal diskussionsinlägg gjordes.
- § 3. Docent Odd Wager höll ett föredrag om »Autoimmuna reaktionsmekanismer». En livlig diskussion följde.
- § 4. Efter mötet följde samkväm.

J. Gripenberg

N.-E. Saris

Berättelse över Centralrådets för Finlands Kemister verksamhet år 1963

År 1963 var Centralrådets 25. verksamhetsår. Under året hölls Centralrådets års- och organisationsmöte den 11.2.1963 samt ett möte den 13.5.1963. Arbetsutskottet har dessutom hållit tre möten, 26.3.1963, 16.4.1963 och 28.10.1963. Vid arbetsutskottets möten har utländska föredragshållares besök och andra aktuella frågor förberetts.

På grund av Centralrådets nya stadgar avslutas räkenskaps- och verksamhetsåret redan den 31.10.1963.

Centralrådets sammansättning år 1963 var följande:

Ordförande docent L. Jännes, SKS
Viceordförande prof. T. Enkvist, FKS
dipl.ing. H. Eerola, STS
bitr.prof. J. Gripenberg, FKS
dipl.ing. I. Jaatinen, TFIF
dipl.ing. P. Jotuni, STS
doc. P. Kajanne, STS
prof. A. Meretoja, SKS
prof. R. Näsänen, SKS
doc. O. Perilä, SKS
prof. P. Purokoski, SKS
dipl.ing. H. Schmidt, TFIF
samt sekreterare tekn.dr J. Larinkari, SKS

Centralrådets kassör har varit fil.mag. M. Martti och revisorer fil.mag. T. J. Savolainen (suppleant prof. K. Ståhlberg), fil.dr. W. Forsman (suppleant tekn.dr. G. Silén), dipl.ing. R. Helle (suppleant dipl.ing. E. Lehtinen) och dipl.ing. H. Nyberg (suppleant dipl.ing. R. Toiviainen).

Kallad av Centralrådet höll dr. R. Morf två föredrag i Helsingfors 10—12.3.1963 över »Cooperation in Science-IUPAC in Particular» och »Synthes and Labelling of Carotenes and Carotenoids». Dessutom hade prof. G. V. Schoultz och prof. G. Ourison inbjudits som föredragshållare, men vardera inhyllade sin resa till Finland. Däremot kommer laborator Hedén att hålla ett föredrag om bioteknik i början av december.

Nordiska Kemistrådets möte hölls i Stockholm den 30.5.1963. Centralrådet representerades av doc. L. Jännes och prof. T. Enkvist.

IUPAC-konferensen ordnades 5—9.7.1963 i London. Centralrådet representerades av prof. A. Sundgrén och tekn.dr. J. Larinkari.

Finland har i Acta Chemica Scandinavica ekonomiska råd representerats av direktör, fil.mag. Einar A. O. Nordenswan med tekn.dr. J. Larinkari som suppleant. I den nationella specialkommittén för havsforskning har doc. Jorma K. Miittinen varit kemistmedlem rekommenderat av Centralrådet.

Centralrådet representerades vid organiska kemins dagar i Lund av prof. G. A. Holmberg och prof. Pekka Hirsjärvi.

Under verksamhetsåret överflyttades Centralrådet i IUPAC från medlemskategori C till B.

Centralrådet har bland sina medlemmar utsett ett arbetsutskott för att sköta om inbjudande av föredragshållare och arrangemangen vid föredragstillfällena. Arbetsutskottet har bestått av herrar Jännes, Enkvist, Jaatinen, Kajanne, Purokoski och Larinkari.

Centralrådet erhöll för sin verksamhet under år 1963 av Undervisningsministeriet 6 700 mk. Utgifterna under år 1963 var 6 817,66 mk med ett underskott av 105,89 mk. Kapitalkontots slutsumma var 3 929,05 mk.

Helsingfors den 8 november 1963.

L. Jännes

Terje Enkvist

Notiser — Uutisia

Ny Iva-publikation om luftföroreningar

Den 12—13 mars 1963 anordnade Ingeniörsvetenskapsakademien i samarbete med Kommittén för bekämpande av luftföroreningar i Sverige en konferens om industriella luftföroreningar.

Vid konferensen hölls ett 20-tal föredrag av representanter för forskning och industri. Föredragen och lägre diskussionsinlägg finns nu publicerade som IVA meddelande nr 137 »Industriella luftföroreningar», 1963, 127 sid. Pris 25 kr.

Föredragen grupperar sig kring vissa huvudtema såsom allmänna luftföroreningsproblem, industriens luftförorening, apparatteknik, analysmetoder och korrosion.

Således finnes i den första gruppen professor Brohults redogörelse för forskningsbehov och forskningsorganisation, inrikesminister Johanssons redogörelse för hälsovårdsfrågorna och professor Forssmans för den hygieniska betydelsen av industriella luftföroreningar. Där finns också föredragen om luftföroreningskommitténs bakgrund och målsättning och dess planerade verksamhet av landshövdning Wagnsson och docent Wedin, samt professor Bolins föredrag om atmosfären och luftföroreningarna.

I den industriella gruppen redogör direktör Iveroth allmänt för industri-synpunkter och professor Stelling för den kemiska industriens problem. Övering, Troell och professor Stockman ger synpunkter på cementindustriens resp. cellulosaindustriens speciella förhållanden.

Den apparattekniiska sidan belyses av professor Rasmusson, ingenjör Månsson och direktör Lanne. Hit kan också räknas skorstensfejarmästare Hedwalls föredrag om skorstenshygien.

De viktigaste analysmetoderna redovisas av professor Brosset, och professor Westermarcks föredrag om några aktuella problem rörande luftburna joner behandlar också mätmetodiken på området.

Luftföroreningarnas inverkan på korrosion och korrosionsskydd beskrives av docent Mattsson och professor Rånby.

John Dalton-möte i Manchester

I september 1966 har två århundraden förflutit sedan John Daltons födelse. I anledning av detta anordnas ett minnesprogram i Manchester, där Dalton levde och arbetade största delen av sitt liv.

Tillfället ordnas av Royal Society, Manchester Literary and Philosophical Society, Chemical Society, Royal Institute of Chemistry och Society of Chemical Industry under medverkan av British Society for the History of Science and Science Museum. De praktiska arrangemangen handhas av Manchester Literary and Philosophical Society.

Programmet, som ännu inte är slutgiltigt, kommer antagligen att försiggå under den tredje veckan i september 1966 och består av en konferens för vetenskapernas historia och en serie möten av mera allmänt intresse. En utställning kommer även att anordnas i detta sammanhang.

Oletteko VÄSYMYSKES

VÄSYMYSKES



Medica
1911
Terve ja terveys

Te tarvitsette Voimaa — Tarmoa — Sisua. RaMaVit on yleisesti vahvistava, hyvänmakuinen lääke, joka kohentamalla kuntoanne lisää vastustuskykyänne mm. vilustumistauteja vastaan. RaMaVit auttaa, jos teitä vaivaa. — lievä anemia — ruokahalun puute — väsymys ja heikkous — liikarasitus.

VÄSYMYSTÄ VASTAAN JA SAIRAUDEN JÄLKEEN

RaMaVit

Rautaa

Maksaa

Vitamiineja

Beckman pH-mätare modell 76



- noggrannhet ± 0.02 pH
- avläsning 0.003 pH, genom att 2 pH-enheter kan utbredas över hela skalan
- reproducerbarhet ± 0.003 pH
- nätansluten
- elektroder för mätning av syre

Detta instrument är ett nytt tillskott till Beckmans pH-program, som även omfattar batteridrivna mätare (N1 och N2), laboriemätare (H2 och Zeromatic), industrimätare (modell J) samt ett stort urval elektroder och tillbehör.

G. W. B E R G & C o



Helsingfors — Fabiansgatan 14 — Tel. 11 541