

Una memoria presentata dall'A. alla Società Reale di Londra nel Novembre decorso, e di cui una parte forma il soggetto della lezione Bakeriana dell'anno presente, contiene una più estesa discussione di questo soggetto, colla quale l'A. spiega in un modo, che egli crede soddisfacente, le difficoltà addotte dal Matteucci nel suo *Cours special* contro la spiegazione data dall'Autore dei movimenti del bismuto cristallizzato o compresso nel campo magnetico.

SOPRA UNA NUOVA CLASSE DI RADICALI ORGANICI—A. WURTZ.
Compt. rend. de l'Acad. des Sciences, t. XL. p. 1285.

(Estratto)

È noto che Kolbe e Frankland hanno isolato i gruppi organici di cui i Chimici ammettono l'esistenza negli alcoli e negli eteri.

I due Chimici precitati sottoponendo alla elettrolisi gli acidi grassi volatili $C^nH^{2n}O^2$, o decomponendo collo zinco gli eteri idrojodici, hanno ottenuto una serie d'idrogeni carbonati che rappresentano colle formule seguenti:

C^2H^5 Metile
 C^4H^9 Etile
 C^6H^{13} Butile
 $C^{10}H^{21}$ Amile

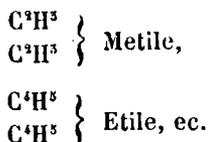
In seguito è stato aggiunto a questa serie il caproilico $C^{12}H^{25}$.

Secondo le idee di Kolbe e Frankland, i radicali alcolici avrebbero allo stato libero lo stesso peso atomico e la stessa forma molecolare che hanno nelle loro combinazioni.

Essi esisterebbero negli alcoli quali sono allo stato libero, ed in quest'ultima condizione il loro equivalente corrisponderebbe a due volumi di vapore. Per altro questo modo di vedere non è stato adottato da tutti i Chimici.

Laurent e Gerhardt per i primi hanno proposto di raddoppiare le formule dei radicali alcolici. Il confronto dei punti d'ebollizione di questi composti ha condotto Hofmann a una conclusione analoga; ma le ragioni da esso prodotte e fondate unicamente sopra dati fisici, non sono state accettate da Kolbe, il quale ha opposto che la legge generale stabilita sul grado di ebollizione di corpi che allo stato di vapore sono condensati in quattro volumi, non gli sembrava applicabile al caso di quelli il cui equivalente è rappresentato soltanto da due. Comunque sia, è sembrato utile all'Autore di arrecare in questa discussione nuovi argomenti tratti da fatti chimici incontrastabili.

Prima di andare innanzi fa d'uopo formulare chiaramente la questione, e precisare ciò che deve intendersi per le formule doppie di cui qui si tratta. Queste formule rappresentano gruppi binari, ossia molecole doppie formate dalla riunione de' radicali che si ammettono negli alcoli. Esse indicano che nel momento in cui i radicali alcolici divengono liberi, si combinano in certo modo con sè stessi per costituire i composti :



La questione dei radicali formulata in tal modo si rannoda a uno dei punti più delicati e importanti delle dottrine chimiche. S'intende adunque quanta importanza presentino tutti quei fatti che possono spandere qualche luce in questa discussione. Ecco in qual modo l'A. ha cercato risolvere la questione, togliendo per punto di partenza l'esperienze fondamentali di Williamson sulla genesi degli eteri misti.

Se i radicali costituiscono allo stato libero delle molecole doppie, sarà possibile surrogare in queste molecole un gruppo alcolico ad un altro, ed ottenere così una serie di radicali misti. Così se l'etile è formato da due gruppi etilici, dev'essere possibile sostituire a uno di questi gruppi il

radicale dell'alcole butilico, o quello dell'alcole amilico, e formare con tale sostituzione i radicali misti etil-butile, etil-amile ec. Questi radicali esistono di fatto, e sono stati isolati dall'A. con due diverse reazioni:

1.^o Decomponendo col sodio un miscuglio in proporzioni atomiche dei due eteri idrojodici.

2.^o Decomponendo per via elettrolitica un miscuglio di acidi grassi.

Allorquando si tratta un miscuglio di joduro d'etile, e di joduro di butile con una quantità proporzionale di sodio, si forma, indipendentemente da alcuni prodotti secondarj, dello joduro di sodio, dell'etile, del butile, e una combinazione di questi due radicali, cioè il radicale misto *etil-butile* $\left. \begin{array}{l} C^4H^9 \\ C^6H^{13} \end{array} \right\}$. L'etile è gassoso, l'etil-butile è un liquido leggero e mobile, che bolle a 62°, e si separa facilmente dal butile, che non bolle se non a 106°.

L'*etil-amile* $\left. \begin{array}{l} C^4H^9 \\ C^{10}H^{11} \end{array} \right\}$ si forma nelle medesime condizioni, decomponendo cioè un miscuglio di joduro di etile e di joduro d'amile col sodio. Il suo punto di ebollizione essendo a 88°, è facile separarlo con distillazioni frazionate dall'amile che bolle a 158°. Esso ha il potere di deviare la luce polarizzata a dritta, come fa l'amile allo stato libero; il che sembra indicare che il radicale amilico vi è contenuto senza alterazione.

Il *butil-amile* $\left. \begin{array}{l} C^8H^9 \\ C^{10}H^{11} \end{array} \right\}$ si ottiene decomponendo col sodio un miscuglio di joduro di butile, e di joduro di amile.

Il *butil-caproile* $\left. \begin{array}{l} C^8H^9 \\ C^{12}H^{11} \end{array} \right\}$ è stato invece ottenuto dalla elettrolisi di un miscuglio di valerato ed enantilato di potassa. Esso bolle a 150°, e può quindi separarsi assai facilmente dal butile e dal caproile che si formano nel tempo stesso, e che bollono rispettivamente a 106° e a 202°.

Le condizioni in cui questi radicali misti hanno origine, le loro proprietà fisiche, fra le quali è molto notevole il potere rotatorio dell'etil-amile, spargono una viva luce sulla

loro costituzione. Inoltre il confronto delle loro proprietà con quelle dei radicali normali, non lascia alcun dubbio sul posto che questi ultimi occupano nella serie, e per conseguenza sul loro vero equivalente, come può giudicarsene dal seguente prospetto:

Proprietà fisiche dei radicali alcolici.

RADICALI	COMPOSIZIONE	DENSITA'	DENS. DEL VAPORE		PUNTI di ebolliz.
			osserv.	calcol.	
Etil-butile	$C^{12}H^{14}$ } $C^4 H^5$ $C^8 H^9$	0,7011	3,055	2,072	62°
Etil-amile	$C^{14}H^{16}$ } $C^4 H^5$ $C^{10}H^{11}$	0,7060	3,522	3,455	88°
Metil-caproile (?)	$C^{14}H^{16}$ } $C^2 H^5$ $C^{12}H^{13}$	"	3,426	3,455	82° (?)
Butile	$C^{10}H^{12}$ } $C^8 H^9$ $C^6 H^9$	0,7057	4,070	3,959	100°
Butil-amile . . .	$C^{12}H^{14}$ } $C^8 H^9$ $C^{10}H^{11}$	0,7247	4,465	4,425	132°
Amile	$C^{10}H^{12}$ } $C^{10}H^{11}$ $C^{10}H^{11}$	0,7413	4,956	4,907	158°
Butil-caproile . .	$C^{10}H^{12}$ } $C^8 H^9$ $C^{12}H^{15}$	"	4,017	4,007	155°
Caproile	$C^{14}H^{16}$ } $C^{12}H^{15}$ $C^{12}H^{15}$	0,7574	5,985	5,874	202°(?)

Si vede da questo confronto che le cifre esprimenti la composizione, la densità del vapore, ed il punto di ebollizione dei radicali normali e misti seguono una progressione quasi regolare, colla quale si accordano la composizione chimica da un lato, e le proprietà fisiche dall'altro: accordo naturalissimo e che si spiega facilmente ammettendo per il butile, l'amile, ed il caproile le formule doppie



mentre esso non esisterebbe più se si volessero attribuire a questi radicali le formule semplici

