

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

di mezzo fra i chicchi sferici, e i conici. Dato che questi chicchi escano dal nembro muovendosi secondo l'asse, l'emisfero anteriore si coprirà di ghiaccioli cristallizzati.

« La minuta analisi che ho esposta esclude affatto l'ipotesi emessa da N. Heseus, che la grandine si formi per congelazione dall'esterno all'interno (1). L'autore fu tratto in errore da qualche somiglianza che presentano le gocce di antimonio raffreddate rapidamente, con certi chicchi di grandine. Ma, avendo confrontati i disegni della memoria originale (2), ho veduto che si tratta di fortuite analogie. Nella teoria da me abbozzata sulla struttura e sulla forma della grandine, mi sembra di avere dimostrata l'unità della causa nella varietà degli effetti; e di avere così chiarito il fatto importante che in ogni grandinata i chicchi hanno una fisionomia propria ».

**Chimica.** — *Acido glutammico inattivo e derivati. Acido piroglutammico e piroglutammide inattivi* (3). Nota di A. MENOZZI e G. APPIANI, presentata a nome del Socio KOERNER.

#### Acido glutammico inattivo.

« L'acido glutammico inattivo si può ottenere per diverse vie, alcune delle quali sono già note, altre sono state trovate ultimamente da noi.

« Scaldando acido glutammico ordinario con soluzione di idrato di bario, per 5-6 ore ad una temperatura di 160-170°, poi eliminando esattamente il bario con acido solforico, e concentrando opportunamente il liquido, si ottiene acido glutammico inattivo.

« Scaldando piroglutammide inattiva con idrato di bario, molecola per molecola, si ha svolgimento di ammoniacca ed il sale baritico dell'acido glutammico inattivo, dal quale si può avere l'acido libero (4).

« Scaldando piroglutammide inattiva con acido cloridrico si ha cloruro ammonico e cloridrato di acido glutammico. In parte però quest'ultimo si separa nei due cloridrati degli acidi attivi (5).

« Scaldando l'acido piroglutammico inattivo con idrato di bario, molecola per molecola, abbiamo ottenuto il sale baritico dell'acido glutammico inattivo.

« Scaldando acido piroglutammico inattivo con acido cloridrico, abbiamo avuto il cloridrato dell'acido glutammico inattivo.

(1) Journ. de Phys. 1892, p. 403.

(2) Journ. de la Société Physico-Chimique Russe (in russo) 1891, p. 403 e 405 (suite).

(3) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano.

(4) Menozzi e Appiani, Rendiconti Accademia dei Lincei, Vol. VII, 1° sem., 1891.

(5) Menozzi e Appiani, Rendiconti Accademia dei Lincei l. c.

« Ottenuto per una qualunque delle indicate vie l'acido ha sempre i medesimi caratteri. Si separa nelle prime cristallizzazioni sotto forma di sferette bianche opache; ma ricristallizzandolo dall'acqua, fornisce poco alla volta cristalli tetraedrici insieme a sferette, poi soltanto cristalli limpidi tetraedrici. Mentre si verificano questi cambiamenti la solubilità diminuisce fino a portarsi a 61 parti di acqua per 1 parte di sostanza.

« Nelle ricristallizzazioni esso si separa poco a poco nei due acidi attivi di segno contrario, perchè fra i cristalli si possono scegliere alcuni dell'acido glutammico ordinario ed altri dell'acido glutammico levogiro. Se non che, come si è osservato trattando della preparazione dell'acido levogiro, la separazione per tale via riesce assai lunga e laboriosa.

« Salvo l'inattività ottica e la maggiore solubilità nell'acqua, l'acido glutammico inattivo ha tutto il comportamento dell'acido glutammico ordinario, dando derivati corrispondenti.

« Scaldato a 150-160°, cioè alla temperatura a cui l'acido glutammico ordinario fornisce acido piroglutammico levogiro, esso dà acido piroglutammico inattivo.

« Eterificando l'acido glutammico inattivo con alcool e acido cloridrico secco, trattando poscia con ammoniaca alcoolica, filtrando e saturando il liquido con ammoniaca secca, si ottiene deposizione di piroglutammide inattiva.

« Se in una soluzione convenientemente preparata di acido glutammico inattivo, contenente le sostanze volute per lo sviluppo del *penicillium glaucum*, si fa crescere questa muffa, si ottiene, come risulta da quanto è esposto nella Nota precedente (Acc. dei Lincei. Vol. II, 2° sem., 1893, p. 405) acido glutammico levogiro; l'acido glutammico destrogiro che assieme al levogiro forma l'inattivo, è dapprima consumato dalla muffa.

« L'etere monoetilico dell'acido glutammico inattivo, ha il medesimo aspetto di quello dell'acido glutammico ordinario, ma fonde più alto, cioè verso 185°.

Analisi: teorico per $C_7H_{13}NO_4$	C % 48,00;	H % 7,43;	N % 8,00
Trovato	" 47,68;	" 7,50;	" 7,97

#### Piroglutammide inattiva od ammide dell'acido piroglutammico inattivo.

« È la sostanza descritta come glutimmide, ottenuta la prima volta da Habermann, e per la quale adottiamo la denominazione sopra citata dopo conosciuti i rapporti che essa ha coll'acido piroglutammico inattivo.

« Può ottenersi in vari modi, e cioè:

« 1°) Scaldando il sale ammonico dell'acido glutammico a 180-190°, come ha fatto per la prima volta Habermann, nel qual caso essa si ottiene a fianco di acido piroglutammico (1). Habermann è partito dal sale ammonico

(1) Liebig's Annalen 179, 248.

dell'acido glutammico ordinario, ma il sale di uno qualunque dei tre acidi glutammici, fornisce egualmente il prodotto.

« 2°) Scaldando l'etere monoetilico dell'acido glutammico con ammoniaca alcoolica a 140-150° (1). Anche in questo caso l'etere di uno qualunque degli acidi glutammici si comporta egualmente.

« 3°) Eterificando l'acido glutammico inattivo o l'acido piroglutammino inattivo con alcool e acido cloridrico secco, a caldo, trattando il prodotto ottenuto, dopo averlo liberato dall'eccesso di acido cloridrico, con ammoniaca alcoolica, filtrando per separare il cloruro ammonico e saturando il filtrato con ammoniaca; si ha a freddo deposizione di piroglutammide inattiva.

« 4°) Scaldando il sale ammonico di uno qualunque degli acidi piroglutammini a 180-190°.

« 5°) Trattando l'etere piroglutammino inattivo con ammoniaca alcoolica, si ha già a freddo piroglutammide inattiva.

« 6°) Scaldando una delle piroglutammidi attive con ammoniaca alcoolica a 140-150°, oppure per sé a 180-190°.

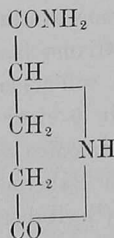
« 7°) Infine unendo, come abbiamo trovato ora, a quantità eguali le due piroglutammidi attive di segno contrario.

« Ottenuta per una qualunque delle vie indicate ha sempre i medesimi caratteri, i principali dei quali sono stati accennati da noi in una precedente comunicazione. Cristallizza anidra, fonde a 214°; è inattiva sulla luce polarizzata. Unita all'acido cloridrico, molecola per molecola, dà il cloridrato, cristallizzato in aghi.

« Scaldata con acido cloridrico, dà il cloridrato dell'acido glutammico inattivo, che si separa in parte nei due cloridrati dei due acidi attivi. Scaldata con idrato baritico, molecola per molecola, svolge 1 molecola di ammoniaca e dà il sale baritico dell'acido glutammico inattivo; scaldata con una quantità minore di idrato, e precisamente con mezza molecola di idrato di bario per ogni molecola di piroglutammide, svolge 1 molecola di NH<sub>3</sub> e fornisce il sale di bario dell'acido piroglutammino inattivo dal quale sale si può avere l'acido libero.

« Scaldata con ammoniaca alcoolica a 180° non si altera.

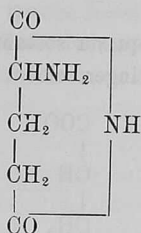
« Questi fatti permettono di stabilire per la sostanza in discorso la seguente formola di struttura:



(1) Liebig's Annalen 179, 248.



escludendo l'altra proposta da Habermann, e cioè :



formola che rappresenta la glutimmide.

#### Acido piroglutammico inattivo.

« Quest'acido, com'è noto, è stato ottenuto da Haitinger (1) scaldando l'acido glutammico ordinario a 180-190°. Di esso sono note le principali proprietà. È acido monobasico, fonde a 182°. Aggiungiamo ora i fatti da noi trovati.

« Il sale d'argento ottenuto col neutralizzare la soluzione dell'acido con ammoniaca e trattando con soluzione di nitrato d'argento, è una massa bianca cristallina.

Analisi: teorico per C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> Ag	Ag %	45,77
Trovato	"	45,80

« Tanto la soluzione acquosa dell'acido, come quelle dei sali, sono inattive sulla luce polarizzata.

« Oltre che per la via indicata si può ottenere con uno qualunque dei seguenti procedimenti.

« Scaldando l'ammide corrispondente con  $\frac{1}{2}$  molecola di barite per ogni molecola di sostanza.

« Scaldando a 180° uno qualunque degli acidi glutammici.

« Scaldando a 180° uno dei due acidi piroglutammici attivi.

« Si ottiene a fianco dell'ammide corrispondente scaldando a 180-190° il sale ammonico di uno dei tre acidi glutammici.

« Infine si ottiene unendo a molecole eguali i due acidi piroglutammici attivi.

« Esso è suscettibile delle seguenti trasformazioni: Scaldato con idrato di bario, molecola per molecola, dà il sale baritico dell'acido glutammico inattivo. Scaldato con acido cloridrico dà il cloridrato dell'acido glutammico inattivo.

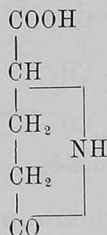
« Con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi dà piroglutammide inattiva.

« Scaldato con acqua in tubi chiusi non si altera anche ad una temperatura di 190°.

(1) Monatshefte für Chemie, III, 228

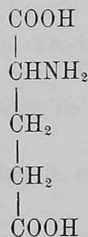
« Eterificando con alcool e acido cloridrico dà gli eteri dell'acido glutammico inattivo.

« Tutti i fatti noti circa questa sostanza parlano in favore della formola di struttura ammessa da Haitinger, cioè



Alcune considerazioni generali  
sulle trasformazioni delle sostanze descritte  
e sulla loro costituzione.

« Tutti i fatti conosciuti finora conducono a stabilire che l'acido glutammico è acido  $\alpha$ -ammino-glutarico, rappresentabile dalla formola

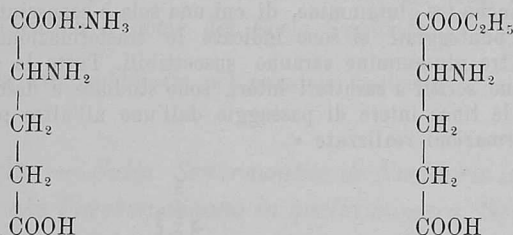


« Nel riscaldamento dell'acido glutammico si elimina una molecola d'acqua. Questa molecola d'acqua si perde coll'idrossile del gruppo carbossilico che è più lontano al gruppo  $\text{NH}_2$  e con un atomo di idrogeno del gruppo medesimo  $\text{NH}_2$ , in modo che la condensazione avviene fra due atomi di carbonio che si trovano nella posizione 1-4. Ciò si è autorizzati ad ammettere per quanto si verifica in casi consimili, ad esempio nella formazione dei lattoni dai  $\gamma$ -ossiacidi, nei quali l'idrossile alcoolico è nella posizione  $\gamma$  rispetto al carbossile, e dal comportamento dell'acido piroglutammico risultante, comportamento che conduce alla formola di struttura soprascritta.

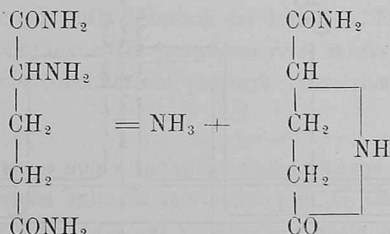
« L'anello che si riscontra nei piroderivati dell'acido glutammico è abbastanza stabile; si apre per riscaldamento con barite, come avviene nei lattoni e per riscaldamento con acido cloridrico; ma non si apre per riscaldamento con acqua soltanto o con acqua e ammoniaca, anche a 180-190°. L'acido piroglutammico e la piroglutammide possono essere scaldati a questa temperatura con acqua senza dare acido glutammico.

« Considerando la facilità con cui si perde una molecola di acqua dal-

l'acido glutammico, e dal sale ammonico dello stesso acido, e tenendo conto delle trasformazioni accennate in queste Note, si arriva a dedurre che il sale monoammonico e l'etere monoetilico, dei quali è più sopra parola, devono avere rispettivamente questa costituzione:



« Quando il prodotto dell'eterificazione dell'acido glutammico con acido cloridrico secco e alcool, prodotto che come si è detto è d'ordinario una miscela dei cloridrati dei due eteri mono e bi, si tratta con ammoniaca alcoolica, si ha deposizione di cloruro ammonico, e poi dopo qualche tempo separazione di piroglutammide. Circa la genesi di questa sostanza si deve ammettere che essa provenga dall'etere bietilico e non dal mono, e che dall'etere bietilico, in seguito a scomposizione del cloridrato con ammoniaca, si formi prima o l'etere piroglutammico o l'ammide completa dell'acido glutammico, la quale poi per perdita di una molecola di ammoniaca dà piroglutammide, come indica quest'equazione



avvenendo anche qui la condensazione fra i due atomi di carbonio che sono nella posizione 1-4. Che sia l'etere bietilico e non il mono la sostanza che in quelle condizioni dà piroglutammide, è dimostrato dal fatto che l'etere bietilico per sé con ammoniaca alcoolica fornisce già a freddo piroglutammide, mentre l'etere monoetilico non la fornisce. Che poi la piroglutammide sia preceduta da un'altra sostanza, e probabilmente dalla triammide, lo deduciamo da questo fatto, che trattando il prodotto dell'eterificazione dell'acido ordinario, miscela di cloridrati degli eteri, con ammoniaca alcoolica e riparando il cloruro ammonico, si ha un liquido che devia a destra come gli eteri ed i cloridrati (nel qual senso, secondo le idee di Guye, dovrebbe deviare anche la triammide), e dopo qualche tempo si ha la separazione della piroglutammide attiva levogira che devia a sinistra anche in soluzione ammoniacale.

« Chiudiamo il nostro lavoro col presentare un diagramma indicante le principali sostanze contemplate in questa e nella precedente Nota. le trasformazioni più importanti ed i rapporti che passano fra le medesime. Le frecce indicano chiaramente i passaggi dall'una all'altra. Oltre le sostanze descritte in queste Note, per completare il quadro, abbiamo indicate, con caratteri punteggiati, anche tre glutammine, di cui una sola è conosciuta finora; come con caratteri punteggiati si sono indicate le trasformazioni più probabili di cui quelle tre glutammine saranno suscettibili. Tutte le sostanze invece i cui nomi sono scritti a caratteri interi, sono studiate e descritte in queste Note, e tutte le linee intere di passaggio dall'uno all'altro prodotto rappresentano trasformazioni realizzate ».

