

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Gr. 0,1143 di sostanza dettero cc. 13 di N o 24°2 e 746 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$
N	12,82	12,61

Il composto di partenza (p. f. 229° ca.) anche bollito con soda caustica diluita al 15 % per un'ora circa, precipitando poi con acido acetico, dà un miscuglio analogo all'antecedente e dal quale separai facilmente la sostanza p. f. 234°, identica a quella ottenuta con acido solforico diluito ed analizzata.

Comunico con tutto riserbo i risultati di queste ultime esperienze intorno all'azione del cloruro di zinco sul nitrosifenilindolo poichè sono ancora in corso; esse verranno completate prossimamente.

Chimica. — *Ricerche sulla scissione degli aminoacidi racemici per mezzo di acidi attivi* (1). Nota I di AMEDEO COLOMBANO e GIUSEPPE SANNA, presentata dal Socio L. BALBIANO (2).

Data la debole funzione chimica di comportamento che presentano gli aminoacidi, è noto, come per la maggior parte di quei composti fra essi che, contenendo atomi di carbonio asimmetrici, la teoria fa prevedere scindibili nelle due forme otticamente attive, non vengano utilizzati i metodi classici più frequentemente adoperati per lo sdoppiamento dei composti racemici nei loro antipodi ottici, e come per essi sia necessario ricorrere a degli artifizii speciali per riuscire più facilmente e meglio nello scopo.

Così il Fischer nei suoi estesissimi studi sugli aminoacidi applicò per questi composti un procedimento speciale, col quale eliminando la funzione basica del gruppo aminico per introduzione di radicali acidi quali il benzoico, formico, acetico, ecc., e salificando in seguito i prodotti così ottenuti con basi otticamente attive, ottiene, per cristallizzazione frazionata, le forme antipode che si possono ottenere libere per azione degli alcali (3).

F. Ehrlich (4) ottiene la separazione degli aminoacidi racemici, alanina, leucina, acido α -aminovalerianico, facendoli fermentare in soluzione zuccherina ed ha così la L-alanina, la D-leucina e l'acido L-aminovalerianico.

Altro metodo di separazione è quello usato da Pope e Gibson (5) saturando le proprietà acide o le basiche di un aminoacido racemico, per metà

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto farmaceutico della R. Università di Cagliari.

(2) Pervenuta all'Accademia l'8 agosto 1913.

(3) B. 32, 2454 (1899).

(4) C. B. II, 501 (1906); Biochem. I, 8-31, 2 1/2.

(5) Trans. (1899), 75, 1066.

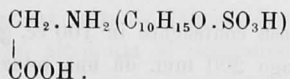
con una base od un acido inattivo, e nell'altra metà con un acido od una base otticamente attiva e non racemica: ottengono così la separazione di una delle due forme col composto inattivo e dell'altra con quello attivo.

Più recentemente Betti e Mayer (1) per lo sdoppiamento dell'acido α -aminofenilacetico — scisso contemporaneamente dal Fischer facendone il formilderivato e quindi trattandolo con una base attiva, la cinconina (2), e da F. Ehrlich (3) per parziale fermentazione dell'acido racemico — hanno usato due acidi attivi, il d.canfosolfonico, cioè, ed il d.bromocanfosolfonico, ottenendo, col primo, con ottimo rendimento, l'acido sinistrogiro e col secondo, pure con rendimento quasi teorico, l'acido destrogiro.

A noi non è sembrato del tutto privo d'interesse vedere come di fronte a questi acidi, che sono sostanze abbastanza attive e che oggi così vantaggiosamente sono adoperati per la scissione di composti racemici di natura chimica differente, si comportino gli aminoacidi più semplici, quali la glicocola, l' α -alanina, la leucina, la tirosina: accertare, anzitutto, se si separano i sali corrispondenti ed in questo caso osservare se nella formazione di questi sali si verifica una differenza di solubilità che permetta di utilizzarli praticamente per la scissione degli aminoacidi racemici nei loro antipodi.

A questo scopo abbiamo fatto diversi tentativi, ma mentre per i primi due aminoacidi da noi sperimentati — la glicocola e la α -alanina — si ottiene in modo relativamente facile, la formazione dei sali dell'acido d.canfosolfonico, non altrettanto avviene per la leucina e la tirosina.

Se infatti si sciogliono, nella minor quantità di acqua, pesi equimolecolari di acido d.canfosolfonico e glicocola, e si concentra la soluzione ottenuta nel vuoto, su acido solforico, cristallizza un composto che al microscopio si presenta in prismi allungati che fonde tra 165°-173°, molto igroscopico, solubile in alcool, meno solubile in etere e che è canfosolfonato di glicocola,



All'analisi infatti:

Sostanza gr. 0,3110 : CO₂ gr. 0,5265 ; H₂O gr. 0,2035
 " " 0,3150 : N cc. 13,4 ; T. 17° ; H 758 mm.

	Trovato %	Calcolato per C ₁₂ H ₂₁ O ₆ NS°
C	46,14	46,90
H	7,27	6,84
N	4,93	4,56

(1) Gazz., 38, p. II, pag. 571 (1908).

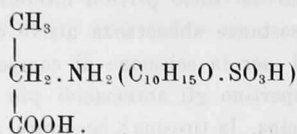
(2) B. 41, 1286 (1908).

(3) C. B. (1908), I, 1632.

Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 10,664, di questo sale, osservata in tubo lungo 200 mm., manifesta una rotazione di $+ 3^{\circ},134$ da cui

$$[\alpha]_D = + 14^{\circ},69.$$

Uguualmente sciogliendo quantità equimolecolare di α -alanina racemica e acido d.canfosolfonico in poca acqua distillata e concentrando nel vuoto, cristallizza col riposo, una sostanza bianca fusibile a 105° - 110° , molto igroscopica, solubile in acqua ed in alcool, poco in etere acetico, acido acetico, acetone, benzolo, insolubile in etere e ligroina, solubile negli alcali e negli acidi nei quali si decompone, e che è il canfosolfonato di alanina:



Ha reazione fortemente acida, decompone i carbonati alcalini ed il carbonato di rame: riscaldata a b. m., anche a bassa temperatura, diventa facilmente sciropposa e non cristallizza che dopo molto tempo di riposo.

All'analisi:

Sostanza gr. 0,2494 ; CO_2 gr. 0,4247 ; H_2O gr. 0,1727

" " 0,5643 ; N cc. 18,5 ; T 14° ; H 769 mm.

	Trovato %	Calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{NS} + 1\text{H}_2\text{O}$ %
C	46,43	46,01
H	7,67	7,37
N	3,90	4,12

Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 12,153 di questo sale, osservata in un tubo lungo 200 mm. dà una rotazione di $+ 3,476$ da cui

$$[\alpha]_D^{48^{\circ}} = + 14^{\circ},33.$$

Tuttavia però come era facile prevedere — dato il modo di separazione di questo sale — l'aminoacido ottenuto, decomponendo questo prodotto con ammoniaca alcoolica, è racemico ed il metodo perciò non può adoperarsi per lo sdoppiamento di questi composti nei loro antipodi ottici.

Uguali risultati si ebbero, sotto questo punto di vista anche modificando le condizioni sperimentali: agendo infatti sia su soluzioni concentrate o su soluzioni diluite, sia con un equivalente o $1/2$ equivalente di acido attivo, usando come solvente l'acqua, acqua e alcool, alcool assoluto, alcool ed etere, operando nelle più svariate condizioni di temperatura, siamo sempre pervenuti allo stesso sale che per decomposizione dà l'aminoacido *racemico*.

Nè migliori risultati si ebbero sostituendo all'acido d.canfossolfonico il d.bromocanfossolfonico. Anche con questo acido, operando sulle più svariate condizioni, si ottiene sempre una sostanza sciropposa che all'analisi corrisponde al sale d'alanina, ma che non cristallizza neppure dopo lungo riposo, concentrazione o precipitazione con solventi diversi.

Come l'alanina, rispetto a questi acidi solfonici attivi, così pure si comporta la leucina.

Sciolta in pochi cc. cubici d'acqua la quantità calcolata di acido canfossolfonico, alla soluzione fu aggiunta la leucina calcolata ed il tutto riscaldato a bagnomaria all'ebollizione fino ad ottenere un miscuglio uniforme. La soluzione limpida filtrata tenuta per una notte a 0° non diede alcun deposito cristallino e solo dopo concentrazione e riposo nel vuoto, per lungo tempo, diede un deposito cristallino molto igroscopico che è però il sale dell'*aminoacido racemico*. Analogamente avviene per la tirosina.

Concludendo possiamo pertanto dire che neppure con questi acidi solfonici, che pure sono molto attivi, si riesce ad ottenere lo sdoppiamento degli aminoacidi racemici nei loro antipodi ottici.

Vedremo in una prossima Nota, come con essi si possa riuscire nello scopo, seguendo altra via.

Ci è grato ringraziare la gentile sig.^{na} dott. Isabella Delitala per il pregevole aiuto datoci in queste ricerche.

Chimica agraria. — *Primi risultati della concimazione delle viti con solfato di manganese.* Nota di F. A. SANNINO e A. TOSATTI, presentata dal Socio A. MENOZZI (1).

La scoperta della laccasi, fatta da Gabriele Bertrand, e l'ufficio notevole nell'azione ossidante da lui attribuita al manganese, di cui sono ricche le ceneri di quell'enzima (2), c'indussero a studiare l'influenza della concimazione con un composto di manganese sulla composizione dell'uva e del vino corrispondente.

È noto che anche nell'uva, come in altri frutti, si trova dell'ossidasi, che può essere causa dell'intorbidamento del vino, dando luogo a quella che uno di noi ha chiamato *casse fisiologica*, per distinguerla dalla *casse patologica* dei vini di uve muffite, attaccate da *Botrytis cinerea* (3).

(1) Pervenuta all'Accademia l'8 agosto 1913.

(2) Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences, vol. 124, pag. 1022 (1907).

(3) F. A. Sannino, *Le alterazioni dei vini*, esaurito; id., *Trattato completo di enologia*, vol. 3°, in corso di stampa.