

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

passività che non si manifestano, o si manifestano in grado minore, nell'alcool metilico.

2) Dal confronto delle tensioni delle amalgame di magnesio con quelle di calcio, e dei due metalli, risulta:

Mg — 1,82 V; Ca — 1,98 ( $\epsilon_{25}$  a  $-80^\circ$  in alcool metilico: Mg Cl<sub>2</sub> 0,35 M; Ca Cl<sub>2</sub> 0,25 M)

Mg Hg<sub>2</sub> — 1,63; Ca Hg<sub>2</sub> — 1,60 " " "

Mg Hg<sub>3</sub> — 1,84; Ca Hg<sub>3</sub> — 1,82 ( $\epsilon$   $25^\circ$  in piridina: Mg I<sub>2</sub> 0,038 M; Ca I<sub>2</sub> 0,0093 M.

Rispetto all'elettrodo, in piridina, Ag | AgNO<sub>3</sub> 0,1 M).

La tensione del composto di magnesio è superiore, per quanto in piccolo grado, a quella del composto del calcio, pure essendo le due soluzioni dei sali di magnesio più concentrate delle due corrispondenti di calcio. Vi sarebbe quindi un'inversione nell'ordine delle tensioni, passando dai due metalli ai loro composti che l'analisi termica ci indica come i più ricchi in mercurio che ci presentano rispettivamente i due metalli. Questo fatto richiama quanto altri autori avevano osservato sulla tensione di alcune amalgame in rapporto alle tensioni dei metalli corrispondenti (<sup>1</sup>).

Da quanto precede si giustificano le ricerche che sto compiendo, sia sul calore di formazione delle amalgame di cui mi sono occupato, sia sulle tensioni dei composti presentati da altre leghe dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi.

Chimica. — *Anidridi e amine da acidi  $\alpha$ -amidati* (<sup>2</sup>). Nota II di F. GRAZIANI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

In una Nota precedente (<sup>3</sup>) ho riferito i risultati ottenuti dallo studio del comportamento di alcuni acidi  $\alpha$ -amidati, riscaldati con glicerina o con idrocarburi: ed ho dimostrato come sia valida la tesi del prof. Balbiano, che cioè per l'anidrifcazione non è necessario l'intervento della glicerina. Espongo qui i dati sperimentali ottenuti colla leucina, colla tirosina e colla cistina, dati che mi hanno permesso di trarre le conclusioni già esposte.

*Leucina.* — La leucina usata per queste ricerche era un prodotto sintetico della Ditta C. A. F. Kahlbaum: ben cristallizzata in fogliette bianche, fondeva a  $287^\circ$ .

Avendo fatto, come il Maillard, il riscaldamento colla glicerina, osservai durante tutta la reazione sviluppo di vapori ammoniacali. Dalla massa glicerica

(<sup>1</sup>) Cohen e Kettenteil, Z. anorg. Ch. 38 (1904), 198; Kettenteil, ibidem. 213.

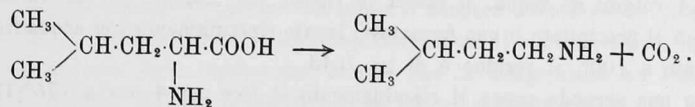
(<sup>2</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico di Torino.

(<sup>3</sup>) Questi Rendiconti, 1915, I, pag. 822.

raffreddata si possono raccogliere degli aghetti colorati in bruniccio, nella quantità di gr. 0,34 (invece di gr. 0,86, quale sarebbe il calcolato per la ciclo-leucil-leucina: si ha cioè un rendimento, in prodotto greggio, di solo il 39% del teorico, assai inferiore quindi a quello ottenuto coll'alanina. Il Maillard non porta alcun dato in proposito). Cristallizzati dall'alcool, si hanno dei begli aghetti bianchi, lucenti, che fondono a 268° (non corr.; il Maillard dà come P. F. 271° corr.).

In una prima prova di riscaldamento con difenilmetano, gr. 1 di leucina e cc. 15 dell'idrocarburo vennero portati alla temperatura di 172° in mezz'ora, e tra 172° e 180° mantenuti per 8 ore: dopo questo tempo il liquido è giallo carico, e contiene ancora circa la metà (gr. 0,44) di leucina inalterata, che si libera dal difenilmetano lavando con benzolo bollente. Avendo però estratto 3 volte questo residuo solido con piccole quantità di alcool perfettamente anidro, per evaporazione del solvente ho avuto un residuo di aghetti bianchi, finissimi, all'aspetto identici a quelli dell'anidride, e fondenti a 262°-263°: la quantità però è minima (gr. 0,01), e nelle prove successive non sono più riuscito ad ottenerne nemmeno tracce: non ho potuto perciò accertare la formazione di ciclo-leucil-leucina.

Durante il riscaldamento, nella parte del tubo esterna alla stufa si è andato formando un deposito bianco cristallino, in gr. 0,52: è solubilissimo nell'acqua, e dà forte effervescenza con acido cloridrico; non è altro che carbonato di isoamilamina: (1)



Avendo in un'altra prova introdotto il tubo nella stufa già portata a 100°, e poi riscaldato per 40 minuti fino a raggiungere i 245°, la rendita in carbonato dell'amina fu di gr. 0,85. In altre prove successive ho sperimentato a temperature meno elevate, per vedere se ciò eventualmente favorisse la formazione dell'anidride: ma il risultato fu negativo, e non ho ottenuto che un minore rendimento in amina: e ciò pel fatto che, prolungandosi assai il tempo di reazione, il carbonato di isoamilamina si decompone, ed essa volatilizza. Così ad es. avendo riscaldato per circa 9 ore senza oltrepassare i 190°, si ottennero gr. 0,70 di carbonato di isoamilamina; questo si ridusse a gr. 0,36 in un'altra prova, in cui avevo mantenuto il tubo per 14 ore a 160°-165°; e infine in un riscaldamento complessivo di 45 ore a 150°-160°, non si ha affatto deposito di carbonato dell'amina, che man mano che si forma si decompone e volatilizza: alla fine della reazione vi sono ancora gr. 0,13 di leucina indecomposta.

(1) Quest'amina fu ottenuta dallo Schwanert (Lieb. Ann. 102, 225) per distillazione secca della leucina: ma l'Autore non dà il rendimento della reazione.

Tutte le porzioni di carbonato di isoamilamina vengono trasformate in cloridrato, e questo purificato per cristallizzazione dall'acqua: si presenta in mammelloncini bianchi, costituiti da minutissimi aghi. Viene poi trasformato nel cloroplatinato, che cristallizza in fogliette giallo-oro.

gr. 0,1700 del cloroplatinato, calcinati, diedero gr. 0,0570 di Pt.  
gr. 0,3060 " " diedero cc. 12,9 di N, letti su KOH a 18° e 732<sup>mm</sup>.

Trovato	Calcolato per $(C_5H_{11}.NH_2.HCl)^2PtCl^4$
Pt% 33,53	33,41
N% 4,67	4,79

*Tirosina.* (1) — La tirosina adoperata proveniva dall'idrolisi dello scudo della tartaruga: il prodotto era ben cristallizzato, e all'analisi s'era dimostrato assai puro.

Per mezzo del riscaldamento colla glicerina mi è stato possibile isolare e identificare un'anidride della tirosina: e l'intervallo di temperatura a ciò più favorevole è quello fra 180° e 185°.

Gr. 1 di tirosina sospesi in cc. 15 di glicerina, furono riscaldati per 8 ore a 170°-180°. Il liquido è assai imbrunito, ma perfettamente limpido: anche mantenuto per 24 ore a 0°, non si separa nulla di solido: si diluisce allora con 3-4 volumi di acqua, si lascia in riposo per 24 ore, poi si raccoglie su filtro il precipitato bruno formatosi: lavato ripetutamente con acqua fredda e seccato a 100°, il residuo è di gr. 0,43.

In una seconda prova il riscaldamento si fece per 4 ore a 175°-185°; il prodotto secco, ottenuto collo stesso trattamento del precedente, è di gr. 0,51.

I prodotti delle due preparazioni (totale gr. 0,94) vengono riuniti ed esauriti per ebollizione con alcool assoluto: rimane indisciolto un residuo polverulento, dell'aspetto dell'anidride cornea della glicocolla, costituito forse da un'anidride complessa della tirosina; ammonta a gr. 0,27 (circa il 29 % del prodotto totale di anidrifcazione); nell'alcool si sono sciolti gr. 0,67 (circa il 71 %), che ripetutamente cristallizzati dall'alcool si presentano in

(1) Prendo occasione di questa pubblicazione del dott. Graziani per comunicare che da tre anni in questo laboratorio si stanno facendo colla sua collaborazione studi d'idrolisi di tessuti animali organizzati, mediante acidi diluiti. Abbiamo intrapreso lo studio dello scudo della tartaruga, della lana e delle scaglie di alcune varietà di pesci. Dalla tartaruga si è avuto notevoli quantità di tirosina, di glicocolla di valina e di altri acidi amidati. Dalla lana il prodotto principale finora isolato è la cistina in quantità notevole (7,2%). Speriamo di potere nel prossimo anno pubblicare nelle Memorie di questa Accademia i risultati dettagliati delle nostre ricerche.

begli aghi bianchi disposti a rosette: sono costituiti da un'anidride della tirosina <sup>(1)</sup>,  $(C_9H_{11}O_3N - H_2O)x$ .

Durante il riscaldamento della tirosina colla glicerina i vapori reagivano costantemente alcalino, ed era distintissimo l'odore ammoniacale e fenicale proprio dell'ossifenil-etilamina: aumentando la temperatura di riscaldamento aumenta la loro formazione. Avendo riscaldato gr. 2 di tirosina con cc. 20 di glicerina per 2 ore a 185°-195°, si svolsero abbondanti vapori di amina: e per distillazione a pressione ridotta (16-18 mm.) a circa 210° del prodotto solido separato, si ottenne nel tubo adduttore un lieve deposito solido dell'amina.

Questa aumentò ancora introducendo il tubo nella stufa a 200°, e mantenendovelo per mezz'ora fino a raggiungere i 230°; il prodotto solido fu di soli gr. 0,35, ma maggiore fu la quantità di ossifenil-etilamina.

Le diverse porzioni di anidride, riunite e ricristallizzate dall'alcool, si presentano in aghetti bianchi disposti a rosette, di lucentezza sericea: il prodotto fonde a 278°-279° (non corr.) senza decomposizione, con leggero imbrunimento che incomincia già verso i 260°.

gr. 0,1858 diedero gr. 0,4506 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0937 di H<sub>2</sub>O.

Trovato	Calcolato per $(C_9H_9O_2N)x$
C% 66,14	66,22
H% 5,60	5,56

Se come mezzo moderatore del calore si adopera difenilmetano invece di glicerina, la reazione va nel senso della formazione di ossifenil-etilamina: ma per ottenere un buon rendimento occorre che la temperatura sia superiore ai 210°. Infatti in una prima prova, in cui si riscaldò per più di 40 ore raggiungendo solo i 210°, si ebbe decomposizione della tirosina con abbondante residuo carbonioso, e non si potè raccogliere che pochissima amina.

In prove successive, riscaldando a temperature più elevate, si è sempre formato nella parte fredda del tubo un piccolo deposito cristallino, solubile in acqua, che sviluppa CO<sub>2</sub> se trattato con acido cloridrico, e che l'analisi dimostrò essere carbonato di ossifenil-etilamina. Ma questa cristallizza in grande quantità, dal difenilmetano, nel raffreddamento: si presenta in fogliette lucenti, di aspetto micaceo, assai soffici. Il miglior rendimento in amina (gr. 0,72, cioè il 96% del teorico, che col poco sublimato come car-

<sup>(1)</sup> Anidridi della tirosina non sono finora note. Soltanto il Löw (Ber. d. d. chem. Gesell. 15, 1483), da un latte conservato per 8 anni, ottenne un deposito solido, in globetti duri, insolubili in acqua bollente e in alcool, e che bolliti con potassa caustica davano tirosina: l'autore suppone si tratti di un'anidride della tirosina. Per l'aspetto e pel comportamento è diverso dal composto da me ottenuto puro: se mai potrà essere lo stesso prodotto che ho constatato formarsi accanto a quello analizzato, e che è precisamente insolubile in alcool e in acqua.

bonato sale al 97 %) l'ottenni introducendo il tubo nella stufa già riscaldata a 245°, e a questa temperatura mantenendolo per 2 ore e 1/2. A temperature più basse la rendita è assai minore: riscaldato per 10 ore a 215°-225° si ebbero solo gr. 0,45 di amina.

L'ossifenil-etilamina non si riesce a purificarla per cristallizzazione dall'alcool: anche dopo 5 operazioni, sempre con ebollizione con carbone animale, era leggermente colorata e fondeva a 158°-159°. Si purifica invece bene per distillazione a pressione ridotta: a 55<sup>mm</sup> bolle a 210°-212°, e il distillato perfettamente incolore si rapprende nel tubo collettore in una massa cristallina bianchissima.

Avendo dovuto di nuovo fonderlo per raccogliarlo, è leggermente imbrunito: è tuttavia abbastanza puro, e fonde senza decomposizione a 161° (1).  
gr. 0,2062 di sostanza, diedero gr. 0,5312 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1474 di H<sub>2</sub>O.  
gr. 0,1848 " " " cc. 16,2 di N, letti su KOH a 17° e 743<sup>mm</sup>.

Trovato	Calcolato
	per HO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . NH <sub>2</sub>
C % 70,25	70,02
H % 7,94	8,08
N % 9,90	10,21

I piccoli errori di analisi sono da attribuirsi alla leggera decomposizione avvenuta nella fusione del composto.

Come ho detto, in tutte le preparazioni si aveva un piccolo sublimato di carbonato dell'amina: si sciolse in acido cloridrico, e si fece il cloroplatinato che cristallizza in fogliette giallo aranciate.  
gr. 0,1536, calcinati, lasciarono un residuo di gr. 0,0443 di Pt.

Trovato	Calcolato
	per (HO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . NH <sub>2</sub> . HCl) <sup>2</sup> Pt Cl <sup>4</sup>
Pt % 28,84	28,53

*Cistina.* — La cistina adoperata, prodotto dell'idrolisi della lana, si presentava in polvere, cristallina bianca, che a 250°-255° imbrunisce senza fondere: all'analisi si mostrava assai pura: il potere rotatorio è di  $[\alpha]_D^{25} = -213^{\circ}, 62$ .

Gr. 0,5 di cistina, sospesi in cc. 10 di glicerina, vengono riscaldati lentamente: a 130° incomincia già la decomposizione con sviluppo di idrogeno solforato: a 165° è intensamente colorato in bruno; mantenuto mezz'ora a 165°-170°, si lascia poi raffreddare.

(1) L'ossifenil-etilamina fu ottenuta da Schmitt u. Nasse (Lieb. Ann. 133, 214), riscaldando la tirosina, in piccolissime quantità (pochi mgr.) a 270°: la base sublimava sulle pareti fredde del tubo in una crosta bianca cristallina: P. F. 161°-163°.

Sulle pareti fredde del tubo si è formato un deposito cristallino non molto abbondante, bianco-giallastro, solubile in parte nell'acqua, con residuo giallo che ho potuto identificare per solfo (è solubile in solfuro di carbonio; brucia con fiamma azzurrognola e formazione di  $\text{SO}_2$ ): la parte sciolta dà con acido cloridrico sviluppo di  $\text{CO}_2$  e formazione di cloruro di ammonio, nella quantità di gr. 0,06.

La parte glicerica, liberata per filtrazione dal residuo carbonioso, fu sottoposta a diversissimi trattamenti: ma ogni tentativo per isolare qualche composto definito è riuscito vano.

In altre prove, variando qualche poco le condizioni di temperatura, si ottennero sempre risultati analoghi.

Adoperando il difenilmetano, occorre una temperatura più elevata (sopra i  $180^\circ$ ) e un maggior tempo di riscaldamento, perchè avvenga la decomposizione: ma in queste condizioni essa è assai completa. Come colla glicerina, nelle parti fredde del tubo si ha sempre deposito di solfo e di carbonato di ammonio (fino a gr. 0,11 da gr. 0,5 di cistina). Inoltre si ha abbondante sviluppo di acido solfidrico: avendo fatto gorgogliare i vapori in una soluzione di acetato di piombo, ho potuto verificare che fino il 42 % dello solfo totale della cistina si elimina sotto forma di  $\text{H}_2\text{S}$ . Dal difenilmetano si è sempre separata una polvere nero-bruna, nella quantità di gr. 0,06-0,07 da gr. 0,5 di cistina, che in parte si scioglie in ammoniacca riprecipitando con acido acetico: è una piccola quantità di cistina inalterata. Il residuo, ripetutamente lavato con ammoniacca, contiene ancora in grande quantità azoto e solfo: ma in alcun modo mi è riuscito di purificarlo, pure essendo in parte solubile in alcool.

Il cloruro d'ammonio, ottenuto per soluzione in acido cloridrico del carbonato sublimato, viene purificato per cristallizzazione dall'acqua: determinato il cloro col metodo di Volhard, gr. 0,1436 di sostanza richiesero cc. 26,5 di soluzione  $\text{N}/_{10}$  di  $\text{AgNO}_3$ .

Trovato  
Cl % 65,39

Calcolato per  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
66,28

L'errore piuttosto rimarchevole è dovuto probabilmente a piccole quantità di un'amina che si trova mescolata al cloruro d'ammonio: il composto ha infatti permanentemente un odore caratteristico, e trattato con potassa caustica dà un lievissimo precipitato: ma per la poca sostanza a disposizione non mi è stato possibile isolarla.