SULL' AZIONE DELLO ZINCOETILE SUL CLOROIDOFORME;
PER A. BORODIN.

Cercando un metodo razionale per realizzare la sintesi dei radicali dei corpi a radicali isomeri, ho provato un anno fa al Laboratorio del sig. Dott. Erlenmeyer a Heidelberg l'azione dello zincoetile sul bromoiodoforme per vedere se si formava la reazione seguente :

il resto $(\text{C}\text{H})'''(\text{C}^2\text{H}^5)$ potrebbe funzionare come un radicale biatomico isomero del propilene. Volevo preferire il bromoiodoforme al cloroiodoforme perchè il primo è reputato più stabile, ma non mi è riuscito in nessun modo a ottenere questo composto; il prodotto che si formava seguendo il metodo di preparazione del bromoiodoforme era sempre del bromoforme. Però sono stato obbligato di ricorrere al cloroiodoforme, il quale molto facilmente ho preparato col metodo seguente:

Si distilla a secco un miscuglio di 2 equivalenti di bicloruro di mercurio con 1 equivalente di iodoforme, perfettamente dissecato. È bene di non prendere più di 30 o 40 gr. di iodoforme per una operazione. Il prodotto bruto, dopo una digestione col cloruro di calcio fuso, è scolorito per agitazione col mercurio, e distillato in una atmosfera d'acido carbonico. La parte che passa verso 131° costituisce il prodotto puro.

0^{gr},6515 del prodotto hanno dato 0^{gr},3892 d'iodo, cioè 59,73 $\frac{\circ}{\circ}$.

$\text{C}\text{HCl}_2\text{I}$ esige 60,18 $\frac{\circ}{\circ}$ d'iodo (1).

(1) La determinazione era fatta così: la materia, pesata in un'ampollina, era introdotta in un tubo contenente una soluzione alcolica di potassa. Il tubo essendo chiuso alla lampada, l'ampollina era rotta per mezzo d'una scossa. La scomposizione si faceva subito, ma per più sicurezza si manteneva il tubo per due ore alla temperatura di 100° . L'iodo era determinato col cloruro di palladio.

Il cloroiodoforme è un liquido incolore, che si colorisce subito al contatto dell'aria, mettendo in libertà dell'iodo. Esso ha un sapore che rammenta quello del cloroforme; ed anche l'odore assomiglia a quello di quest'ultimo, ma nel medesimo tempo è soffocante e provoca la tosse. Bolle a 131° (temperatura corretta e ridotta alla pressione di 760^{mm} .) La densità a 0° è $= 2,454$; a $21,5^{\circ}$ è $= 2,403$.

Esso si scioglie pochissimo nell'acqua e in tutte le porzioni nell'alcole ed etere. La potassa acquosa lo scompone a poco a poco in cloruro, ioduro e formiato; colla potassa alcolica la scomposizione è istantanea.

La reazione del cloroiodoforme sullo zincoetile è violentissima: ogni gocciola produce una effervescenza accompagnata da una elevazione di temperatura considerevole. Per aver la reazione più calma bisogna lasciare cadere il cloroiodoforme, gocciola per gocciola in una soluzione eterea di zincoetile raffreddata. Il cloroiodoforme si scompone completamente; i prodotti della reazione sono: un miscuglio gassoso, cloruro e ioduro di zinco, senza prodotti accessori.

Il gas è assorbito per la più gran parte dal bromo producendo unicamente del bromuro di etilene. Non ho potuto trovarvi nessun'altra sostanza. La parte molto minore non assorbita dal bromo, pareva esser un miscuglio d'idrogeno ed etile.

L'etilene formava dunque il prodotto principale della reazione e la sua formazione si spiegherebbe così: lo zincoetile sotto l'influenza del cloroiodoforme si sciinde in etilene, zinco, ed idrogeno, che si unisce al radicale $\text{C}\text{H}''$ per formare $\text{C}\text{H}''_2$ (metilene) il quale, non esistendo allo stato libero (1), si raddoppia per formare dell'etilene. La reazione si esprimerebbe dunque colle equazioni:

(1) Boultlerow ha fatto molte esperienze per isolare questo gaz, ma invece di metilene otteneva sempre dell'etilene. (*Repert. de chimie* T. 1. pag. 507).

Pare che i derivati del radicale $(\text{C}_2\text{H})^n$ hanno la tendenza generale a toglier dell'idrogeno al radicale $(\text{C}_2\text{H}_5)'$ per passare al $(\text{C}_2\text{H}_4)^n$ perchè l'istesso fenomeno si osserva anche nella reazione del $(\text{C}_2\text{H})^n\text{I}_3$ sul $(\text{C}_2\text{H}_5)'\text{Na}, \Theta$, producendo l'ioduro di metilene $(\text{C}_2\text{H}_4)^n\text{I}_2$ (1).

La formazione dell'etilene tra i prodotti di scomposizione dello zincoetile non è un fatto eccezionale. Ma per realizzare una simile scomposizione occorre sempre il concorso del calore, e così le condizioni s'avvicinavano a quelle della distruzione del corpo per l'effetto del calore; mentre che la reazione sopracitata è interessante precisamente per avvenire per semplice gioco delle affinità chimiche.

È conosciuto che i derivati degli alcoli omologhi $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\Theta$ presentano due serie di reazioni una delle quali è sempre citata in favore della *teoria dell'etilene o della addizione diretta* (la sintesi dell'alcoli e degli eteri cloridrici, bromidrici, iodidrici per mezzo dell'etilene, la formazione di quest'ultimo col l'alcole, la scomposizione dell'etere cloridrico in etilene ed acido idroclorico, ec.); l'altra serie viene ad appoggiare la *teoria dell'etile e delle sostituzioni* (formazione degli eteri semplici, composti, misti, degli alcaloidi, sostituzioni numerosissime ec.). Lo zincoetile, essendo un derivato dell'alcole, presenta anche esso due serie di reazioni, di cui l'una entra nel sistema dell'*etilene* (la reazione sopracitata, la scomposizione pel calore); l'altra nel sistema dell'*etile* (l'azione sull'ioduro d'etile, gli eteri benzoico, acetico ec.).

Le formole razionali dello zincoetile per questi due modi di comportarsi saranno:

Vi sono alcuni chimici a cui dispiace rappresentare lo stesso corpo con due formole differenti. Senza dubbio è a considerarsi di poter giungere ad esprimere con una sola formola

(1) Boultierow, *Ann. de chimie et de Physique* LXIII, 515.

tutte le funzioni chimiche di un corpo, ma fin ora simili formole o sono troppo complicate oppure tanto semplici che si confondono quasi colle formole brute nelle quali non si vede che la relazione aritmetica ma non le funzioni chimiche de' corpi.

SUI CRISTALLI AGHIFORMI DI EMATINA; DI E. OEHL. PROFESSORE
STR. DI FISIOLOGIA SPERIMENTALE E DI LITOLOGIA AL-
L' UNIVERSITA' DI PAVIA.

Nel corso dell' inverno io preparava nell' Istituto fisiologico di questa Università i cristalli di ematina coi metodi conosciuti a scopo di dimostrazione scolastica. Avendo perciò predisposti dei saggi tanto di sangue umano, che di coniglio, di cavi e di sorcio, non fui poco meravigliato di riscontrarvi in prevalenza (specialmente pel sangue di sorcio e di cavia) delle forme le quali, benchè incidentalmente menzionate e rappresentate da Funke non lo sono però in maniera da venirne loro in alcune circostanze quel carattere di prevalenza, sul quale intendo appunto di richiamare ora l' attenzione.

È noto infatti come Lehmann riduca le forme dell' emato-cristallina alla prismatica, alla tetraedrica ed a quella di tavole esagonali. Di queste forme la prima apparterebbe all' uomo ed alla massima parte dei mammiferi e dei pesci, la seconda ad alcuni rosicchianti, fra cui specialmente le cavia, i ratti ed i sorci, la terza sarebbe stata riscontrata fino ad ora soltanto negli scoiattoli (1).

A tale proposito devo prima di tutto osservare come pei rosicchianti e specialmente pei sorci sia tanto comune la forma tetraedrica quanto lo è la prismatica per modo da non potersi assolutamente dire che in questi animali la forma tetraedrica sia la prevalente. Poichè se nella stagione invernale mi è av-

(1) Lehrbuch, der *Physical Chemie* 2. Auflage Ers'er Band pag. 564.