

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

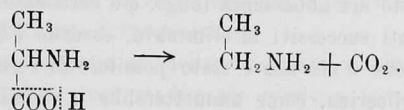
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Dirò subito che, pur avendo riscontrato come la glicerina faciliti l'anidificazione, si può concludere che essa non è affatto necessaria alla formazione delle anidridi stesse. Basterebbe del resto il fatto che il prof. Balbiano è riuscito ad ottenere le anidridi della glicocola col riscaldamento in naftalina e in cimene, e nelle stesse quantità che colla glicerina, per dedurne che tutta la bella ipotesi del Maillard è basata molto sul fantastico. Per conto mio ho potuto ottenere l'anidride dell'alanina riscaldandola con difenilmetano o con acenaftene; dalla leucina, riscaldata con difenilmetano, ho ottenuto in un caso piccole quantità di una sostanza, che dall'aspetto e dal punto di fusione mi sembrò di poter riconoscere per anidride; collo stesso mezzo moderatore del calore non mi è stato invece possibile ottenere le anidridi colla tirosina e colla cistina. Con quest'ultima, del resto, nemmeno riscaldando colla glicerina, sono riuscito ad isolare composti puri e definiti, la decomposizione essendo molto avanzata e profonda.

Più in particolare dirò che, mentre l'alanina riscaldata con glicerina a 170-175° per 7 ore dà la ciclo-alanil-alanina col rendimento del 60 %, riscaldata con difenilmetano alla stessa temperatura anche per 26 ore, non dà affatto anidride, ma si osserva soltanto una lenta decomposizione in etilamina e anidride carbonica:



Innalzando la temperatura, aumenta la decomposizione in questo senso, tanto che nei casi più favorevoli il rendimento in etilamina può raggiungere fino l'80 % del teorico: ma in pari tempo si può constatare anche la formazione della ciclo-alanil-alanina. Certo questa è in quantità assai inferiore a quella che si ottiene quando il riscaldamento si faccia con glicerina, non raggiungendo, nelle migliori condizioni, che appena il 9 % del teorico. Ma tutto ciò mi sembra spiegabilissimo, quando si pensi che, nella glicerina, tanto l'alanina quanto l'anidride sono assai più solubili che in difenilmetano: e ciò evidentemente facilita assai la reazione, permettendo di mantenere più bassa la temperatura. Dovendo, col difenilmetano o coll'acenaftene, riscaldare maggiormente, si entra nella zona di temperatura in cui la decomposizione dell'alanina va nel senso della formazione di etilamina con eliminazione di CO₂: e ciò spiega l'alto rendimento in etilamina e il basso in anidride.

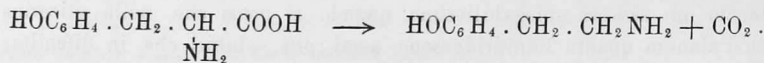
Il caso è, del resto, assai analogo a ciò che avviene per la sarcosina. Il Mylius ⁽¹⁾ ha potuto ottenere l'anidride della sarcosina riscaldando quest'acido

(¹) Ber. d. d. chem. Gesellsch., 17, 286 (1884).

alla sua temperatura di fusione, a 220°, senza l'intervento di alcun disidratante, e contemporaneamente ha osservato una parziale decomposizione in dimetilamina e CO₂; il Maillard ha ottenuto la ciclo-sarcosil-sarcosina riscaldando l'acido a soli 170-175° con glicerina, « dont la présence », ammette l'A. a pag. 227 del suo volume, « a pour effet d'abaisser la température d'anhydri-sation ». Anche nel riscaldamento colla glicerina, l'A. ha potuto constatare una leggerissima decomposizione in dimetilamina e CO₂: ma la frazione di sarcosina che a 170-175° subisce tale decomposizione è addirittura minima, mentre è più notevole a 220°.

Pel caso della leucina, come già ho accennato, non potei identificare in modo preciso, nel riscaldamento con difenilmetano, la formazione di anidride: ciò forse perchè la temperatura di decomposizione in amina e CO₂ è, per la leucina, più bassa che non per l'alanina. Infatti, mentre per questa, nel riscaldamento con glicerina a 170-175°, non ho potuto riscontrare sviluppo di vapori ammoniacali, ciò invece mi è accaduto colla leucina: oltre l'odore di cacao torrefatto indicato dal Maillard, ho potuto distintamente sentire (e l'ha notato anche il chimico francese) l'odore di isoamilamina, e durante tutto il riscaldamento si sono svolti vapori che reagiscono alcalino: e forse la piccola frazione di sostanza che il Maillard ha potuto raccogliere sulle pareti del tubo quando questo era abbastanza lungo, era carbonato di isoamilamina, che poi nei trattamenti successivi si eliminava, essendo l'amina assai volatile: dico questo, perchè a me non è stato possibile di verificare deposito di anidride fuori della glicerina, come ammetterebbe il chimico francese.

La tirosina si comporta analogamente alla leucina: riscaldata colla glicerina dà in prevalenza l'anidrifcazione, e solo in piccola quantità si forma l'amina: mentre però questa è addirittura minima e svelabile solo dall'odore e dalla reazione alcalina dei vapori quando il riscaldamento si fa a 170-180°, aumenta sino a poterne isolare una piccola quantità quando si aumenti la temperatura. Adoperando poi il difenilmetano in luogo della glicerina, si ottiene l'ossifenil-etilamina, nella quantità quasi teorica:



Infine, come ho già accennato, alcuni tentativi fatti colla cistina, riscaldandola sia con glicerina, sia con difenilmetano, non mi hanno condotto ad alcun risultato positivo. In ambedue i casi la cistina subisce una profonda decomposizione, per cui si ha sviluppo di H₂S, di NH₃, di CO₂, deposito di solfo, e un residuo carbonioso: ma ogni tentativo per isolare o un'anidride o un'amina solforata, è stato vano. Non posso però escludere assolutamente che si formino piccole quantità di queste sostanze, per quanto non possano essere che minime, dato che la maggior parte dello solfo si riscontra o libero o svolto sotto forma di H₂S: e d'altra parte sarebbe assai difficile l'isolarle,

dato lo stato d'impurezza in cui si trovano alla fine della reazione, e le piccole quantità di sostanza con cui si è lavorato.

Da quanto ho brevemente suesposto, mi sembra di poter confermare che per la formazione delle anidridi degli acidi α -amidati non è necessaria la presenza della glicerina. Essa, come mezzo moderatore di calore, per la sua avidità per l'acqua e pel fatto che un poco scioglie sia gli acidi amidati sia le loro anidridi, facilita maggiormente l'anidrifcazione, permettendo di operare a temperature più basse: ma in realtà non si tratta che di temperatura. Per ciascuno di questi acidi amidati esisterà una temperatura (più bassa) alla quale sarà massima l'anidrifcazione, ed una (più elevata) alla quale sarà massima invece la formazione dell'amina: ad ogni temperatura intermedia saranno possibili le due reazioni insieme. È evidente che quando intervenga un altro agente a facilitare una delle reazioni, questa prevarrà anche in un intervallo di temperatura fuori della sua zona propria: tale è il caso della glicerina, che, avida di acqua e in parte solvente, facilita la formazione dell'anidride.

PARTE SPERIMENTALE.

Alanina. — L' α -alanina adoperata era sintetica, della Ditta C. A. F. Kahlbaum: si presentava in belle fogliette bianchissime, di sapore dolce, e fondeva a 283-284° con decomposizione.

Innanzitutto ho preparato della ciclo-alanil-alanina col procedimento del Maillard: l'ho ottenuta con rendimento presso a poco identico a quello del chimico francese: purificata per cristallizzazione dall'alcool, si presenta in begli aghetti bianchi, P. F. 279-280° (non corr.). Durante il riscaldamento dell'alanina con glicerina a 170-175° non ho constatato sviluppo di vapori ammoniacali.

In seguito mi sono occupato di vedere quale fosse il comportamento dell'alanina, quando essa venga riscaldata con degli idrocarburi: e fra questi il difenilmetano si è mostrato il più conveniente.

Il difenilmetano impiegato era della Ditta Th. Schuchardt: bolliva tra 256° e 262° a 735^{mm.}; siccome fonde a 26°, si può facilmente averlo liquido, e così maneggiarlo più comodamente.

Il riscaldamento si faceva in provette lunghe 30-32 cm., del diametro interno di 20-22 mm., e chiuse con tappo pel quale passava un tubo più stretto (circa 6 mm.) e altrettanto lungo, allo scopo di condensare i vapori di difenilmetano od altri prodotti volatili che eventualmente si formassero. Per mezzo poi di un altro tappo forato s'introduceva il tubo più largo nella stufa, per circa metà della sua lunghezza: per un altro foro del tappo stesso passava un termometro che indicava la temperatura di riscaldamento.

Con un saggio preliminare, nel quale gr. 0,5 di alanina vennero riscaldati per 3 ore con cc. 10 di difenilmetano, aumentando lentamente la tem-

peratura fino a 265°, ho potuto stabilire la sublimazione di carbonato di etilamina ⁽¹⁾ nella parte fredda del tubo, e la formazione di un poco dell'anidride, che cristallizza in aghetti dal difenilmetano raffreddato: inoltre durante tutto il riscaldamento si è avuto sviluppo di vapori ammoniacali, e nella parte media del tubo si è depositata una piccola quantità di alanina sublimata.

Col variare le condizioni del riscaldamento, si ottengono risultati assai differenti.

Così ad es., mantenendo anche per un tempo complessivo di 26 ore una miscela di gr. 1 di alanina con cc. 15 di difenilmetano ad una temperatura di 170-175°, si nota continuamente un lento sviluppo di etilamina; ma quasi la metà dell'acido rimane inalterato, e non mi è riuscito di isolare nemmeno tracce di anidride.

Risultati assai migliori si ottengono, qualora si riscaldi a temperature più elevate.

Sempre con 1 gr. di alanina riscaldato rapidamente fino a 270° (in meno di 2 ore), si ottenne una soluzione completa; e per raffreddamento si formarono in seno al difenilmetano dei fiocchetti assai leggeri, costituiti da aghetti finissimi, che raccolti su filtro, liberati completamente dall'idrocarburo con ripetuti lavaggi con benzolo bollente, e poi seccati a 100°, ammontavano a gr. 0,07. Si sciolgono in acqua calda, lasciando un piccolissimo residuo (forse una polianidride); e la soluzione acquosa, bollita con ossido di rame precipitato, non dà affatto colorazione azzurra. Per evaporazione del solvente si riottengono degli aghetti bianchi, solubili in alcool bollente: come si vedrà fra breve, sono della ciclo-alanil-alanina.

D'altra parte, sulle pareti della parte superiore del tubo si era depositata una massa cristallina bianca, soffice, di odore pungente: ammontava a gr. 0,64: era solubilissima in acqua, e con HCl dava forte effervescenza con sviluppo di CO₂. La soluzione cloridrica, concentrata e seccata nel vuoto su acido solforico e calce sodata, lascia come residuo dei begli aghi bianchi, che l'analisi ha mostrato essere cloridrato di etilamina.

Durante il riscaldamento, avendo fatto gorgogliare i vapori in una soluzione di acido cloridrico diluita e in acqua di barite, questa ha dato intorbidamento indicandomi lo sviluppo di CO₂, e per evaporazione dell'altra ho potuto isolare gr. 0,02 di cloridrato di etilamina. Infine nella parte media del tubo erano sublimati gr. 0,03 di alanina inalterata.

In altre condizioni di riscaldamento le quantità di anidride ottenuta variarono da gr. 0,015 a gr. 0,06, sempre lavorando con 1 gr. di alanina. Il miglior rendimento in carbonato dell'ammina (gr. 0,80), l'ottenni introducendo il tubo nella stufa a 140°, poi riscaldando lentamente (nello spazio

⁽¹⁾ Limpricht u. Schwanert (Lieb. Ann. 102, 297) ottennero già, colla distillazione secca dell'alanina, la formazione di etilamina: ma non dicono con quale rendimento.

di 1 ora) fino a 260°, e per un'altra ora fra 260° e 267°. In queste condizioni si ebbero soltanto gr. 0,03 di anidride, e gr. 0,03 di alanina rimasero inalterati.

Risultati del tutto analoghi ottenni usando acenaftene in luogo del difenilmetano. Si ha però l'inconveniente che, nel raffreddamento, l'idrocarburo si rapprende in una massa durissima, che poi più difficilmente si riesce ad eliminare coi lavaggi con benzolo.

Tutte le porzioni di ciclo-alanil-alanina ottenute nelle diverse preparazioni, furono riunite e cristallizzate dall'alcool: si ebbe l'anidride pura in aghetti bianchi, che fondevano a 277-278° (non corr.: il Maillard dà come P. F. 282-282°.5 corr).

All'analisi, gr. 0,1850 di sostanza diedero gr. 0,3456 di CO₂ e gr. 0,1186 di H₂O.

	Trovato	Calcolato per C ₆ H ₁₀ O ₂ N ₂
C %	50,94	50,70
H %	7,12	7,04

D'altra parte si riunirono tutte le porzioni di cloridrato di etilamina ottenuto sciogliendo il carbonato in acido cloridrico: dopo purificazione per cristallizzazione dall'acqua, si trasformò nel cloroplatinato, che si presenta in fogliette giallo-aranciate.

gr. 0,1644, calcinati, lasciarono come residuo gr. 0,0640 di Pt.

gr. 0,1706 diedero cc. 8,4 di N, letti su KOH a 19° e 734^{mm}.

	Trovato	Calcolato per (C ₂ H ₅ .NH ₂ .HCl) ² PtCl ⁴
Pt %	38,93	39,03
N %	5,44	5,60

In una prossima Nota riferirò i risultati sperimentali ottenuti colla leucina, colla tirosina e colla cistina.