

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.
1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1922

Come ho detto di sopra, in principio di settembre gli anofeli non pungevano l'uomo e si verificavano soltanto rarissimi casi di malaria in provincia di Verona, mentre contemporaneamente nella contigua provincia di Padova lo pungevano molto e la malaria infieriva. Ora mi sembra certo che l'acqua nella provincia di Padova contenga sali in maggior quantità che non in provincia di Verona.

Mi basta per ora di aver qui toccata da vicino la questione: io spero che anche altri concorrano a risolverla.

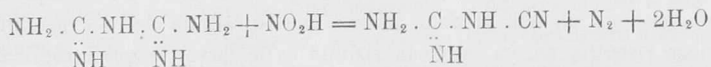
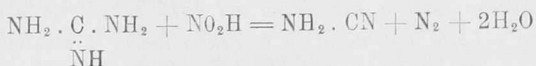
*
* *

I dati fin qui esposti illuminano sempre più la questione dell'influenza del bestiame e della cosiddetta protezione animale contro la malaria. Qui mi limito a mettere in rilievo che *in quella parte della provincia di Padova dove infieriva la malaria, la quantità di bestiame domestico non era di certo inferiore a quella del Basso Veronese, dove la malaria quasi non si faceva sentire, e a quella di Schito, dove mancava del tutto.*

Non v'è dubbio che, se manca il bestiame domestico, gli anofeli si riversano tutti sull'uomo; ma di qui a dimostrare che si può difendere l'uomo, semplicemente offrendogli come vittima gli animali domestici, molto ci corre.

Chimica. — *Azione dell'acido nitroso sulle biguanidi* ⁽¹⁾. Nota del Corrispondente GUIDO PELLIZZARI.

In una precedente Nota ho dimostrato che la guanidina e la biguanide, coll'acido nitroso, danno rispettivamente cianamide e diciandiamide ⁽²⁾

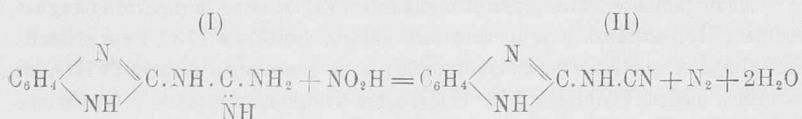


Come è noto, la guanidina e la biguanide si ottengono rispettivamente dalla cianamide e dalla diciandiamide per addizione di una molecola di ammoniaca. Le due reazioni sopra citate rappresentano schematicamente un processo inverso giacchè, se non si elimina effettivamente ammoniaca, si

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica del R. Istituto superiore di Firenze.

⁽²⁾ Rendiconti Accademia dei Lincei XXX, 5^a, I, 171.

elimina azoto ed acqua che sono i prodotti di decomposizione del nitrito d'ammonio. Era interessante vedere se una tale reazione avviene anche colle biguanidi sostituite, giacchè in tal modo si sarebbe potuto arrivare a delle diciandiamidi sostituite di cui non si hanno esempî perchè, come è noto, le cianamidi monosostituite non si polimerizzano come la cianamide in un dimerico, ma danno dei trimeri che sono le trialchilmelamine, e le cianamidi bisostituite non si polimerizzano. Già in un lavoro precedente (1), che è collegato alle mie ricerche circa l'azione degli alogenuri di cianogeno sulla fenilidrazina, avevo trovato che la *o*-fenilbiguanide (I) coll'acido nitroso dà la *o*-fenilcianguanidina (II)



Ho studiato ora l'azione dell'acido nitroso sopra la fenilmetilbiguanide e la piperidilbiguanide e nei due casi ho ottenuto le diciandiamidi corrispondenti, ossia ho avuto la trasformazione del residuo guanidico non sostituito in residuo della cianamide



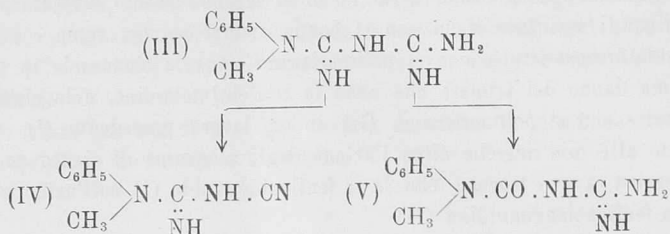
Però, oltre alla diciandiamide corrispondente, trovai in ciascun caso un secondo prodotto, che proviene dall'azione dell'acido nitroso sul gruppo guanidico sostituito della biguanide e che, similmente a casi analoghi conosciuti, viene trasformato in gruppo ureico



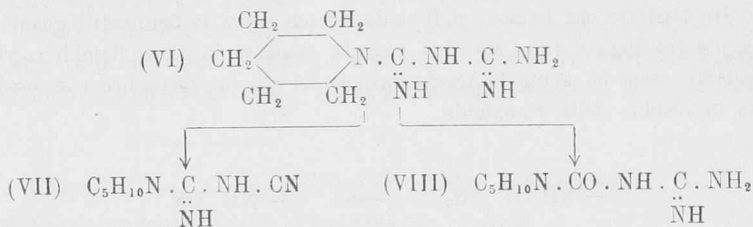
Così dunque la fenilmetilbiguanide (III) detta la fenilmetilcianguanidina (IV) o fenilmetildiciandiamide che fonde a 143°, di carattere neutro e che cristallizza in lamelle che assomigliano molto a quelle della diciandiamide; e inoltre detta la guanilfenilmetilurea (V) che è una diciandiamidina

(1) Gazz. chim. ital., 51, I, 140.

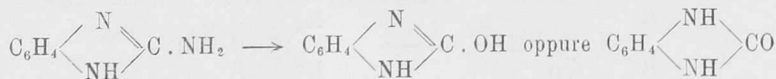
sostituita di carattere basico che fonde a 175° e che, mantenuta fusa a quella temperatura, si opaca con leggero sviluppo gassoso:



Analogamente, colla piperidilbiguanide (VI) si ebbe la piperidilcianguanidina (VII), sostanza pure di carattere neutro, fusibile a 173°, i cui cristalli somigliano a quelli della diciandamide; e la guanilpiperidilurea (VIII), di carattere basico, fusibile a 178° con leggero svolgimento gassoso e formazione di una sostanza solida:



Nel caso della *o*-fenilbiguanide, l'acido nitroso non dette se non un solo prodotto, la fenilcianguanidina, benchè anche qui si trattasse di una biguanide bisostituita; ma, come si vede dalla formula (I), la sostituzione col radicale bivalente è in due azoti differenti e quindi non c'è la possibilità di trasformare quel gruppo guanidico in gruppo ureico: la *o*-fenilguanidina, che ha questa possibilità, coll'acido nitroso si trasforma in fenilurea (1):



Ho fatto agire l'acido nitroso anche sulla fenilbiguanide, ma ottenni un liquido scuro dal quale riuscii solo a separare, sotto forma di nitrato, la guanilfenilurea fs. a 144° (IX) e sostanze brune non cristallizzabili:



(1) Pierron, Bull. 1904, 37, 884.

Può essere che anche con questa biguanide si formi la diciandamide corrispondente, ma fino ad ora non sono riuscito a separarla e può essere che facilmente si alteri per un'ulteriore azione dell'acido nitroso sul residuo dell'anilina. La costituzione di questa guanilfenilurea fu constatata idrolizzandola coll'acido nitrico poichè dette anilina e guanidina e soltanto tracce di ammoniaca. In ogni modo rimaneva anche identificata per esclusione, giacchè la fenilguanilurea è già stata descritta e fonde a 62-63° (1).

Le diciandamidi sostituite sopra rammentate si comportano come la diciandamide ordinaria: e cioè, per cauta ebullizione cogli acidi, subiscono l'idratazione del gruppo cianogeno, che passa in residuo ureico, e si ottengono le relative guaniluree isomeriche a quelle ottenute direttamente coll'acido nitroso; esse hanno i gruppi sostituenti nel residuo guanidico, invece che in quello ureico. Così dalla fenilmetilcanguanidina (IV) ebbi la fenilmetilguanilurea fs. 141° (X), e dalla piperidilcanguanidina (VII) ebbi la piperidilguanilurea (XI) che non potei separare allo stato libero per la sua solubilità e per la scarsità di materiale, ma che mi dette un picrato ben cristallizzato che fonde a 245°; mentre il picrato della guanilpiperidilurea cristallizza diversamente e fonde, decomponendosi, a 199°:



Queste ricerche, con maggiori particolari e corredate della parte sperimentale, saranno pubblicate nella Gazzetta chimica italiana.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sopra una notevole espressione assoluta del fenomeno della aberrazione totale.* Nota di VITTORIO NOBILE, presentata dal Socio R. MARCOLONGO (2).

Ogni teoria della luce che ammetta la propagazione rettilinea viene implicitamente a postulare l'esistenza di triedri privilegiati in numero infinito rispetto ai quali la proprietà medesima ha luogo; nella ipotesi dell'etere fisso uno di tali triedri dovrebbe essere o invariabilmente collegato con quel mezzo oppure dotato rispetto ad esso di moto traslatorio uniforme.

Un osservatore O collegato ad un triedro Σ del primo tipo sarebbe allora in facoltà di identificare la direzione della luce che gli proviene da una sorgente S con quella della congiungente SO, mentre ciò non è lecito

(1) Zentralblatt 1916, I, 842.

(2) Pervenuta all'Accademia il 25 settembre 1922.