

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

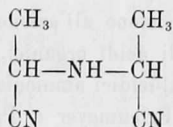
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Intorno all'azione dell'acido cianidrico sull'ammonialdeide.* Nota del Socio GIACOMO CIAMICIAN e di PAOLO SILBER.

Sopra a questo argomento esiste una lunga serie d'osservazioni di diversi autori, che noi non staremo qui ad enunciare singolarmente; ci limiteremo invece a citare brevemente soltanto quei lavori che stanno col nostro in stretta relazione. Dopo gli studi fondamentali di Adolfo Strecker, E. Erlenmeyer e S. C. Passavant ⁽¹⁾ dimostrarono che per azione dell'acido prussico al 30 % sull'aldeide ammoniacale in presenza d'acido cloridrico o solforico si forma, oltre all' α -aminopropionitrile ed altri composti, l' α -iminopropionitrile:



che già Urech ⁽²⁾ aveva ottenuto dall'ammonialdeide con cianuro potassico ed acido cloridrico. Ma ancora prima delle ricerche dei due suindicati autori (E. e P.) W. Heintz ⁽³⁾ aveva descritto un'acido cristallino, avuto per caso ed in modo che egli non ha saputo ben precisare, che con quel nitrile doveva stare in stretta relazione. Di questo acido cristallino Heintz preparò tutta una serie di sali, ma del primo non dette nè il punto di fusione, nè altre indicazioni atte a caratterizzarlo sufficientemente. Ora Erlenmeyer e Passavant, saponificando il loro nitrile, ebbero un acido che secondo loro sarebbe invece amorfo. Da qui tutta l'incertezza, che intorno alle relazioni fra queste sostanze, rimase fino ad ora nella letteratura. Recentemente Marcel Delépine ⁽⁴⁾ si occupò di questo argomento in una serie di lavori, ricchi di molte pregevoli osservazioni, ma sul punto per noi essenziale, non credette di dover insistere in modo esauriente. Egli, saponificando l'iminopropionitrile con barite, ottiene un acido cristallino e senza darne il punto di fusione nè analizzarlo, lo considera, senz'altro, identico a quello di Heintz. Così egli crede risolta la questione.

Ora c'è sopra tutto da osservare che l' α -iminopropionitrile, come il corrispondente acido α -iminopropionico, contengono due atomi di carbonio asim-

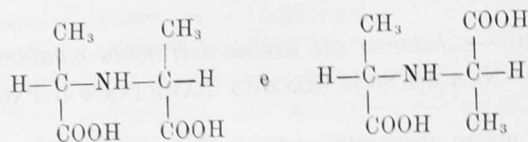
⁽¹⁾ Liebigs Annalen der Chemie, 200, 120 (1880).

⁽²⁾ Berichte, 6, 1114.

⁽³⁾ L. Annalen der Chemie, 160, 35 (1871); 165, 44 (1873).

⁽⁴⁾ Centralblatt, 1904, I, 157, 353, 360 e segnatamente Bull. soc. chim. Paris, [3] 29, 1190 (1903).

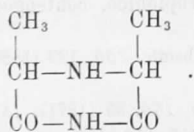
metrici uguali tra di loro e che devono però presentare le stesse isomerie degli acidi tartrici:



Di acidi α -iminopropionici ne devono dunque esistere due, uno racemico sdoppiabile e l'altro inattivo, come l'acido mesotartrico, e però la questione era tutt'altro che risolta.

A questo punto stavano le cose, quando noi abbiamo incominciato le nostre esperienze. Scopo delle medesime era stato da principio quello di vedere se la luce determinasse sulle aldeidi e l'acido prussico un'azione che andasse oltre alla formazione delle semplici cianidrine, ma siccome le prove fatte dimostrarono che le cianidrine aldeidiche resistono all'azione della luce in soluzione diluita acquosa anche in presenza di acidi organici, abbiamo tentato l'azione dell'acido prussico sui composti aldeidici ammoniacali, e ciò tanto più volentieri che le vecchie esperienze di Erlenmeyer e Passavant (1) stavano ad indicare che la luce non fosse senza effetto sul contegno di questi corpi. Questo effetto però non è specifico e riguarda, come si vedrà, soltanto l'andamento quantitativo della reazione, che si compie anche all'oscuro sebbene con minore velocità. Facendo agire sull'ammonialdeide l'acido cianidrico diluito al 3 % si formano, tanto alla luce che all'oscuro, ma con rendimenti diversi, le seguenti sostanze:

Due composti isomeri della formola $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_3 \text{N}_2$, di cui quello meno solubile nell'acqua fonde a 232° , mentre il più solubile fonde a 210° , una sostanza, solubile nell'etere, fusibile a 186° della formola $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_2 \text{N}_2$ ed alanina. Oltre a questi corpi bene cristallizzati e facili a caratterizzarsi, si producono in notevoli quantità materie amorfe gommose, non direttamente definibili. I due composti della formola $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_3 \text{N}_2$ sono le *monoamidi* dei due *acidi α -iminopropionici* suddetti, e precisamente all'amide fusibile a 232° corrisponde l'acido meno solubile che fonde a $254-255^\circ$, all'altra amide, che fonde a 210° , il secondo acido dal punto di fusione $234-235^\circ$. Il composto della formola $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_2 \text{N}_2$ non è altro che l'*imide* corrispondente all'acido fusibile a $234-235^\circ$ e però all'amide p. f. 210° . La sua costituzione sarà da esprimersi nel seguente modo:



(1) Vedi la citata Memoria.

Ora è evidente che, malgrado tutti gli studi fatti finora sul famoso α -iminopropionitrile di Erlenmeyer e Passavant, non era possibile decidere a quali dei due acidi esso corrispondesse o se fosse un miscuglio dei due isomeri. Noi abbiamo dovuto ripetere le esperienze dei citati autori ed abbiamo trovato che la saponificazione del detto nitrile è un processo complesso che conduce all'alanina ed all'acido che fonde a 255° . Questo è dunque senza dubbio il composto che ebbero fra le mani Erlenmeyer e Passavant e Delépine. Riguardo all'acido di Heintz, è impossibile esprimersi con sicurezza, mancando i dati necessari per definire la questione.

1. Esperienze alla luce.

Il procedimento seguito nelle nostre ricerche può essere brevemente riassunto nel seguente modo.

Noi abbiamo impiegato sempre una soluzione di acido cianidrico al 3 % ed abbiamo, tanto alla luce che all'oscuro, fatto agire in matracci di vetro bianco chiusi alla lampada. 70 gr. di ammonialdeide per ogni litro della soluzione cianidrica. In complesso vennero esposti alla insolazione dal maggio all'ottobre o novembre, 420 gr. di ammonialdeide. Ad esposizione finita il contenuto dei fiaschi è un liquido bruno nerastro, che contiene in sospensione un po' di materia carboniosa. Si nota l'odore dell'ammoniaca, ma non quello dell'acido prussico. La prima operazione, che ha la massima importanza, è quella di decolorare il liquido col nero animale, altrimenti riesce assai difficile la cristallizzazione dei singoli prodotti. Il contenuto d'ogni pallone venne però agitato ripetutamente con un buon nero animale, in modo che il filtrato abbia soltanto un lieve colore paglierino; concentrando prima a pressione ridotta a b. m. e poi sull'acido solforico nel vuoto, si ottiene così un residuo cristallino per molta parte, colorato lievemente in bruno. Esso venne anzitutto bollito a ricadere con alcool assoluto per una prima grossolana separazione di una parte insolubile (A) dalle materie solubili (B).

La prima (A), cristallizzata dall'acqua, dà subito come primo prodotto l'*amide iminopropionica*, dal punto di fusione 232° , che si separa allo stato puro senza difficoltà; nelle acque madri si rinvennero poi, oltre alla detta amide, ma in quantità minore, l'altra *amide*, che fonde a 210° ed infine, quale più solubile, l'*alanina*.

La porzione solubile nell'alcool (B), liberata dal solvente e seccata nel vuoto, ha l'aspetto di una massa bruna, gelatinosa e deliquescente. Per separare le sostanze in essa contenute venne trattata in soluzione di alcool assoluto con etere anidro; si forma così un'abbondante precipitato amorfo caseoso (a), mentre resta sciolta nel liquido una parte che chiameremo b. Il precipitato (a) attira facilmente l'umidità, però con poca acqua va in deliquescenza e lo sciroppo risultante diventa lentamente in parte cristallino;

i cristalli liberati dalle sostanze gommose, sono dati dall'*amide* fondente a 210°, che in questa frazione è contenuta abbondantemente. La frazione *b*, liberata dal solvente è anche essa sciropposa; per trattamento con benzolo si può estrarre da essa una sostanza cristallina, che è l'*imide* fusibile a 186°.

Nel seguente specchio sono indicate le quantità dei diversi prodotti, ottenuti nelle singole preparazioni, riferite sempre a 70 gr. di ammoniacaleide ed un litro di soluzione cianidrica al 3 %.

Numero d'ordine	Prodotto totale	FAZIONE A		FAZIONE B			
		Complessiva	Amide 232° separata direttamente	Complessiva	Porzione a		Porzione b complessiva
					Amide 210°	Sostanze gommose	
1 ^a	94 gr.	22,0 gr.	12,7 gr.	67,0 gr.	7,6 gr.	28,7 gr.	10,0 gr.
2 ^a	71 "	16,6 "	7,4 "	52,5 "	7,0 "	20,2 "	10,5 "
3 ^a	76 "	19,5 "	11,4 "	58,5 "	10,2 "	25,0 "	10,8 "
4 ^a	80 "	16,2 "	7,2 "	60,0 "	8,5 "	22,0 "	10,5 "
5 ^a	80,5 "	17,8 "	7,7 "	58,5 "	10,0 "	24,0 "	10,5 "
6 ^a	76,0 "	19,5 "	12,8 "	(¹)	10,5 "	21,2 "	11,1 "
Medie	79,6 gr.	18,6 gr.	9,9 gr.	59,3 gr.	9,0 gr.	23,5 gr.	10,6 gr.

LE SOSTANZE DELLA FRAZIONE A. — Bollendo a ricadere il prodotto greggio con alcool assoluto (250 cc. per il prodotto d'ogni matraccio) la massa si spappola e si deposita una polvere cristallina, che si raccoglie su filtro. Nel liquido rimangono le sostanze B di cui diremo più avanti. La parte cristallina purificata dall'acqua dà per concentrazione l'amide 232° « separata direttamente » dello specchio soprastante. Dalle singole esperienze si ebbe un totale di 116,6 gr. di sostanze insolubili nell'alcool, e da queste 59 gr. dell'amide fusibile a 232°.

La *monoamide α-iminopropionica p. f. 232°*, C₆H₁₂O₃N₂, cristallizza dall'acqua in tavole esagonali, in cui è poco solubile. La sua soluzione acquosa è acida e dà una bellissima reazione del biureto. Negli altri ordinari solventi non si scioglie. Essa corrisponde, come s'è detto, all'acido che fonde a 254-255°, di cui trattiamo separatamente.

Le acque madri della amide ora descritta, danno, per concentrazione ulteriore, ancora di questo composto, ma in fine si rapprendono in una massa formata da aghetti bianchi e sottili. Il prodotto complessivo era di 48 gr. Con un lungo e paziente lavoro di cristallizzazioni frazionate dall'acqua e dall'alcool allungato, abbiamo potuto separare dall'amide p. f. 232° una

(¹) La quantità non venne determinata.

nuova sostanza bene definita, che si è presentata in fine in prismi senza colore. Questi sono formati dall'altra amide α -iminopropionica, che fonde a 210° e che si trova più abbondantemente contenuta nella frazione B, dove sarà ulteriormente descritta.

Come prodotto più solubile della frazione A abbiamo per ultimo potuto riconoscere l'*alanina* che si accumula nelle ultime acque madri (gr. 7). Si ebbe in forma di mammelloncini bianchi, fusibili a 270° e completamente sublimabili.

Prima di procedere alla descrizione delle sostanze contenute nella frazione B, vogliamo intercalare qui un capitolo per trattare dell'acido corrispondente all'amide p. f. 232° .

L'acido iminopropionico, fusibile a 255° . — Bollendo con barite l'amide p. f. 232° si ha con forte svolgimento di ammoniaca e per il consueto trattamento del liquido limpido risultante, un sale baritico della composizione



che, purificato dall'alcool diluito e poi dall'acqua, si presenta in aghetti raggruppati, non molto solubili. Trattato colla voluta quantità d'acido solforico, dà un prodotto che si presenta in grossi cristalli che a tutta prima fondono a 249 - 250° , ma poi per ulteriore purificazione dall'acqua, a 254 - 255° con sviluppo gassoso. Da 16 gr. di amide si ebbero gr. 15,8 di questo acido che ha la composizione



La saponificazione dell'amide suddetta può farsi anche coll'acido cloridrico, tanto scaldando in tubo a 140° , quanto anche per semplice prolungata ebollizione a ricadere. Si ha così assieme a cloruro ammonico, il cloridrato, che si separa dal primo per trattamento con alcool assoluto. Dal sale cloridrico che facilmente si idrolizza, si ottiene l'acido α -iminopropionico libero per successivo trattamento con solfato argentario, idrogeno solforato, barite ed acido solforico. Il prodotto così preparato fondeva a 249 - 250° .

L'acido α -iminopropionico p. f. 254 - 255° , non è molto solubile nell'acqua, poco nell'alcool allungato, punto in quello assoluto e negli altri solventi ordinari. La soluzione acquosa è intensamente acida. Col cloruro di benzoile, operando secondo E. Fischer ⁽¹⁾, non potemmo ottenere un composto benzoilico; del pari non ci fu possibile di combinarlo coll'isocianato di fenile. Il cloridrato è molto solubile e la sua soluzione acquosa non precipita, nè col cloruro di platino, nè con quello d'oro, nè coll'acido picrico.

⁽¹⁾ *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine.* Berlin, 1906.

Esso si comporta con gli alcali come *monobasico*; operando colla fenolfaleina, la colorazione comparisce già dopo avere aggiunto poco più d'una molecola di potassa e questa soluzione contiene il

sale monopotassico, $C_6H_{10}O_4N.K$, che per aggiunte d'alcool al liquido acquoso concentrato precipita in prismetti senza colore.

Saturando le soluzioni dell'acido con potassa od ammoniaca, si ha, per aggiunta di nitrato argentario, una polvere cristallina, formata da piccoli mammelloni di un doppio

composto argentario, $C_6H_{10}O_4N.Ag + AgNO_3$; ma non si deve credere che il nostro acido non possa dare sali neutri; il

sale biargentico, $C_6H_9O_4N.Ag_2$, si può ottenere in forma di precipitato gelatinoso, aggiungendo alla soluzione dell'acido, prima di trattarlo con nitrato argentario, la quantità corrispondente a due molecole di potassa od ammoniaca. Secco, forma una massa cornea grigiastra.

Etere dietilico, $C_6H_9O_4N.(C_2H_5)_2$; lo abbiamo preparato seguendo le indicazioni di E. Fischer (¹). Il suo cloridrato è cristallino; da questo con carbonato potassico ed etere a zero gradi si ha facilmente l'etere libero in forma di un olio denso, che a 15 mm. bolle a 123-124°. Non lo abbiamo potuto solidificare nel miscuglio d'etere ed acido carbonico solido. È quasi senza odore; solubile nell'acqua; la soluzione cloridrica non precipita nè col cloruro di platino, nè con quello d'oro, nè coll'acido picrico.

Importava, per confermare la natura di amina secondaria del nostro acido, di conoscere il suo contegno coll'acido nitroso. Abbiamo però preparato il

composto nitrosilico dell'etere dietilico, $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2N.NO$, trattando la soluzione cloridrica o solforica dell'etere con nitrito sodico. Si separa tosto un olio giallognolo, che, purificato convenientemente, passa a 18 mm. a 177°. Esso dà una marcatissima reazione di Liebermann.

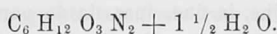
Come si è accennato nell'introduzione, e come si vedrà ancora meglio più avanti, questo acido corrisponde al nitrile di Erlemneyer e Passavant e però la sua costituzione rimane fuori di dubbio. Siccome nessuno dei precedenti autori lo aveva caratterizzato sufficientemente, così può dirsi che esso comparisce appena ora bene accertato nella letteratura.

LE SOSTANZE DELLA FRAZIONE B. — La parte del prodotto primitivo che nel trattamento suindicato rimane sciolta nell'alcool, si presenta, dopo eliminato il solvente, in forma d'una massa gelatinosa. Questi residui delle singole esperienze vennero separatamente, dopo essere stati ben seccati nel vuoto, sciolti nell'alcool assoluto (200 cc.) e le relative soluzioni precipitate con etere anidro (1000 fino a 1200 cc.). Si ottiene così una materia bianca, amorfa caseosa (*a*), mentre nel liquido alcoolico eterico rimangono disciolte le sostanze (*b*) di cui diremo più avanti.

(¹) *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine*. Berlin, 1906.

La porzione a. Lasciando esposto all'aria il precipitato suddetto, esso va in deliquescenza ed anzi, per favorire questo processo, conviene aggiungere addirittura delle piccole quantità d'acqua. Lo sciroppo risultante, abbandonato per qualche giorno a sè stesso, cristallizza parzialmente ed in modo che si può alla pompa e su piastra porosa separare facilmente la sostanza solida dalla parte gommosa. Conviene poi, per liberarla del tutto da quest'ultima, bollirla a ricadere con alcool assoluto, in cui, una volta separata dalla gomma, la parte cristallina diventa poco solubile. I filtrati tanto acquosi che alcoolici, riuniti e portati a secco, costituiscono, « le sostanze gommosse » dello specchietto che saranno trattate più avanti.

La parte cristallina è data dall'*amide α-aminopropionica p. f. 210°*, la di cui quantità in tutto ascendeva a 53,8 gr. Purificata dall'acqua raggiunge subito il punto di fusione indicato. Essa si separa da soluzioni acquose, non troppo diluite, in aghetti bianchi, lunghi, finissimi, che danno alla massa un aspetto feltroso; da soluzioni più diluite si può avere in prismetti allungati, raggruppati a stella. A differenza di quella fusibile a 232°, questa amide (che si rinvenne in piccola quantità anche nella frazione A) cristallizza dall'acqua in forma di idrato della composizione



Le due amidi $C_6H_{12}O_3N_2$ sono altresì isomere con l'alanilalanina di E. Fischer; siccome al momento in cui incominciavamo queste ricerche il detto composto non era stato ancora descritto⁽¹⁾, così siamo assai grati all'illustre autore dei polipeptidi di averci facilitato il compito col gentile invio di un campione di alanilalanina, che egli aveva allora preparato. Così potemmo subito convincerci della differenza dei nostri prodotti da quest'ultima e ci fu risparmiato un inutile lavoro.

L'amide p. f. 210° è più solubile nell'acqua dell'altra che fonde a 232°, a stento, si scioglie a caldo, alquanto anche nell'alcool metilico ed in quello ordinario; negli altri solventi è insolubile. La sua soluzione acquosa è acida, con potassa e solfato rameico dà una colorazione azzurra. Essa corrisponde all'acido che fonde a 232°, di cui trattiamo a parte.

Le « sostanze gommosse » che in totale ascendevano a ben 140 gr., non furono direttamente elaborate, non potendo da esse ottenersi in quantità apprezzabili corpi bene definiti. Per riconoscere almeno indirettamente la loro natura, ne abbiamo saponificata una parte con barite. È da notarsi che questo prodotto sviluppa già a freddo con gli alcali ammoniaci, ma senza tener conto di ciò abbiamo fatto l'idrolisi a caldo bollendo a ricadere. Si ebbe così un sale baritico gelatinoso (da 34 gr. di gomma, 46,7 gr.) da cui, con acido solforico, ottenemmo un prodotto che a poco a poco divenne in

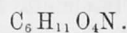
⁽¹⁾ L'alanilalanina fonde, come ora si sa, a 276° (corr.). Vedi E. Fischer e K. Kautzsch, *Berichte*, 38, 2375 (1905).

parte cristallino (27 gr.). La parte solida, purificata dall'acqua, ci dette prima i noti prismi (3 gr.) fusibili a 251° dall'acido α -iminopropionico già descritto, mentre dalle acque madri si potè separare l'alanina (10 gr.). La parte maggiore del prodotto restò però sempre allo stato gommoso e per estrarre da questa ulteriori sostanze bene definite abbiamo trovato utile trasformarla in sali di rame col metodo di Heintz ⁽¹⁾.

Il sale rameico bollito con alcool assoluto cede a questo delle materie resinose e dal residuo si ebbe un prodotto che non tardò a cristallizzare. Purificato dall'acqua fondeva a 240-244°, ma in fine ci fu possibile ricavare dalle acque madri l'altro acido α -iminopropionico, fusibile a 235°, di cui diremo ora.

La porzione *a* è formata dunque oltre che dall'*amide p. f. 210°*, dà una materia gommosa deliquescente la quale per saponificazione con barite dà un miscuglio dei *due acidi α -iminopropionici* e di *alanina*. La gomma potrebbe forse contenere i sali ammoniacali o le diamidi dei due acidi e quella dell'alanina; ma ciò non lo possiamo affermare con sicurezza.

L'acido α -iminopropionico fusibile a 235°. — L'*amide p. f. 210°* bollita con barite in soluzione non troppo diluita, dà, a differenza dell'altra, un precipitato cristallino che, in fine, incrosta le pareti del pallone ed è formato del *sale neutro* $C_6H_9O_4N \cdot Ba$. Nel liquido si trova disciolto però anche il *sale acido* $(C_6H_{10}O_4N)_2Ba$, che si può avere facilmente dal primo per trattamento con anidride carbonica. Per evitare la formazione del primo, il quale una volta deposto stenta a ridisciogliersi anche in molta acqua ed impaccia la lavorazione, conviene operare in forte diluizione (ad es. per 5 gr. di amide e 25 gr. di barite, 2 litri d'acqua). Il sale acido si ottiene dall'acqua allo stato gommoso; precipitato con l'alcool diviene duro e fragile. Da questo sale si ebbe l'acido libero (da 15 gr. di amide, 12,8 gr.) il quale, purificato dall'acqua, cristallizza in prismi che fondono con sviluppo gazzoso a 234-235°, ed ha pure la composizione



Esso è molto più solubile nell'acqua del suo isomero e si scioglie pure nell'alcool allungato; dagli altri solventi ordinari non viene attaccato. La sua soluzione cloridrica non precipita nè col cloruro di platino, nè con quello d'oro, nè coll'acido picrico. Con gli alcali si comporta anch'esso come monobasico. Il suo ulteriore contegno corrisponde così da vicino all'altro isomero, che potremo essere brevissimi nell'ulteriore descrizione dei suoi derivati.

Il composto argentario, $2C_6H_{10}O_4N \cdot Ag + AgNO_3$, si ottiene come l'altro, ma ha, come si vede, composizione diversa. Si presenta in squamette.

Il sale biargentico, $C_6H_9O_4N \cdot Ag_2$, è un precipitato pulverulento.

(1) *Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 198, pag. 49.

L'etere dietilico, $C_6H_9O_4N(C_2H_5)_2$, è un liquido oleoso, che a 15 mm. bolle a 121-122°, raffreddato si solidifica e fonde poi a -5° . Col metodo di E. Fischer dà un derivato benzilico oleoso, che non forma coll'acido piperico un composto insolubile. Con l'acido nitroso dà anche esso il

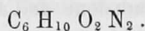
composto nitrosilico, $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2N.NO$, in forma di un olio colorato lievemente in giallo, che a 17 mm. bolle a 163-164°. Dà una marcatissima reazione del Liebermann.

Per tutto il suo contegno così simile a quello dell'acido fusibile a 255° , per essere bibasico e contenere il gruppo iminico, anche questo corpo deve essere considerato come un acido α -iminopropionico, che differisce dal suo isomero soltanto nella configurazione. Relativamente alla questione se esso sia già stato descritto, è difficile formarsi un concetto preciso. Esso potrebbe essere identico all'acido di Heintz, perchè questo autore asserisce che il suo acido è molto solubile nell'acqua, ma lo è un po' meno dell'alanina ⁽¹⁾ e dà un sale baritico amorfo, che egli però non analizzò ⁽²⁾. Siccome però Heintz non ne dà il punto di fusione, e tenendo conto che questi acidi se sono impuri diventano facilmente più solubili e danno poi sali baritici che cristallizzano molto a stento, ogni affermazione sarebbe azzardata.

In ogni modo anche questo composto comparisce appena ora bene definito nella letteratura.

La porzione b. Le sostanze rimaste sciolte nel liquido alcoolico etereo, si presentano in forma d'un residuo sciropposo, che stando nel vuoto tende a cristallizzare. Per avere la parte cristallina conviene estrarre la massa secca con benzolo bollente, il quale lascia indietro una materia resinosa. L'estratto benzolico cristallizza parzialmente in modo che si può dopo qualche tempo separare i cristalli da una parte che rimane sciropposa.

I primi purificati dall'etere acetico e dal benzolo, danno pagliette o prismetti che fondono a 186° . Essi hanno la composizione



Il nuovo composto è neutro, si scioglie nell'acqua, nell'etere, nell'alcool, ed a caldo anche nell'etere acetico e nel benzolo. Da 63,5 gr. se ne ebbero 4,5 di prodotto puro. Esso è l'imide dell'acido α -iminopropionico p. f. 235° , perchè per saponificazione con barite dà facilmente e completamente l'acido che fonde appunto a 235° . Durante l'ebollizione con barite si separa il sale baritico neutro caratteristico per questo corpo, ed operando nel modo già descritto si ottiene l'acido p. f. 235° , con tutte le sue peculiari proprietà.

Scaldando l'amide p. f. 210° alla sua temperatura di fusione abbiamo ottenuta una massa giallastra, da cui con etere acetico potemmo estrarre l'imide fusibile a 186° ; la parte che resta indietro è amorfa e non venne studiata per ora.

⁽¹⁾ L. Annalen der Chemie, 160, 37 (1871).

⁽²⁾ Ibid., 165, 52 (1873).

La materia sciropposa sopra accennata, che il benzolo estrae assieme alla imide ora descritta (40, 45 gr.), venne anche questa volta trattata con barite perchè direttamente indecifrabile. Il prodotto liberato dalla barite contiene rilevanti quantità d'*acido acetico* proveniente dall'ammonialdeide (che lo conteneva forse come acetato ammonico) e portato a secco a b. m. ha sempre l'aspetto gommoso. Anche qui condusse a buon fine la trasformazione in sale rameico col metodo di Heintz. Dal sale di rame purificato coll'alcool si potè ottenere un prodotto che fondeva a 248°, formato evidentemente in prevalenza dall'*acido iminopropionico p. f. 255°*. In quale forma esso sia stato presente nella gomma non lo potemmo decidere.

2. Esperienze all'oscuro.

Come s'è detto nell'introduzione, l'acido prussico diluito reagisce sull'ammonialdeide anche all'oscuro dando le stesse sostanze ma in rapporti diversi. Noi abbiamo conservato all'oscuro per circa 6 mesi (dal 18, V al 20, XI), due matracci contenenti ciascuno 70 gr. di ammonialdeide ed un litro di soluzione cianidrica al 3%. Il prodotto è anche qui un liquido bruno nerastro che contiene in sospensione della materia carboniosa, d'odore ammoniacale ma non di acido prussico. L'ulteriore trattamento venne fatto come nelle esperienze precedenti e può essere omissso. Anche qui si è proceduto ad una prima separazione per ebollizione del prodotto gregio con alcool assoluto, a cui la massa presenta questa volta una maggiore resistenza.

La frazione A, non è inferiore a quella ottenuta alla luce, ma ha una composizione quantitativa assai diversa. Come s'è visto, allora essa risultò formata principalmente dall'amide p. f. 232°; il prodotto ottenuto al buio ne conteneva invece una quantità così esigua che non si potè separarne neppure un grammo per diretta cristallizzazione dall'acqua. Tutta la frazione A corrisponde in questo caso a quella parte che, operando alla luce, è contenuta nelle acque madri dopo la separazione dell'amide p. f. 232°. Si ottiene una massa bianca formata da finissimi aghi, da cui, mercè un lungo e paziente frazionamento dall'alcool diluito, si potè a stento ottenere come corpo meno solubile l'amide p. f. 232° (soltanto 7 gr.).

In quantità relativamente maggiore si presenta invece in questo caso l'amide p. f. 210°, che ottenemmo nei soliti prismetti della composizione $C_6H_{12}O_3N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Dalle ultime acque madri si ebbe in fine, come più solubile, l'*alanina*. La frazione B, è per quantità assai inferiore a questa ottenuta alla luce. Venne anche qui trattato in soluzione alcoolica con etere anidro, ed il precipitato caseoso formatosi, sottoposto allo stesso processo. Esso contiene pure l'amide p. f. 210°, che venne separata allo stesso modo (dai due matracci se ne ebbero soltanto 4,2 gr.), ma per la parte maggiore corrisponde alla gomme che furono già descritte a proposito delle esperienze fatte alla luce.

Senza insistere qui ulteriormente nella descrizione, crediamo sufficiente comparare nel seguente specchio i risultati ottenuti operando alla luce ed all'oscuro. Noi riportiamo qui soltanto la media delle sei esperienze eseguite alla luce, mettendole in confronto con quelle che risultano dalle due fatte all'oscuro.

Medie delle esperienze eseguite	Prodotto totale	FRAZIONE A		FRAZIONE B			
		Complessiva	Amide 232° separata direttamente	Complessiva	Porzione a		Porzione b complessiva
					Amide 210°	Sostanze gomose	
alla luce	79,6 gr.	18,6 gr.	9,9 gr.	59,3 gr.	9,0 gr.	23,5 gr.	10,0 gr.
all'oscuro	60,7 gr.	19,9 gr.	—	36,7 gr.	2,1 gr.	24,25 gr.	8,4 gr.

Da questa comparazione risulta anzitutto che all'oscuro la quantità assoluta di prodotto è minore di circa un quarto; la minore quantità della frazione B dipende forse in parte dal fatto che l'amide p. f. 210° si ritrova in questo caso maggiormente nella frazione A. Quello che apparisce evidente è la esigua quantità di prodotti cristallini che si ottengono operando all'oscuro, e sembra inoltre che la insolazione favorisca segnatamente la formazione dell'imide p. f. 232°.

3. Esperienze a bagno maria.

Dopo quanto s'è succintamente detto nell'introduzione, appariva indispensabile ripetere le esperienze di Erlenmeyer e Passavant. Essi ottennero dall' α -iminopropionitrile, tanto con l'acido cloridrico che con la barite, un acido amorfo, deliquescente, di cui analizzarono i sali di calcio e di bario amorfi essi pure (1). È assai strano che le loro analisi siano concordanti, perchè nella saponificazione del nitrile si forma, come ora si vedrà, anche alanina. I dati di questi autori non hanno però più che un interesse storico e vanno eliminati dalla letteratura.

Per preparare l' α -iminopropionitrile abbiamo seguito il metodo di Strecker, che, come dimostrarono Erlenmeyer e Passavant (2), conduce facilmente al prodotto voluto. Saporando a. b. m. quantità equimolecolari di ammoniacale ed acido cianidrico in soluzione di circa il 12 %, fino a consistenza sciropposa, il prodotto si solidifica in parte per raffreddamento. Noi abbiamo subito ripreso la massa ancora fluida con etere e separato, per filtrazione a 0°, il prodotto solido dalla parte oleosa, di cui diremo più avanti. I cristalli purificati dall'etere fondevano a 68°, come indicano gli autori.

(1) Liebigs Annalen der Chemie, 200, 129.

(2) Ibid., ibid., 137.

Siccome la saponificazione con l'acido cloridrico non dà migliori risultati di quella colla barite, abbiamo dato la preferenza a quest'ultima.

Durante l'ebollizione con barite (per ogni 10 gr. di nitrile, 40 di barite e 600 d'acqua), assieme all'ammoniaca si svolgono sostanze d'odore aldeidico, ciò che spiega la presenza di alanina nel prodotto, ed il liquido si colora in giallo.

Dopo il trattamento con anidride carbonica (durante il quale si libera acido cianidrico) si ottiene un sale baritico gommoso, che evidentemente E. e P. analizzarono direttamente considerandolo come sostanza unica. Esso contiene invece rilevanti quantità di *alanina*, che potè essere tolta in parte per estrazione con alcool convenientemente allungato e che ulteriormente purificata fondeva a 273°.

Dal sale baritico greggio, che intanto s'era solidificato, venne con acido solforico liberato l'acido; svaporando il liquido si ebbe subito un prodotto cristallino fondente a 240°. Purificato dall'acqua dette l'*acido α -iminopropionico p. f. 254-255°*.

Per vedere se nelle acque madri oltre all'alanina ed al detto acido, fosse contenuto anche quello fusibile a 235°, abbiamo dovuto eseguire un lungo e paziente lavoro. Abbiamo anzitutto, per trattamento con cloruro di benzile secondo E. Fischer, separata l'alanina in forma del suo composto benzoilico. Siccome i nostri acidi non danno derivati benzoilici, il prodotto rimase nella soluzione cloridrica, da cui venne separato mediante l'ossido d'argento. L'acido ricavato era però sciropposo; convenne, per purificarlo, passare per il suo sale di rame. Così si ebbe finalmente una materia cristallina che fondeva a 240°, da cui per ulteriore purificazione dall'acqua si potè ottenere l'acido fusibile a 254-255°.

L' α -iminopropionitrile di E. e P. nella saponificazione non dà dunque altro che alanina e l'acido α -iminopropionico p. f. 255°, almeno entro i limiti da noi osservati; esso sarebbe però da considerarsi come il nitrile corrispondente a questo acido.

Infine abbiamo voluto esaminare se la parte oleosa, che si forma accanto al nitrile ora studiato, contenesse anche il nitrile dell'acido p. f. 235°. Qui ci giovammo assai delle ricerche di M. Delépine (*). Il prodotto venne frazionato nel vuoto e le porzioni superiori saponificate con barite. Ripetendo il lungo trattamento che abbiamo ora brevemente descritto, non potemmo ottenere, oltre all'alanina, che l'acido dal punto di fusione 254-255°. Senza volere escludere la possibilità che, ripetendo l'esperienza su più larga scala, si possa ottenere, anche operando a b. m., dall'acido cianidrico e dall'ammonialdeide piccole quantità dell'acido α -iminopropionico p. f. 235°, apparisce evidente che per questa via esso non può essere convenientemente preparato.

(*) Bull. Soc. chim. de Paris, 29, 1184 (1903).

4. Finale.

Le esperienze che abbiamo descritte nei precedenti capitoli insegnano che l'azione lenta dell'acido cianidrico diluito (3 %) sull'ammonialdeide, dà risultati assai diversi da quelli che si possono conseguire operando rapidamente a caldo ed in soluzione concentrata. Il fatto più importante è quello di avere potuto ottenere i due acidi α -iminopropionici isomeri; noi li vogliamo distinguere fino a che la loro configurazione non sarà determinata, seguendo l'esempio di E. Fischer, con le lettere A e B e chiamare acido A α -*imino-propionico* quello che fonde a 255° e B α -*imino-propionico* quello fusibile a 235°. Non sarà inutile, crediamo, riunire in uno specchietto le proprietà più salienti di questi due acidi e dei loro derivati.

Composti	Acido A α -iminopropionico	Acido B α -iminopropionico
Acido	p. f. 254-255°	p. f. 234-235°
Sale baritico acido	aggetti raggruppati	gommoso
Sale baritico neutro	solubile nell'acqua fredda	insolubile nell'acqua fredda
Composto argentico	$C_6H_{10}O_4N \cdot Ag + AgNO_3$	$2C_6H_{10}O_4N \cdot Ag + AgNO_3$
Sale biargentico	precipitato amorfo gelatinoso	precipitato amorfo polverulento
Etere dietilico	p. eb. 123-124° a 15 ^{mm}	p. eb. 121-122° a 15 ^{mm} ; p. f. -5°
Composto nitrosilico dell'etere	p. eb. 177° a 18 ^{mm}	p. eb. 163-164° a 17 ^{mm}
Monoamide	$C_6H_{12}O_3N_2$; p. f. 232°	$C_6H_{12}O_3N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$; p. f. 210°
Imide	—	p. f. 186°
Nitrile	p. f. 68°	—

L'isomeria di questi acidi corrisponde, come s'è detto, a quella degli acidi racemico e mesotartrico, ma, per risolvere definitivamente la questione, sono necessarie ulteriori esperienze che noi ci proponiamo di fare seguendo i metodi dati da E. Fischer per gli acidi amidati. Per ora apparisce probabile che l'acido che fonde a 255° sia il racemico, e l'altro dal punto di fusione più basso, l'inattivo.

Per ultimo, quale appendice a quanto abbiamo esposto, intorno all'azione dell'acido cianidrico sull'ammonialdeide, vogliamo aggiungere che abbiamo fatto delle esperienze anche col *composto ammoniacale dell'isovaleraldeide*. Abbiamo esposto alla luce per quasi un anno intero complessivamente 150 gr. di questo in 1300 cc. di soluzione cianidrica al 3 %. Ma anche dopo una così lunga insolazione il detto composto rimase in parte inalterato. Avvenne una rilevante resinificazione e da tutto il prodotto non potemmo ricavare che circa 2 gr. di materia cristallina.

Anche questa volta dobbiamo ricordare con gratitudine, l'intelligente ed efficace aiuto che il dott. Egisto Pavirani volle prestarci durante questo lungo e paziente lavoro.