

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1919

Nel caso che abbiamo illustrato, la risonanza si verificava soltanto per la contemporanea presenza di due circostanze accidentali le quali valevano, ciascuna da parte sua, a modificare profondamente le caratteristiche delle due funzioni periodiche che entravano in risonanza. La esistenza (che del resto in pratica non è mai infrequente) di laschi tra le varie parti della linea d'asse influiva sulle oscillazioni torsionali libere del sistema elastico; e la differente distribuzione della potenza sulle varie manovelle per irregolare funzionamento di qualche cilindro (praticamente inevitabile, trattandosi di motore a combustione) introduceva un nuovo termine nell'espressione del momento torcente.

Se si fossero trascurate queste due particolari circostanze, nessuna risonanza si sarebbe rintracciata e nessun provvedimento sicuro si sarebbe perciò potuto indicare per la soluzione del problema.

Chimica. — *Sulla trasformazione dell'asparagina nel dipeptide dell'acido aspartico* ⁽¹⁾. Nota di C. RAVENNA e G. BOSINELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

È stato dimostrato da Pringsheim ⁽³⁾ che, facendo bollire la soluzione acquosa dell'asparagina ordinaria (levogira), essa viene facilmente in parte racemizzata. Per l'esecuzione di una ricerca che verrà pubblicata a suo tempo, abbiamo avuto occasione di preparare una quantità notevole di asparagina destrogira ed approfittammo, a tal fine, dell'osservazione di Pringsheim.

Siamo partiti da kg. 3.400 di asparagina che a porzioni di 300 gr. si facevano bollire rispettivamente con tre litri d'acqua per un tempo variabile da 18 a 24 ore. Le soluzioni venivano poi concentrate a più riprese; e l'asparagina, che si separava per raffreddamento, si esaminava al polarimetro in soluzione cloridrica al 10 per cento. Da principio si separava la sola asparagina originaria che veniva utilizzata per una nuova ebollizione con acqua, e per ulteriore concentrazione cristallizzavano dei miscugli pressochè inattivi perchè contenenti quantità equimolecolari delle due asparagine antipode. Per separare l'asparagina destrogira, non essendosi dimostrato agevole il metodo meccanico, i cristalli venivano disciolti in acqua nella quantità di 2 gr. per 100 cc. e, dopo aggiunta di un poco di solfato di magnesio e di fosfati acidi di potassio e di calcio, si abbandonava a sè la soluzione in recipiente

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna. Questa ricerca, iniziata prima della guerra, è stata condotta a termine soltanto ora in causa del nostro richiamo alle armi.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 26 luglio 1919.

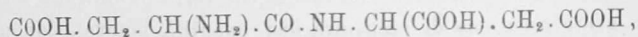
⁽³⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie, LXV, 89 (1910).

aperto, per 15 giorni, alla temperatura del laboratorio. In breve il liquido si ricopre di una patina di muffe che attaccano rapidamente l'asparagina naturale, di modo che per concentrazione della soluzione si separa il composto destrogiro. Abbiamo così ottenuto circa 60 gr. di asparagina destrogira pura.

Le ultime acque madri da cui era stata separata l'asparagina inattiva, per ulteriore concentrazione non forniscono più cristalli, ma soltanto una quantità rilevante di un liquido sciropposo che era stato del resto già osservato anche da Pringsheim.

Lo studio del liquido sciropposo, che contiene dunque i prodotti in cui si trasforma l'asparagina durante l'ebollizione, si presentava interessante: esso venne perciò da noi intrapreso e forma l'oggetto della presente Nota.

Lo sciroppo, trattato con alcool, si trasforma in una massa gommosa, elastica, che difficilmente si può polverizzare. Diluita questa con acqua dà un abbondante precipitato con l'acetato di piombo. Il precipitato, sospeso nell'acqua fornisce, dopo eliminazione del piombo con idrogeno solforato, un liquido che concentrato lascia un denso sciroppo il quale, per trattamento con alcool assoluto o con acetone, si trasforma questa volta in una polvere bianca, soffice, amorfa. La sostanza è solubilissima nell'acqua, e pressochè insolubile in tutti i solventi organici, ha sapore acido; riscaldata non fonde, ma intorno ai 120° si decompone rigonfiandosi. Dà la reazione del biureto. Questi caratteri hanno fatto supporre che il corpo in parola fosse l'acido asparagil-aspartico (dipeptide dell'acido aspartico),



preparato per la prima volta da E. Fischer e E. Koenigs ⁽¹⁾ dall'acido 2.5-dichetopiperazin-3.6-diacetico.

La determinazione del peso molecolare nell'acqua diede numeri oscillanti fra 182 e 206, cioè inferiori ma abbastanza vicini al teorico (248), tenendo conto che il corpo, in soluzione acquosa, è notevolmente dissociato. Inoltre la sostanza si trasforma per idrolisi soltanto in acido aspartico. L'idrolisi venne eseguita bollendo per 12 ore 5 gr. della sostanza con 30 gr. di acido solforico a 25 per cento. Dal liquido, intensamente colorato in bruno e convenientemente diluito, si precipitò l'acido solforico con carbonato di bario e barite, e nel filtrato dal solfato di bario venne eliminato il bario con la quantità esatta di acido solforico. Il liquido, filtrato e concentrato frazionatamente a tre riprese, lasciò ogni volta separare dei cristalli (cioè gr. 3 nella prima frazione, gr. 1 nella seconda ed una piccola quantità nella terza), tutti uguali nella forma. I cristalli delle due prime fra-

⁽¹⁾ Berichte XL, 2, 2048 (1907).

zioni, analizzati, risultarono, come si disse, costituiti da acido aspartico quelli della terza frazione erano in quantità troppo piccola.

Calcolato per $C_4H_7NO_4$		Trovato	
(in 100 parti)		1 ^a frazione	2 ^a frazione
C	36,09	36,25	36,19
H	5,26	5,51	5,41
N	10,52	10,38	10,67

Sebbene tutti i caratteri menzionati avessero dimostrato sicuri indizi che la sostanza in esame fosse realmente l'acido asparagil-aspartico di Fischer, tuttavia le numerose analisi eseguite dopo molteplici tentativi di purificazione non diedero risultati corrispondenti alla formula indicata. Soltanto la percentuale trovata di azoto confermò che il corpo era in relazione con l'acido aspartico e non con l'asparagina. I mezzi di purificazione consistevano nel ridisciogliere la sostanza e riprecipitarla con acetato di piombo oppure nel sostituire l'acetone all'alcool. Trascriviamo alcune delle molte analisi eseguite nelle quali si osserva sempre una percentuale assai superiore, massime nel carbonio.

Calcolato per $C_8H_{12}N_2O_7$		Trovato		
(in 100 parti)		I	II	III
C	38,71	42,05	41,50	42,49
H	4,84	5,67	6,12	5,42
N	11,29	11,97	11,67	—

Abbiamo inoltre cercato di purificare la sostanza precipitandola come sale di rame o di argento. Il sale di rame venne preparato trattando la soluzione acquosa con acetato di rame. L'analisi diede numeri non corrispondenti, ma che si avvicinano alla composizione della formula $C_8H_{10}O_7N_2Cu$ dove un atomo di rame sostituisce due atomi di idrogeno dell'acido asparagil-aspartico.

Calcolato per $C_8H_{10}N_2O_7Cu$		Trovato
(in 100 parti)		
C	31,01	29,79
H	3,25	3,75
N	9,04	8,82
Cu	20,53	19,72

Il sale d'argento si preparò trattando il sale di calcio della sostanza con nitrato d'argento. L'analisi diede numeri che si avvicinano a quelli indicati dalla formula $C_8H_{10}O_7N_2Ag$.

Calcolato (in 100 parti)		Trovato
C	20,79	21,01
H	2,18	2,24
N	6,07	6,61
Ag	46,72	46,14

La formazione di un sale biargentico dell'acido asparagil-aspartico tricarbossilico si può spiegare ammettendo che uno dei carbossili salifici il gruppo aminico.

Falliti dunque tutti i tentativi per purificare l'acido asparagil-aspartico, abbiamo cercato di prepararne un'anidride, nella speranza di poter giungere per questa via a riottenere il dipeptide allo stato di purezza. A questo scopo la sostanza (5 gr.) venne riscaldata in tubo aperto, con bagno d'olio per alcune ore alla temperatura di 210°. Con questo trattamento si trasforma in una massa facilmente friabile (gr. 3,8 dai 5 impiegati), anch'essa amorfa, pressochè insolubile nell'acqua fredda e poco solubile a caldo. La sostanza si scioglie invece facilmente nell'acido cloridrico concentrato anche a freddo, e dalla soluzione riprecipita inalterata per diluizione con acqua. Per questa via è possibile la purificazione. Riscaldata fino a 320°, non fonde e non si decompone. Per l'analisi la sostanza venne disciolta in acido cloridrico concentrato, precipitata per diluizione, separata centrifugando, lavata ripetutamente con acqua e seccata nel vuoto su acido solforico. Infine venne nuovamente scaldata a 210° fino a peso costante.

L'analisi diede i numeri richiesti dalla formula minima $C_4H_3NO_2$ che corrisponde a una molecola di acido aspartico meno due molecole di acqua.

Calcolato per $C_4H_3NO_2$ (io 100 parti)	Trovato
C 49,48	49,15
H 3,09	3,39
N 14,43	14,22

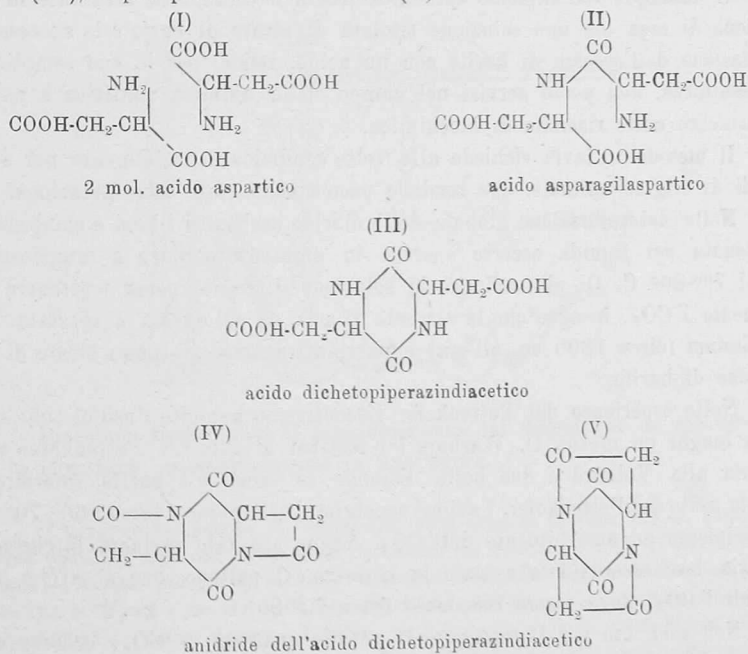
Era però da supporre che l'anidride in parola avesse la formula dimera di quella indicata e cioè che stesse in relazione con l'acido asparagil-aspartico da cui presumibilmente eravamo partiti. Così è in realtà. Lasciando infatti in contatto per 15 ore la detta anidride con un piccolo eccesso di acqua di barite a freddo (gr. 1,5 di anidride e cc. 90 di barite $\frac{1}{3}$ normale) ed eliminando successivamente il bario con la quantità esatta di acido solforico, abbiamo ottenuto un liquido che decolorato con carbone e concentrato nel vuoto, lascia un residuo sciropposo il quale a sua volta, per contatto con l'alcool, fornisce una polvere bianca, solubilissima nell'acqua e che analizzata diede finalmente i numeri esatti, richiesti dalla formula $C_8H_{12}N_2O_7$, cioè dall'acido asparagil-aspartico.

Calcolato per $C_8H_{12}N_2O_7$ (in 100 parti)	Trovato
C 38,71	38,81
H 4,84	5,08
N 11,29	11,23

Questa sostanza si è dimostrata per tutti i suoi caratteri uguale a quella primitivamente estratta dalle acque madri dell'asparagina; rimane perciò

accertata la formazione dell'acido asparagil-aspartico per semplice ebollizione della soluzione acquosa di asparagina.

Da quanto si è detto testè, risulta anche confermata la supposizione fatta più sopra, che all'anidride della composizione $C_4H_3NO_2$ debba assegnarsi la formula dimera. Poichè infatti essa fornisce per trattamento con barite l'acido asparagil-aspartico, $C_8H_{12}N_2O_7$, essa deve considerarsi come un'anidride dell'acido stesso ed avrà per conseguenza la formula empirica $C_8H_6N_2O_4$. Inoltre, ammessa per l'acido asparagil-aspartico la struttura del dipeptide (II), che è dedotta dal suo modo di formazione ⁽¹⁾, la detta anidride è da ritenersi come una ulteriore anidride dell'acido dichetopiperazindiacetico (III) e si potrà ad essa assegnare la struttura indicata dalla formula (IV), o più probabilmente dalla (V).



Dalle esperienze riassunte in questa Nota è dunque risultato che per semplice ebollizione dell'asparagina, e cioè senza intervento di reattivi energetici, si forma il dipeptide dell'acido aspartico di Fischer. Questo risultato appare di notevole interesse anche dal punto di vista del metabolismo vegetale, qualora si consideri la grande diffusione dell'asparagina nelle piante e l'importanza dei polipeptidi la cui formazione è in stretto rapporto con la sintesi delle sostanze proteiche.

(1) E. Fischer e E. Koenigs, luogo citato.