

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

I° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

Chimica. — *Azione della dimetilammina sugli eteri dietilici degli acidi fumarico e maleico.* Nota del Socio KÖRNER e del prof. A. MENOZZI.

Alcuni anni fa abbiamo comunicato ⁽¹⁾ i risultati di ricerche eseguite col sottoporre gli eteri dietilici degli acidi maleico e fumarico all'azione della metilammina, colle quali arrivammo ad ottenere la dimetilammide dell'acido metil-aspartico, l'etere dietilico del medesimo acido, l'acido metil-aspartico libero e inoltre l'acido metilammino-metilsuccinammico (di metil-asparagina).

In continuazione di questi studi abbiamo trattato gli eteri soprannominati colla dimetilammina per indagare se la reazione da noi trovata per l'ammoniaca e per ammine primarie avvenga in modo analogo anche per basi secondarie. Abbiamo l'onore di comunicare all'Accademia, i risultati avuti coll'impiego della dimetilammina, i quali dimostrano che effettivamente anche questa base si somma agli elementi del fumarato e del maleinato dietilico, eliminandosi la doppia legatura, dando prodotti nuovi di sostituzione dell'acido succinico, dell'acido aspartico e dell'asparagina.

Etere fumarico e dimetilammina.

L'etere fumarico (gr. 15) venne scaldato con soluzione alcoolica di dimetilammina al 30 % (gr. 45), in tubi chiusi per tre giorni alla temperatura di 105° - 110°. Il contenuto dei tubi fu sottoposto alla distillazione a b. m., ed il residuo messo nel vuoto su acido solforico. Dopo alcune settimane comparvero dei cristalli mammellari, duri, mentre il liquido presentò consistenza oleosa. Si aggiunse dell'etere anidro il quale si scioglie nella parte liquida, mentre lascia depositare una piccola quantità di una sostanza sciropposa, che dopo qualche tempo si solidifica. La soluzione eterea a fianco a poco fumarato dietilico, sfuggito alla reazione, contiene dimetilammino-succinato dietilico; il prodotto solido si dimostrò essere una tetra metil-asparagina.

Tetrametilasparagina

Il predetto prodotto solido, dopo essere stato ripetutamente lavato con etere anidro e essiccato nel vuoto, si purificò ricristallizzandolo più volte da alcool assoluto nel quale è molto solubile. Per raffreddamento della soluzione cristallizza in lunghi aghi bianchi, talmente deliquescenti da essere assai difficile raccogliarli perfettamente secchi. Dalla soluzione alcoolica la sostanza precipita in gran parte dietro aggiunta di etere. Il prodotto fonde a 104° circa.

⁽¹⁾ Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, Cl. sc. fisiche ecc., vol. V, 1 sem. fasc. 2°, 1889.

Il prodotto ci diede all'analisi i seguenti risultati:

- I. gr. 0,2642 di sostanza fornirono c. c. 36 di azoto a 25° e sotto 754 mm. di pressione.
- II. gr. 0,289 di sostanza diedero c. c. 37,8 di azoto a 16° e sotto 755,5 mm. di pressione.
- III. gr. 0,2001 di sostanza fornirono gr. 0,3717 di CO₂ e gr. 0,1562 di acqua.

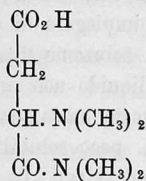
	I.	II.	III.
Azoto . . .	15,07	15,12	—
Carbonio . . .	— . . .	— . . .	50,66
Idrogeno . . .	— . . .	— . . .	8,67

Questi risultati conducono alla formula C₈ H₁₆ N₂ O₃ la quale richiede:

Azoto	14,90
Carbonio	51,06
Idrogeno	8,51 p. c.

Scaldando la sostanza con idrato di bario, svolge dimetilammina e dà il sale di bario dell'acido dimetilaspatico (dimetilammino succinico), e per parziale scomposizione di quest'ultimo fornisce contemporaneamente fumarato baritico.

La costituzione della sostanza è conseguentemente espressa dalla formula:



Dimetilamminosuccinato dietilico.

Per separare questo prodotto dal poco fumarato dietilico, rimasto inalterato, si agita la soluzione in etere a più riprese con leggiero eccesso di acido solforico diluito, avendo cura di mantenere la temperatura sempre vicino a 0°. La soluzione solforica si estrae con etere; indi si soppesatura con potassa acquosa, aggiungendo questa poco per volta per impedire ogni riscaldamento. In tal modo il liquido si intorbida e lascia separare una sostanza oleosa la quale si ottiene pura, estraendo con etere, eliminando questo per distillazione e ponendo il residuo nel vuoto sopra acido solforico.

Il prodotto così risultante si presenta sotto forma di un liquido molto rifrangente di leggerissimo odore, basico e etereo nello stesso tempo; è pochissimo solubile nell'acqua; si scioglie invece con la massima facilità con

gli acidi diluiti, formando con essi dei sali da cui può essere ripristinato allo stato inalterato mediante liscivie diluite, purchè si eviti sempre ogni riscaldamento. L'olio a temperatura ordinaria è un poco più pesante dell'acqua. Facendo uguale ad 1 il peso specifico dell'acqua a 0° quello dell'olio è risultato:

a 0° . . .	1,0418
a 15° . . .	1,0306
a 50° . . .	0,9702

In una determinazione di azoto si ebbero da grammi 0,5430 di sostanza c.c. 32,5 di azoto a 28°, e sotto 756,7 m.m. di pressione, ciò che corrisponde a gr. 0,0355 di azoto, da cui si calcola: azoto per cento 6,54.

Questo contenuto in azoto ed i prodotti di trasformazione dimostrano che la sostanza altro non è che l'etere dietilico dell'acido di metilaspatico (dimetilamminosuccinico) della formula $C_{10}H_{19}NO_4$ per la quale si calcola: azoto per cento 6,45.

Acido dimetilaspatico (dimetilammino-succinico).

L'etere descritto agitato in tubo chiuso colla quantità equivalente di acqua di barite, poco a poco si scioglie e la soluzione deposita cristalli aghi-formi piccolissimi che costituiscono il sale baritico dell'acido corrispondente. Questo si ottiene precipitando il bario colla quantità richiesta di acido solforico diluito. Tuttavia occorre impiegare di questo un leggerissimo eccesso, che in seguito si elimina dalla soluzione filtrata, perchè altrimenti il solfato di bario non si deposita ed il liquido non si può filtrare. La soluzione viene concentrata a temperatura piuttosto bassa, e deposita indi dei grandi cristalli incolori, trasparenti, prismatici, poco solubili nell'acqua fredda, facilmente solubili negli acidi diluiti e negli alcali. La soluzione acquosa ha reazione acida e depona l'acido allo stato anidro. L'acido fonde a 185°.

L'analisi ha dato questi risultati:

- gr. 0,2401 di sostanza diedero c. c. 17,3 di azoto a 10° c. e sotto 756 mm. di pressione;
- gr. 0,2043 di sostanza diedero gr. 0,3341 di anidride carbonica e gr. 0,1284 di acqua.

Da cui si calcola:

	Trovato		Calcolato per $C_{10}H_{19}NO_4$
Azoto	%	8,58	8,69
Carbonio	"	44,60	44,72
Idrogeno	"	6,98	6,83

Il prof. Artini ha voluto fare lo studio cristallografico dell'acido descritto e ci ha comunicato i seguenti dati:

Sistema monoclinico:

$$a : b : c = 1.2141 : 1 : 0.6340$$

$$\beta = 78^{\circ}.19'$$

Forme osservate:

$$\{100\}, \{001\}, \{110\}, \{\bar{2}01\}, \{011\}, \{\bar{2}11\}.$$

$$(100) \cdot (101) = 78^{\circ}.19'$$

$$(100) \cdot (110) = 49^{\circ}.56'$$

$$(001) \cdot (011) = 31^{\circ}.50'$$

Cristalli limpidi, incolori, prismatici allungati secondo [001].

Sfaldatura facile e perfetta secondo $\{\bar{2}01\}$. Piano degli assi ottici $\{010\}$.

I sali di sodio e di potassio, come pure quelli di bario e di calcio, contenenti un atomo di idrogeno sostituito dalla quantità equivalente di metallo, sono straordinariamente solubili nell'acqua e soltanto quando la soluzione ha acquistato la consistenza di spesso sciroppo si formano cristalli che non si possono separare dalle acque madri dense. Questi sali sono deliquescenti. Mescolando la soluzione del sale monosodico o monopotassico con soluzione di solfato ramico si ottiene un liquido intensamente colorato in azzurro cupo, il quale dopo molto tempo lascia depositare un precipitato cristallino del sale ramico che possiede colore azzurro-chiaro e si presenta, osservato al microscopio, costituito di piccole tavolette allungate.

L'etere maleico sottoposto agli stessi trattamenti descritti per quello fumarico ha dato prodotti per tutte le proprietà studiate identici a quelli ora descritti. Solamente abbiamo osservato che la dimetilammina si somma più prontamente all'etere maleico che non al fumarico.

Se si scioglie l'etere dimetilammino-succinico (ottenuto dall'etere maleico) in un eccesso di acido solforico e si fa bollire la soluzione, questa s'intorbida e dopo qualche tempo si divide in due strati di cui il più rifrangente è costituito da fumarato dietilico chimicamente puro. Questo esperimento abbiamo ripetuto più volte sempre col medesimo risultato; il quale dimostra per conseguenza che col mezzo della indicata reazione l'etere maleico si trasforma quantitativamente nel fumarico; ciò che risulta da tutte le proprietà fisiche della sostanza nonchè dal prodotto di sua saponificazione con acqua di barite.

Questa trasformazione è in armonia con un altro fatto da noi osservato e finora non pubblicato, e cioè che gli acidi non saturi che risultano a fianco di trimetilammina dalla scomposizione degli ammino-acidi trimelati costituiscono sempre la forma fumaroida e non mai la maleica.