ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

E poichè il p. m. del composto $C_{14}H_{18}O(C_9H_8O + C_5H_{10})$ è 202, non mi sembra dubbio che si tratti realmente del prodotto di addizione della aldeide cinnamica con l'amilene.

Ho creduto non inutile determinare il peso molecolare del prodotto prima della distillazione, dopo essermi assicurato colle reazioni del bisolfito e, della fenilidrazina che esso non conteneva aldeide cinnamica libera. I risultati ottenuti conducono ad un peso molecolare un poco superiore, ciò che fa credere che nel prodotto grezzo possa essere contenuto un polimero dell'aldeide cinnamica.

Questo prodotto ossidato con la soluzione di permanganato fornisce acido benzoico, che ho identificato al punto di fusione e facendone l'analisi. In soluzione acetica addiziona il bromo, dando un precipitato bruno, che contiene il 42,7 % di bromo, ciò che non lascia dubbio che sia un bibromuro del composto di aldeide cinnamica con amilene, pel quale si calcola 44,2. Resta perciò provato che il doppio legame dell'aldeide cinnamica si trova ancora nel suo prodotto di addizione con l'amilene.

Ho anche tentato di ridurre il composto con acido iodidrico seguendo il processo di Claus [1] nella speranza di ottenere un idrocarburo a 14 ot. di carbonio, ma per la piccola quantità di sostanza disponibile non ho avuto risultati decisivi. Similmente ho trattato una piccola porzione della sostanza con anidride fosforica, secondo la indicazione di M. Bakunin [2], ottenendo una sostanza cristallina fusibile a 125°, che per la piccola quantità non mi è riuscito d'identificare.

Chimica fisiologica. — *Sulla natura della reazione tra la carbofosfide ed il siero di sangue* [3]. Nota del prof. GEROLAMO CUNEO, presentata dal Socio P. ALBERTONI [4].

In una precedente pubblicazione [5] ho descritto una fosfoalbumina che ho ottenuta dall'azione della carbofosfide sul siero di sangue e che presenta proprietà completamente differenti da quelle che sono proprie degli albuminoidi del siero: essa cioè ha carattere nettamente acido, ha introdotto il fosforo nella sua molecola, ha proprietà pirogene ed antisettiche, non è digerita dal succo gastrico.

(1) Journ. prak. Chemie, t. 45, pag. 380.

(2) Gazz. chim., 1900, pag. 340.

(3) Lavoro eseguito nel Laboratorio di farmacologia sperimentale della R. Università di Genova, diretto dal prof. Benedicenti.

(4) Pervenuta all'Accademia il 13 giugno 1923.

(5) *Della carbofosfide e della sua azione sul siero di sangue.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, fasc. 7 e 8, sem. 2°, pag. 230, 1923.

Tutte queste proprietà corrispondono a quelle che sono caratteristiche delle sostanze nucleiniche, ma, prima di affermare che la siero albumina ha subìta una così profonda trasformazione nella sua intima struttura molecolare, parmi necessario che si debba dimostrare che la fosfoalbumina contiene il fosforo in combinazione organica e che dà, fra i prodotti della sua scissione idrolitica, le basi allossuriche o nucleiniche, come pure parmi necessario tentare di interpretare e di spiegare il suo modo di formazione.

Benchè la reazione tra la carbofosfide ed il siero sia molto lenta tuttavia è certo che la sostanza prende parte alla reazione in quantità rilevante. Infatti, tenuta per 42 ore nel termostato a 38°-40° con acqua distillata, perde appena il 2,94 % del proprio peso, mentre, nelle stesse condizioni ma con siero di sangue, la sua perdita di peso arriva al 35,77 %. Che nella fosfoalbumina così ottenuta il fosforo vi si trovi effettivamente legato in combinazione organica, si può già dedurre dal fatto che, quando essa è stata purificata precipitandola ripetutamente con acido acetico dalle soluzioni alcaline, il liquido filtrato, acido, non dà alcuna reazione di fosforo, mentre questa reazione, invece, si ottiene marcatissima con l'albuminoide rimasto sul filtro e disaggregato con carbonato sodico e nitro.

Per accertare meglio questo fatto, ho purificata la stessa fosfoalbumina col dializzatore di Kühne, assoggettandola per 72 ore, ad un rinnovamento continuo di acqua. In questo modo l'albuminoide fu liberato da qualunque traccia di fosforo in combinazione inorganica, perchè una parte del contenuto del dializzatore, filtrato e limpido, evaporato a secco, ripreso con acido nitrico e trattato con molibdato ammonico, non dà tracce di reazione di fosforo, invece l'albuminoide rimasto sul filtro, decomposto con carbonato sodico e nitro e, trattato come sopra, ha dato un rilevante precipitato di fosfomolibdato ammonico.

La stessa fosfoalbumina, dializzata come sopra, e priva quindi di fosfati, fu sciolta nella miscela magnesiaca: il liquido, rimasto limpido anche dopo un po' di tempo, portato all'ebollizione, dà un intorbidamento che va man mano aumentando sino a produrre un abbondante precipitato. Questo precipitato fu lasciato sul filtro, lavato sino a reazione neutra, disciolto in acido nitrico e trattato con molibdato ammonico. Tosto si formò un abbondante precipitato di fosfomolibdato ammonico, dovuto al fosfato ammonico magnesiaco precipitato con la miscela magnesiaca per la decomposizione della fosfoalbumina.

Gli stessi fatti succedono per ebollizione con acqua e con gli acidi. La fosfoalbumina cioè completamente lavata e priva di fosfati, se si fa bollire per parecchio tempo con acido cloridrico diluito e il liquido limpido si alcalinizza con ammoniaca e si tratta con la miscela magnesiaca, dà un precipitato che si constatò essere costituito da fosfato ammonico-magnesiaco.

Questi risultati dimostrano che il fosforo è contenuto in questa fosfoalbumina in combinazione organica o allo stato di massima ossidazione o allo stato di acido metafosforico, giacchè quest'ultimo, sia allo stato libero come salificato si trasforma, come è noto, in acido fosforico per ebollizione della soluzione acquosa.

Una delle proprietà caratteristiche delle vere nucleine, provenienti cioè dai nuclei cellulari, è quella di dare come prodotti del loro sdoppiamento, le basi allossuriche o nucleiniche per ebollizione con acqua o con acidi minerali diluiti. Ho fatto un doppio trattamento: ho cioè paragonato il modo di comportarsi della fosfoalbumina con quello dell'albumina secca di sangue (Schuchardt) in presenza di una soluzione di acido solforico al 30 %. La fosfoalbumina vi si scioglie completamente producendo, appena raggiunge l'ebollizione, un grande sviluppo di bollicine gassose con abbondante schiuma. Invece l'albumina secca di siero di sangue (che fu prima ben polverizzata e lasciata a digerire per parecchie ore con acqua), sottoposta all'identico trattamento, non sviluppa nè bollicine gassose nè schiuma e si scioglie soltanto in parte, lasciando indisciolta una poltiglia gelatinosa (emiproteina di Schutzemberger). Questa albumina indisciolta venne lasciata sul filtro ed il liquido filtrato, come pure la soluzione solforica con cui fu fatta bollire la fosfoalbumina, vennero trattati con un eccesso di acqua di barite, e dal filtrato ne venne allontanata la quantità eccedente, con una corrente di anidride carbonica. La soluzione filtrata, limpida, proveniente dall'albumina secca di Schuchardt, dà col tannino un abbondante precipitato bianco, una colorazione fortemente bleu con acetato di rame e nessun precipitato con cloruro di zinco. Invece la soluzione proveniente dalla fosfoalbumina non dà alcun precipitato con tannino, dà una colorazione violacea con acetato di rame e un precipitato fioccoso con cloruro di zinco. Inoltre la prima lascia, per evaporazione, un residuo quasi ceroso che non si scioglie completamente in acido nitrico nemmeno a caldo, mentre la seconda lascia un residuo vetroso, friabile, che anche a freddo, si scioglie completamente in acido nitrico.

Queste differenze che si riscontrano nel comportamento dei prodotti di scissione, dimostrano che i due albuminoidi, quantunque abbiano una identica provenienza, non presentano più le stesse proprietà e la stessa natura. Un'altra porzione di fosfoalbumina fu fatta nuovamente bollire con acido solforico al 30 % per fare la ricerca delle basi xantiniche nei prodotti di scissione idrolitica. Una parte della soluzione così ottenuta, trattata con acido fosfotungstico, dà un abbondante precipitato, il quale è solubile in acqua e, per aggiunta di acido picrico, forma un picrato cristallino giallo, molto solubile in alcool e che a 252° si fa bruno senza fondere. La soluzione solforica rimasta, fu trattata con acqua di barite in leggero eccesso. Restò sul filtro, insieme al solfato baritico, una sostanza più scura, la quale fu separata dal solfato baritico, mediante un trattamento della miscela con

acido cloridrico diluito. Il filtrato, portato a secco e ripreso con acqua leggermente ammoniacale, dà le seguenti reazioni:

con nitrato d'argento ammoniacale, subito un intorbidamento e, poco dopo, un precipitato bianco;

con acido fosfotungstico, in soluzione leggermente acida, un precipitato bianco;

con cloruro mercurico, in soluzione leggermente acida, un precipitato bianco;

con acido picrico, in soluzione neutra, un bel precipitato cristallino, costituito da prismi e da larghe lamine esagonali;

non dà la reazione di Weidel.

Di queste reazioni la prima, ossia quella del nitrato di argento ammoniacale, è caratteristica per tutte le basi nucleiniche e costituisce uno dei migliori metodi per isolarle. Le altre reazioni sono comuni con quelle di alcune basi nucleiniche, per es. la guanina, la ipoxantina e l'adenina, le quali precipitano con cloruro mercurico, con acido picrico e non danno la reazione di Weidel: inoltre i sali di adenina sono anche precipitati dall'acqua di barite e dall'acido fosfotungstico.

Con altre ricerche studierò il precipitato che si ottiene col nitrato d'argento ammoniacale per separare da esso, col procedimento di Hammarsten [1], le varie basi nucleiniche.

Intanto parmi si possa conchiudere che la fosfoalbumina, che ho ottenuto dall'azione della carbofosfide sul siero di sangue, non solo contiene il fosforo in combinazione organica, ma dà eziandio le basi nucleiniche fra i prodotti della sua scissione idrolitica.

In quanto al modo di formazione di questa fosfoalbumina, è probabile che si tratti di un processo di idrolisi e, nello stesso tempo, di ossidazione per mezzo dell'ossigeno dell'aria, in seguito al quale il fosforo della carbofosfide, ossidandosi, entra nella molecola delle sostanze albuminoidi sotto forma di anidride fosforica o meglio di un suo prodotto di idratazione, mentre gli albuminoidi vengono denaturati e assumono proprietà e funzioni acide. Infatti se la carbofosfide si sciogliesse nel siero o si combinasse inalterata cogli albuminoidi, quando si fa il trattamento con potassa si svilupperebbe PH^3 e quando si tratta colla miscela magnesiaca non si potrebbe avere il precipitato di fosfato ammonico magnesiaco. Come si è visto precedentemente la carbofosfide, a contatto del siero, viene consumata in una proporzione di gran lunga superiore che non a contatto dell'acqua. Questo fatto può essere paragonato a quanto dimostrò Schmiedeberg [2] che cioè l'alcool benzilico e l'aldeide salicilica in presenza dell'acqua non vengono

[1] Zeitschr. fur Physiolog. chem., XIX, pag. 23.

[2] Arch. f. exper. Phat. u. Pharm., XIV, pp. 288 e 379.

ossidati in modo sensibile dall'ossigeno atmosferico: invece, a contatto del sangue, l'alcool benzilico dà luogo, ossidandosi, a piccola quantità di acido benzoico mentre se lo stesso alcool e l'aldeide salicilica si fanno passare attraverso i reni o i polmoni asportati da un cane o da un maiale, si forma una quantità notevole di acido benzoico e di acido salicilico.

Leo Liebermann [1] tentò di spiegare la costituzione delle nucleine, ammettendo che queste sostanze risultino da una combinazione di albuminoidi con acido metafosforico e ha creduto di prepararle precipitando con lo stesso acido la soluzione di bianco d'uovo di gallina. Oggi però si ritiene che il fosforo nelle nucleine non si trovi in semplice combinazione salina ma in vera combinazione organica [2], e le ultime ricerche tendono a dimostrare che vi si trovi non come acido metafosforico ma come acido fosforico ordinario [3].

Ho ripetuto la preparazione di Liebermann trattando il siero con acido metafosforico, come pure ho trattato il siero con gli acidi fosforoso e fosforico, ma il comportamento di questi tre acidi del fosforo non ha alcuna rassomiglianza con quello della carbofosfide, la quale dà luogo ad una fosfoalbumina che, in nessun modo, può essere confusa con i precipitati prodotti dai tre acidi sopramenzionati.

Mineralogia. — *Ancora sullo zolfo che accompagna alcune galene sarde* [4]. Nota di EMANUELE QUERCIGH, presentata dal Socio F. ZAMBONINI [5].

Lo zolfo che accompagna la galena di Monteponi fu già descritto dal Busz [6], ma io avendo occasione di esaminare un campione, di questa provenienza, in cui, assieme a cristallini di anglesite esistevano non rari individui di zolfo che bene si prestavano a delle misure (benchè queste, per la deficiente lucentezza delle facce, non sieno tali da poter servire a dedurne le costanti), ho creduto opportuno di esaminarli. Non è infatti raro il caso che, in ricerche di questo genere, la scarsezza del materiale a disposizione renda, contro ogni desiderio dello studioso, incomplete le conclusioni, basta ricordare, anche a proposito del materiale in parola, come, allo stesso Busz [7], sia stato possibile completare le precedenti ricerche di Fletcher [8] sui cri-

(1) Berich, 1888, pag. 598.
(2) Ber., XXVI, pag 2753 e XXVII, pag. 2215.
(3) Centrall Blatt An, 1901, I, pag. 127.
(4) Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Sassari.
(5) Pervenuta all'Accademia il 7 settembre 1923.
(6) K. Busz, Zeitschr. f. Kryst., *15*, 619.
(7) K. Busz, Zeitschr. f. Kryst., *15*, 620.
(8) L. F. Fletcher, Phil. Mag., (5), *9*, 180.