

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

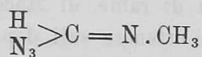
Finalmente credo opportuno mettere in rilievo che la qui descritta reazione, oltre condurre alla preparazione di numerosi ammoniacati doppi, non ancora conosciuti, permette di prepararne altri già noti, con un metodo assai più rapido e comodo di quelli attualmente in uso. Ho osservato infatti che saturando con un sale alcalino terroso assai solubile, una soluzione di ammoniaca concentrata e versando in questa la soluzione acquosa di un nitrato o di un cloruro di un metallo pesante che in soluzione formi facilmente degli ammoniacati, precipita assai spesso un ammoniacato semplice contenente il metallo pesante e l'anione del sale assai solubile, sciolto prima in ammoniaca. Siccome in tutte queste esperienze ho sempre operato con ammoniaca concentrata in grande eccesso, così ho sempre ottenuto i composti esaaminici.

In una Nota che verrà pubblicata quanto prima, cercherò di completare lo studio di queste reazioni.

Chimica. — *Azione dell'acido azotidrico sulla metil-carbilammina. Sintesi di omologhi del tetrazolo* ⁽¹⁾. Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

L'acido azotidrico reagisce con molta facilità con gli isonitrili. Dall'azione di esso sulla metil-carbilammina io ho ottenuto un composto che all'analisi è risultato essere formato dall'unione di una molecola di acido azotidrico con una molecola di isonitrile $N_3H.CNCH_3$.

Però questa sostanza, data la sua stabilità, non può essere considerata come un composto di addizione



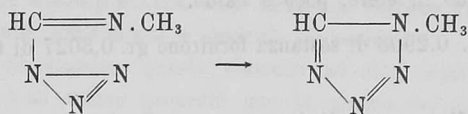
perchè in tale caso, trattata con l'acqua, dovrebbe eliminare acido azotidrico e con gli acidi scomporsi nell'ammina corrispondente ed in acido formico, mentre essa non accenna a scomporsi nemmeno dopo lunga ebollizione. Dagli alcali però la sostanza viene completamente scissa in CO_2 , metilammina, NH_3 e azoto; una decomposizione analoga a quella che avviene col tetrazolo.

Nella reazione quindi fra l'acido azotidrico e la metil-carbilammina solamente come prodotto intermedio si deve ammettere il composto di addizione $N_3H.CNCH_3$, perchè la facile reazionabilità del gruppo triazo

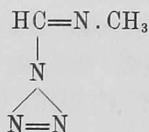
—N $\begin{array}{c} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{array}$ dà luogo immediatamente ad una condensazione intramolecolare

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico di Palermo.

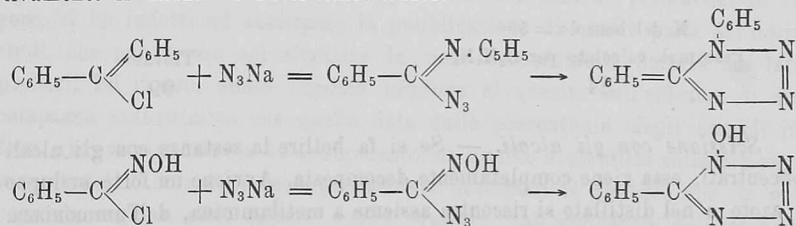
con formazione dell'anello eterociclico del tetrazolo



Ora la reazionabilità del gruppo triazo nell'aggruppamento



trova riscontro in alcune reazioni dell'azoturo di sodio eseguite dal Forster ⁽¹⁾ sul cloruro dell'acido benzidrossammico e dalla Schroeter ⁽²⁾ sul cloruro di benzanilide, dalle quali si ottenne, passando alle corrispondenti azidi, rispettivamente il difenil- e l'ossi-feniltetrazolo



PARTE SPERIMENTALE.

Si fa gocciolare a poco a poco la metil-carbilammina su l'acido azotidrico anidro e diluito con un eguale volume di etere assoluto. Durante la esperienza avviene un leggero riscaldamento e la temperatura sale di pochi gradi. Indi si mette il tutto a ricadere a b. m. circa un quarto di ora per completare la reazione. Dopo completo raffreddamento si osservano due strati ben distinti, uno superiore oleoso costituito dal prodotto della reazione che odora fortemente di metil-ammina, ed uno inferiore costituito dall'etere. Senza separare i due strati si distilla a pressione ridotta per scacciare l'etere e l'eccesso di carbilammina; rimane così un olio giallo chiaro che col riposo dopo breve tempo solidifica in un ammasso di cristalli durissimi. Seccati su lastra di porcellana porosa e sciolti in etere a caldo, cristallizzano per raffreddamento in prismi duri allungati a base quadrangolare, i quali fondono a 36-37°.

⁽¹⁾ Journ. Chem. Soc. 95, 183, 1909.

⁽²⁾ Berichte 42, 3360, 1909.

Essi sono molto solubili in acqua e in alcool, discretamente in benzolo, insolubili a freddo in etere, poco a caldo.

I. All'analisi gr. 0,2903 di sostanza fornirono gr. 0,3027 di CO₂ e gr. 0,1405 di H₂O.

II. Gr. 0,0731 di sostanza diedero cc. 41,8 di N a 17° e 763^{mm}.

Su 100 parti:

Calcolato per		Trovato	
C ₂ H ₄ N ₄		I	II
C	28,57	28,43	—
H	4,75	5,37	—
N	66,66	—	66,29

Una determinazione di peso molecolare in benzolo conduce ad una formula semplice.

Gr. 0,1227 di sostanza sciolti in gr. 12,99 di benzolo ne abbassarono il punto di congelamento di 0°,47.

K del benzolo = 50

Peso mol. calcolato per C₂H₄N₄

84

Trovato

99

Scissione con gli alcali. — Se si fa bollire la sostanza con gli alcali concentrati, essa viene completamente decomposta. Avviene un forte sviluppo di azoto e nel distillato si riscontra assieme a metilammina, dell'ammoniaca. Il liquido rimasto nel palloncino fu fatto bollire con acido solforico. Nel distillato si ricercò l'acido formico con risultato negativo.

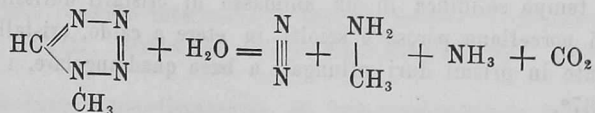
Una determinazione quantitativa di azoto ha dato:

Gr. 0,0687 di sostanza fatti bollire con una soluzione acquosa concentrata di idrato potassico in un piccolo apparecchio Schultze e Tiemann svolsero cc. 19,5 di azoto a 13° e 765^{mm}.

Ed in 100 parti:

Calcolato per C ₂ H ₄ N ₄		Trovato
2N	33,33	33,53

La decomposizione è andata dunque nel senso espresso dall'equazione seguente:



il che prova che si tratta effettivamente di un derivato del tetrazolo.

Infatti la scissione con potassa è avvenuta analogamente a quella del tetrazolo, il quale decomposto con acido solforico, fornisce quantitativamente due atomi di azoto, ammoniaca e anidride carbonica (1).

Mi riservo di estendere queste ricerche ad altri isonitrili, per vedere se tale reazione è di ordine generale per la sintesi dei derivati omologhi del tetrazolo.

Zoologia. — Ricerche sul numero degli Anofeli infetti nell'Agro romano durante il periodo della cura e della profilassi contro la malaria, nell'anno 1909 (2). Nota dei dott. GIOVANNI NOÈ ed ERCOLE MATTEUZZI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Era nostra intenzione attendere che le ricerche invernali e primaverili dell'anno corrente fossero terminate, prima di darne alla stampa i risultati. Ma la fioritura di polemiche, sbocciate in questi ultimi tempi nei giornali politici, intorno all'efficacia ed alla praticità dei metodi profilattici in vigore, ci ha indotti ad anticipare la pubblicazione di quella parte dei nostri studi, che può recare nel dibattito la nota inconfutabile dettata dai fatti positivi. Ed invero, quale risposta migliore al quesito sull'efficacia di una campagna antimalarica che quella data dalla percentuale degli anofeli infetti, riscontrata durante lo svolgimento di quella e stabilita colla più rigorosa cautela? Poichè, se non può sempre accettarsi il giudizio che la percentuale degli anofeli infetti debba crescere coll'aumentare dell'intensità epidemica, sarebbe impossibile ammettere la relazione inversa, cioè, da una parte diminuzione di questa, dall'altra aumento di quella.

Per questo motivo, noi crediamo che l'esame degli anofeli di una località fatta mira di una campagna antimalarica sia il mezzo più sicuro per misurare l'efficacia dell'opera spesa allo scopo di curare la malaria acuta e cronica e soprattutto per mettere sull'avviso il sanitario che credesse di esser riuscito a sopprimere i focolai di infezione.

Ciò, a nostro avviso, non può sempre risultare dall'esame clinico dei soggetti in cura, tenuto conto delle lunghe latenze a cui può andar soggetta la malaria e della possibilità che, in tali condizioni, persone apparentemente risanate alberghino invece gameti e gametociti capaci di infettare anofeli.

Qualunque opera di bonificazione umano dovrebbe anzi sempre essere accompagnata e seguita da una metodica e rigorosa ispezione degli anofeli, la quale, si badi, è assai più facile e negli effetti assai più pratica dell'esame del sangue dei malarici, perchè come già bene osservò il prof. Grassi, nello

(1) Thiele e Ingle, Liebig's Ann. 287, 241, 1895.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma.