

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



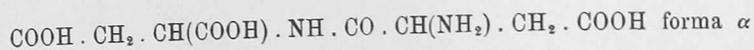
ROMA

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

1921

Chimica. — *Sulla costituzione dei dipeptidi dell'acido aspartico* (1). Nota di C. RAVENNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

La teoria fa prevedere due dipeptidi dell'acido aspartico isomeri chimici a seconda che nella condensazione una delle molecole di acido aspartico sia impegnata per il carbossile che si trova in posizione  $\alpha$  rispetto al gruppo  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  o per quello in posizione  $\beta$ :



Il composto  $\alpha$  è stato ottenuto da Fischer e Koenigs (3) e la costituzione è dedotta dal suo modo di formazione dall'acido dichetopiperazindiacetico.

Gli studi precedenti miei con G. Bosinelli (4) avevano dimostrato che per ebollizione della soluzione di asparagina ordinaria si origina una sostanza di composizione e caratteri identici a quelli descritti da Fischer e Koenigs per il loro dipeptide. Ma poichè in uno studio successivo (5) abbiamo stabilito che tale sostanza, pure producendosi in larga misura dall'asparagina, non si forma nè dalle soluzioni di acido aspartico nè da quelle di aspartato ammonico, deducemmo che la condensazione iminica doveva avvenire non per mezzo del carbossile libero di una delle molecole di asparagina, ma per mezzo di quello che si trova allo stato di amide e che essendo esso in posizione  $\beta$  rispetto al gruppo  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ , al dipeptide da noi ottenuto si dovesse assegnare la struttura  $\beta$  e che fosse perciò da considerarsi non identico, ma l'isomero chimico di quello di Fischer e Koenigs.

Per avere la prova sperimentale di tale deduzione teoretica ho preparato il dipeptide di Fischer e Koenigs nella presunzione che da un confronto

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola superiore di agricoltura a Portici.

(2) Presentata nella seduta del 6 novembre 1921.

(3) Berichte, XL, 2, 2048 (1907).

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

(5) Questi Rendiconti, XXIX, 1, 1 (1920); Gazzetta chimica italiana, L, 1, 281 (1920).

più approfondito di esso col nostro, potesse emergere qualche proprietà atta a differenziare i due isomeri. Per la preparazione, seguendo le indicazioni degli autori, l'asparagina venne trasformata nell'etere dimetilico dell'acido aspartico; questo fu condensato ad etere dimetilico dell'acido dichetopiperazindiacetico che saponificato diede l'acido corrispondente. Per trattamento dell'acido con barite si ottiene il dipeptide.

Esso si presenta come una polvere bianca, soffice, amorfa, di sapore acido. È solubilissimo nell'acqua; la soluzione concentrata è sciropposa e, dallo sciroppo, rimescolato con alcool, si separa in breve il dipeptide polverulento. A 120° si decompone rigonfiandosi senza fondere. Queste proprietà sono quelle già descritte da Fischer e Koenigs, da me ora riconfermate, ma peraltro identiche a quelle del nostro presunto  $\beta$ -dipeptide.

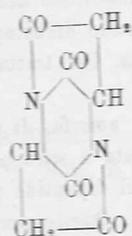
Ho cercato perciò di mettere in evidenza qualche altro carattere dell'acido asparagil-aspartico di Fischer e Koenigs. Se lo si riscalda per 5-6 ore in tubo da saggio aperto, alla temperatura di 210°, esso si trasforma in una sostanza che per tutte le sue proprietà è stata riconosciuta identica al corpo della composizione  $C_8H_6N_2O_4$  (l'antica imide fumarica) al quale già assegnammo la costituzione di un'anidride dell'acido dichetopiperazindiacetico (vedasi oltre) e che avevamo ottenuto, a suo tempo, anche dal nostro dipeptide. Neppure nel contegno col riscaldamento potei quindi osservare alcuna differenza fra i due dipeptidi.

Caratteri differenziali evidenti li ebbi invece confrontando il contegno dei due dipeptidi da un lato coll'acetato di piombo neutro e dall'altro col solfato di rame e potassa caustica. Coll'acetato di piombo il nostro dipeptide produce un precipitato voluminoso solubile, ma difficilmente, in eccesso di reattivo; quello di Fischer e Koenigs precipita del pari abbondantemente coll'acetato di piombo, ma il precipitato è assai facilmente solubile nell'eccesso. Col solfato di rame e potassa caustica il nostro dipeptide dà, come è noto, nel modo più caratteristico la reazione del biureto; quello di Fischer e Koenigs produce invece soltanto una colorazione nettamente azzurra.

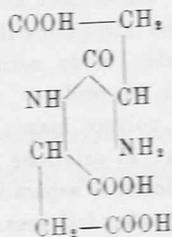
Dopo avere in tal modo stabilito che il dipeptide di Ravenna e Bosinelli non è identico, ma è l'isomero chimico di quello di Fischer e Koenigs, per esaurire il programma che mi ero proposto rimaneva da accertare quali dei due dipeptidi prenda origine dall'anidride dall'acido dichetopiperazindiacetico.

È stato detto a suo tempo che una tale anidride si forma per riscaldamento sia del malato acido di ammonio che del  $\beta$ -dipeptide dell'acido aspartico ed anche, come si è visto più sopra, dall' $\alpha$ -dipeptide di Fischer e Koenigs. Ad essa fu assegnata la costituzione sottoindicata da Ravenna e Bosinelli i quali dimostrarono inoltre che per trattamento a freddo con acqua di barite questo corpo si trasforma nell'acido asparagil-aspartico. Poichè, confrontando le relative formule di struttura si osserva che a seconda del

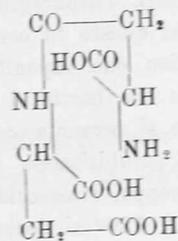
modo di apertura degli anelli può formarsi tanto l'uno quanto l'altro dipeptide.



Anidride dell'acido dichetopiperazindiacetico



$\alpha$ -dipeptide dell'acido aspartico



$\beta$ -dipeptide dell'acido aspartico

e non essendovi d'altra parte ragioni per affermare *a priori* quale dei due possa prendere origine, ho preparato nuovamente, per risolvere la questione, la detta anidride partendo sia dal malato acido di ammonio sia dai due dipeptidi isomeri e sempre seguendo i procedimenti indicati nelle precedenti Note, dalle anidridi delle tre provenienze ho preparato, per trattamento colla barite, i rispettivi dipeptidi.

Per riconoscerne la costituzione, le soluzioni di essi furono trattate da un lato coll'acetato di piombo neutro e dall'altro con solfato di rame e potassa caustica. In tutti e tre i casi si ottenne coll'acetato di piombo un precipitato difficilmente solubile in eccesso di reattivo ed il solfato di rame colla soluzione alcalina manifestò positiva la reazione del biureto. Ciò sta ad indicare che il dipeptide che si origina dall'anidride dell'acido dichetopiperazindiacetico è l'isomero  $\beta$  e conferma inoltre che l'anidride è sempre la stessa sia che provenga dal malato ammonico, sia dall'uno o dall'altro dei dipeptidi.

Poichè si poteva peraltro pensare che dall'anidride dell'acido dichetopiperazindiacetico si fosse formato, col  $\beta$  dipeptide, anche l'isomero  $\alpha$  in modo da aversi un equilibrio delle due forme, ho ricercato se l' $\alpha$ -dipeptide fosse stato presente. A tal fine, una parte del dipeptide ottenuto dall'anidride venne trattata con acetato neutro di piombo in piccolo eccesso; dal liquido filtrato che avrebbe dovuto contenere l' $\alpha$ -dipeptide, venne eliminato il piombo con idrogeno solforato ed il nuovo filtrato fu evaporato nel vuoto. Rimase un piccolo residuo sciropposo sul quale si eseguì la reazione del biureto. Essa risultò positiva. Sembra perciò che dalla detta anidride si origini esclusivamente il  $\beta$ -dipeptide.

Le esperienze descritte in questa Nota, hanno dunque dimostrato, in armonia colla supposizione esposta nella Nota precedente, che il dipeptide dell'acido aspartico da noi ottenuto per ebollizione delle soluzioni acquose dell'asparagina ordinaria ( $\beta$ -asparagina), non è identico, ma è l'isomero chi-

mico del dipeptide di Fischer e Koenigs, ed inoltre che anche al dipeptide da noi ottenuto per via indiretta dall'anidride dell'acido dichetopiperazindiacetico è da assegnarsi la struttura del  $\beta$ -dipeptide. L' $\alpha$ -dipeptide con ogni probabilità potrà peraltro ottenersi anch'esso per sintesi diretta dall' $\alpha$ -asparagina per ebollizione della sua soluzione acquosa. La questione potrà quindi formare oggetto di ulteriori studi. Mi riservo inoltre di continuare le ricerche sulla sintesi dei polipeptidi per mezzo delle amidi degli aminoacidi; argomento che interessa il problema della funzione di questi corpi nei vegetali.

Ringrazio infine il dott. Ulderico Azzurrini per l'efficace aiuto che mi prestò nell'esecuzione di queste esperienze.

### Geomorfologia. — *Lo svolgimento della morfologia costiera.*

Nota di GAETANO ROVERETO, presentata dal Socio ARTURO ISSEL <sup>(1)</sup>.

A un risultato non meno imperfetto si giunge quando col concetto di un'azione ciclica si vogliono spiegare le forme delle coste <sup>(2)</sup>.

Raoul Blanchard, ad esempio, studiando le coste della Provenza <sup>(3)</sup>, chiama *senili* quelle della Camarga, *mature* le proprie alla penisola di Martigues, *tendenti alla maturità* le altre da Tolone alle Hyères, *giovani* le distese da Marseilleveyre a Cassis. Eppure son tutti tratti di costa battuti dalla stessa onda e da egual tempo; onde è certo, che con simili distinzioni si prescinde talmente dal modo di svolgimento fisico e geologico del fenomeno, che il sistema sorpassa il fatto, ed è erroneo.

A parte la questione, che abolita la *nozione tempo* nella esplicazione del fenomeno, si distinguono i diversi stadi su prevenzioni affatto convenzionali, bisogna anche dire, come con tal metodo venga abolita ogni esamina di quanto influiscano sulla forma della costa tutti i diversi e numerosi fattori concomitanti e isolati, preparatori e determinatori della linea costiera, in comparazione dei quali l'azione dell'onda, da cui deriverebbero le condizioni caratterizzanti i varî stadi come forme, e non come svolgimenti, è di una importanza molto secondaria.

Così, il Davis, con quei suoi suggestivi diagrammi in cui una costa gradualmente si modifica per la continuata azione dell'onda <sup>(4)</sup>, non considera che le forme derivanti da questo solo agente, non sono precisabili con sicurezza, poichè la composizione litologica, l'assetto stratigrafico, la posizione geografica, lo stato morfologico, hanno su quel tratto di costa influenze più chiare e meglio determinanti, o molto più attive, di quelle delle onde.

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia il 18 ottobre 1921.

<sup>(2)</sup> Rend. Accad. Lincei, vol. XXIX, fasc. 3<sup>o</sup>-4<sup>o</sup>, 1920.

<sup>(3)</sup> Blanchard R., *Les côtes de Provence*. La Géogr., vol. XXIV, 1911.

<sup>(4)</sup> Davis W. M., *Practical exercises in physical geography*. Boston, 1908.