

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXVII.

1920

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1920

Si può osservare ancora, in generale, che l'esistenza di un elevato coefficiente di correlazione tra due dati statistici non è senz'altro sufficiente a concludere che la relazione alla quale esso dà luogo fra i due dati stessi, sia praticamente utilizzabile; ma a tale riguardo è essenziale assicurarsi che l'errore medio da cui è affetta tale relazione non sia dello stesso ordine di grandezza dell'oscillazione media dei dati in questione.

Chimica. — *Sul dipeptide dell'acido aspartico e sulla funzione dell'asparagina nelle piante*⁽¹⁾. Nota di C. RAVENNA e G. BOSINELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le ricerche dell'anno scorso⁽²⁾ ci avevano indicato che per prolungata ebollizione delle soluzioni di asparagina prende origine il dipeptide dell'acido aspartico che peraltro potremmo ottenere allo stato di purezza soltanto trasformandolo previamente in una sua anidride. Appariva interessante il vedere se anche l'acido aspartico avesse un analogo contegno, ed abbiamo perciò iniziato quest'anno nuove esperienze anche per studiare in modo particolareggiato le condizioni di formazione del dipeptide dall'asparagina. A questo scopo vennero sottoposte all'ebollizione delle soluzioni rispettivamente di gr. 10 di asparagina e gr. 10 di acido aspartico in 200 cc.

La soluzione di asparagina, dopo 15-20 ore di ebollizione, dimostrava già la presenza del dipeptide perchè precipitava coll'acetato neutro di piombo. L'ebollizione si protrasse per circa 200 ore, dopo di che 165 cc. del liquido, che dava nel modo più caratteristico la reazione del biuretto, trattati con un piccolo eccesso di acetato neutro di piombo, diedero un precipitato abbondante che venne sospeso in acqua e decomposto con idrogeno solforato. Il filtrato lasciò per evaporazione un residuo sciropposo che, stemperato nell'alcool, si trasformò nella solita polvere bianca, amorfa, solubilissima nell'acqua (circa 2 gr.). Convenientemente purificata per mezzo del carbone animale, la sostanza diede questa volta all'analisi i numeri richiesti dall'acido asparagil-aspartico.

In 100 parti:

Calcolato per $C_8H_{12}N_2O_7$		Trovato
C	38,71	38,78
H	4,84	4,85
N	11,29	11,60

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, XXVIII, 2, pag. 113 a. 1919. Vedasi anche Gazzetta chimica italiana, XLIX, 2, pag. 303, a. 1919.

Il suddetto dipeptide, che l'anno scorso abbiamo potuto ottenere puro, come si disse, soltanto previa la sua trasformazione nell'anidride, è stato dunque in questa esperienza isolato direttamente allo stato di purezza. In tal modo, e dopo gli infruttuosi tentativi di altri autori⁽¹⁾, rimane definitivamente dimostrata, con tutto rigore, la formazione dell'acido asparagil-aspartico per ebollizione dalle soluzioni acquose di asparagina.

Nelle acque madri, da cui era stato separato il dipeptide, si ricercarono gli altri eventuali prodotti di trasformazione dell'asparagina. A tal fine, dopo aver precipitato il piombo con idrogeno solforato, venne innanzi tutto eliminata l'ammoniaca con la barite a freddo, a pressione ridotta in corrente d'aria. Ci siamo accertati che in queste condizioni nè il dipeptide nè la asparagina vengono decomposti dalla barite in modo apprezzabile. Eliminato a sua volta il bario con la quantità esatta di acido solforico, rimase un liquido che, concentrato a piccolo volume, lasciò separare circa 3 grammi di sostanza cristallina. Ricristallizzata frazionatamente si ottenne una prima frazione più abbondante costituita da acido aspartico ed una frazione in quantità minore per cui l'analisi indicò una percentuale di azoto intermedia fra quella dell'acido aspartico e quella dell'asparagina.

In 100 parti:

	Calcolato per		Trovato	
	$C_4H_7NO_4$	$C_4H_8N_2O_3$	1 ^a frazione	2 ^a frazione
C	36,09	—	36,33	—
H	5,26	—	5,08	—
N	10,52	21,21	10,70	15,02

Il liquido, da cui erano stati separati i precedenti cristalli, fornì per concentrazione uno sciroppo da cui si ottenne, per trattamento con alcool, ancora circa gr. 1 di dipeptide.

Complessivamente abbiamo dunque ritrovato, nei 165 cc. di liquido esaminato (corrispondenti a gr. 7,25 di asparagina anidra), gr. 3 di dipeptide e gr. 3 di sostanza cristallina costituita per la massima parte da acido aspartico ed in quantità minore da asparagina rimasta inalterata. Tenendo conto delle inevitabili perdite, si può concludere che la asparagina era stata quasi completamente trasformata per metà nel dipeptide e l'altra metà in acido aspartico parzialmente salificati dall'ammoniaca proveniente dalla saponificazione dell'amide.

Per vedere se anche l'acido aspartico, per ebollizione delle sue soluzioni acquose avesse, come l'asparagina, dato origine al dipeptide, abbiamo fatto bollire, come si disse, per uguale tempo 200 cc. di una soluzione di acido aspartico al 5 per cento. La soluzione non diede peraltro se non un lieve in-

(¹) Emil Erlenmeyer *Biochemische Zeitschrift*, LII, 451, an. 1913; Felix Ehrlich e Fritz Lange, *ibidem*, LIV, 256, an. 1913.

nalbamento con l'acetato neutro di piombo, ed anche la reazione del biureto risultò negativa. Ciò indicava che il dipeptide non si era formato e lo abbiamo potuto confermare perchè dal liquido si riottenne, per concentrazione, pressochè la quantità introdotta di acido aspartico ed una traccia di sostanza sciropposa che, per la piccola quantità, non potè essere esaminata.

Si poteva tuttavia pensare che, nella sintesi del dipeptide, l'amide avesse una funzione indiretta, in quanto cioè determinasse, in un primo tempo, la formazione dell'aspartato ammonico. Abbiamo perciò sottoposto all'ebollizione, per una durata eguale a quella delle precedenti esperienze, due soluzioni contenenti ciascuna, in 200 cc., gr. 10 di acido aspartico con la quantità di ammoniaca calcolata rispettivamente per l'aspartato acido e l'aspartato neutro. Le soluzioni, di cui quella coll'aspartato neutro aveva perduto durante l'ebollizione la metà dell'ammoniaca, decolorate col nero animale, diedero con l'acetato neutro di piombo uno scarso precipitato, nel quale non si rinvenne il dipeptide; così pure le acque madri, dopo la eliminazione del piombo con idrogeno solforato e dell'ammoniaca come precedentemente con la barite a freddo, non fornirono per concentrazione se non acido aspartico, presso a poco nella quantità che era stata introdotta.

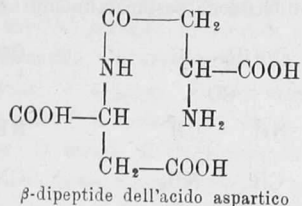
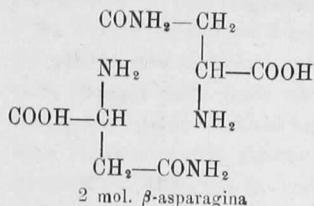
Da queste esperienze è risultato dunque che, mentre l'asparagina si trasforma, per ebollizione delle sue soluzioni acquose, in larga misura nel dipeptide dell'acido aspartico, una simile reazione non è data nè dall'acido aspartico libero nè dai suoi sali ammoniaci. Tale fatto, assai notevole, ci sembra debba condurre a considerare con nuovi argomenti il significato dell'asparagina, ed eventualmente delle amidi in genere, nelle piante. Questi corpi avrebbero, a nostro avviso, la funzione fondamentale di rendere possibile la sintesi dei polipeptidi e quindi delle sostanze proteiche che, come le nostre esperienze sull'acido aspartico hanno indicato, non potrebbero forse formarsi direttamente dai semplici amino-acidi. Mentre nella sintesi artificiale dei polipeptidi è richiesto di regola l'intervento di reattivi energici, le piante, per mezzo delle amidi, provvederebbero alla condensazione iminica degli amino-acidi mediante la semplice eliminazione di ammoniaca. Con questo modo di vedere si accorda la comunicazione fatta da uno di noi in una Nota preliminare ⁽¹⁾, che cioè, con ogni probabilità, dall'asparagina, per azione degli enzimi vegetali, si forma anche a freddo un peptide dell'acido aspartico. Queste esperienze illustrano perciò in modo assai soddisfacente le vedute, secondo le quali l'asparagina delle piante è da considerarsi come un termine di rigenerazione delle sostanze proteiche.

Poichè, come s'è visto, il dipeptide non si forma dall'acido aspartico nè dall'aspartato ammonico, ma soltanto dall'asparagina alla quale è stata assegnata dal Piutti ⁽²⁾ la struttura della β -asparagina, la sintesi, che inte-

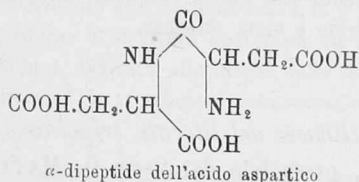
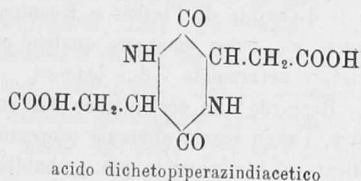
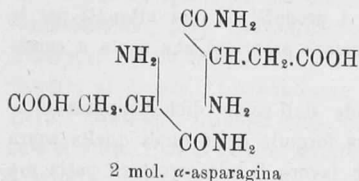
⁽¹⁾ C. Ravenna, questi Rendiconti, XXIX, 1, pag. 55 (1920).

⁽²⁾ Gazzetta chimica italiana, XVIII, 457 (1888).

ressa il gruppo amidico da una parte ed il carbossilico dall'altra, dovrà avvenire secondo lo schema:



Questo modo di formazione porta alla conseguenza che il nostro dipeptide non sia identico, come tutti i suoi caratteri farebbero ritenere, ma l'isomero chimico di quello di Fischer e Koenigs. Quest'ultimo, che dagli autori fu ottenuto dall'acido 2.5-dichetopiperazin-3.6-diacetico⁽¹⁾, starebbe invece in relazione con l' α -asparagina:

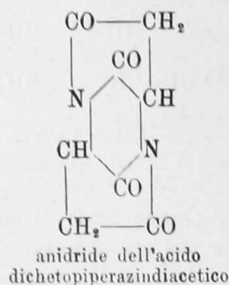
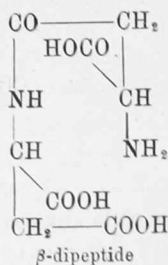
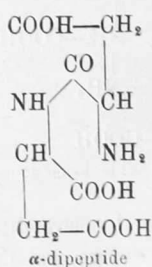


Nelle Note precedenti⁽²⁾ abbiamo detto che per riscaldamento del nostro dipeptide a 210° esso si trasforma in un corpo riconosciuto identico all'antica imide fumarica ed al quale assegnammo la costituzione di un'anidride dell'acido dichetopiperazindiacetico. Se per le considerazioni più sopra svolte si può ritenere che l'acido asparagil-aspartico, che si forma direttamente dall'asparagina debba avere, come si è visto, la struttura del β -dipeptide, non è invece possibile per ora affermare quale dei due sia stato da noi ottenuto l'anno scorso per via indiretta, cioè trattando la menzionata anidride con l'acqua di barite; poichè, come facilmente si osserva confron-

(¹) Berichte, XL, 2, pag. 2048 (1907).

(²) Questi Rendiconti, XXVIII, 2, pag. 113 e 137 (1919); vedasi anche Gazzetta chimica italiana, XLIX, 2, pag. 303 (1919).

tando le relative formule di struttura, a seconda del modo di apertura degli anelli essa può dare sia l'uno sia l'altro dipeptide che, a quanto sembra, non differiscono sostanzialmente nei caratteri.



La questione, avendo a che fare con sostanze amorfe, non sarà facile a risolversi, ma non è da escludere che da un confronto più approfondito fra il dipeptide di Fischer e Koenigs ed i prodotti da noi ottenuti per le diverse vie, possa emergere qualche particolare proprietà che serva a caratterizzare nettamente i due isomeri.

Riguardo alla costituzione dell'anidride dell'acido dichetopiperazindiacetico, l'anno scorso abbiamo proposto due formule, delle quali quella sopra indicata ci sembrava la più probabile. In favore di tale struttura parla ora anche il fatto che soltanto essa sta in relazione col β -dipeptide dell'acido aspartico da cui l'anidride è stata ottenuta.

Botanica. *Corallinacee del litorale tripolitano* (1). Nota I della dott.^{ssa} R. RAINERI, presentata dal Socio O. MATTIROLO.

L'argomento di questo lavoro, consigliatomi dal chiar.^{mo} prof. O. Mattirolo, consiste nell'esame di alcune alghe calcari della famiglia delle corallinacee, raccolte dal chiar. professore C. F. Parona sulle coste libiche durante la spedizione scientifica, da lui presieduta, negli anni 1912-1913.

Le corallinacee infatti costituiscono la panchina del litorale di Tripoli, così descritta dal prof. Parona (2): « È la panchina in via di rapido sviluppo, panchina vivente risultante da tortuose conchiglie cilindriche di vermetidi, di cespugliosi e bitorzoluti *Litotammi*, di croste di *Litofilli*, cui si associano gli altri variopinti organismi vegetali ed animali propri di questa zona anfibia tra costa e mare... ».

(1) Lavoro eseguito nel R. orto botanico di Torino.

(2) Parona, *Impressioni di Tripolitania: note geomorfologiche sulla Gefara*, 1915, pag. 10.