

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

cercato di completarlo sotto tre punti diversi (la variabilità del peso, la considerazione del campo magnetico esterno al solenoide e l'aggiunta, come condizione al contorno, della continuità della componente normale dell'induzione magnetica), bisogna riconoscere che tali modificazioni conferiscono alla nuova trattazione del Sommerfeld un grado di perfezione superiore a quella che si era raggiunta in tutte quelle anteriormente pubblicate.

Pur troppo il caso importantissimo delle frequenze estremamente elevate resta esaurientemente trattato solamente per i solenoidi a spire poste addirittura a contatto tra loro, e ciò per le difficoltà analitiche che presenta l'esame del caso generale di solenoidi di passo qualsiasi.

Il Sommerfeld ammette che, se un solenoide a spire estremamente fitte venga — per esempio mediante stiramento — trasformato in un altro a spire meno fitte, il rapporto tra la nuova e l'antica resistenza del solenoide sia indipendente dalla frequenza delle correnti, supposto che tale frequenza si mantenga sempre relativamente *molto alta* ($K > 6$).

In appoggio a questa ipotesi *non esiste che una sola coppia di determinazioni fatte dal Black* (1) *rispettivamente con le frequenze* 1,10⁶ *e* 5,10⁶.

Sarebbe opportuno convalidare tale ipotesi con una maggior copia di esperienze.

Chimica. — *Azione della Idrossilammina libera sulla Santonina* (2). Nota di LUIGI FRANCESCONI e GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Sin dal 1885 S. Cannizzaro (3) facendo reagire la santonina con la idrossilammina ottenne l'ossima e ne dedusse l'esistenza del carbonile in detta sostanza; in seguito P. Gucci (4) studiò questa reazione, definì le proprietà dell'ossima e ne ottenne derivati e prodotti di riduzione. Nella sua Nota parla anche d'un prodotto secondario contenente, rispetto all'ossima, una maggiore quantità d'azoto ($N = 10,43\%$ e $11,02\%$), ma poichè le determinazioni di C, H, N non gli permettevano di ricavare una formola attendibile, il prodotto non fu da lui ulteriormente studiato.

Anche I. Klein (5) ripeté la reazione, ma secondo P. Gucci (6) l'ossima e il composto acetilico che egli descrive non sono che i composti già noti, più qualche impurezza.

(1) Ann. der Physik, 19, 1906, pag. 157.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Cagliari.

(3) Berichte, 18, 2746.

(4) Gazz. chim. ital., 19, 367.

(5) Berichte, 16, pag. 412.

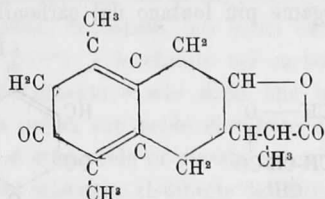
(6) Comunicazioni scientifiche della R. Accademia dei Fisiocritici. Siena, giugno 1897.

Finalmente E. Wedekind (1) in una Nota: *Zur Kenntnis des Santonins*, dice di aver ottenuto per azione dell'idrossilammina in soluzione acquosa alcalina (2), un prodotto fus. 92°-96° contenente 9,4-9,2 % di N; ma le analisi per C e H non coincidono per campioni di preparazioni diverse e non danno buoni risultati per calcolare una formola.

Ciò non ostante il composto contiene, secondo l'Autore, due atomi d'azoto e per la costituzione è un'idrossilamminossima. Deriverebbe dalla santoninosima per addizione di una molecola d'idrossilammina in un doppio legame preesistente nella santonina o formantesi durante la reazione. Di tale composto però non è sicura la composizione, non sono ben definiti le proprietà fisiche e il comportamento chimico; non si sa, ad esempio, se è un derivato della santonina o dell'acido santoninico, e sorge anche il dubbio che sia un miscuglio di composti, poichè con la suddetta percentuale di azoto, mancando quelle del carbonio e dell'idrogeno, si possono conciliare le due formole $C^{15}H^{22}O^4N^2$ (N = 9,52 %) e $C^{15}H^{24}O^5N^2$ (N = 8,9 %) (3).

Ci sembrò pertanto interessante studiare meglio la reazione fra l'idrossilammina libera e la santonina, specialmente ora che dalle importanti ricerche di Harries, Tiemann, Semmler, ecc. è noto il comportamento dei chetoni della serie grassa e aliciclici non saturi di fronte alla idrossilammina, e le ricerche di Th. Posner fanno conoscere quello degli acidi non saturi.

Tale studio potrà dare luce per la costituzione della santonina, la di cui antica formola

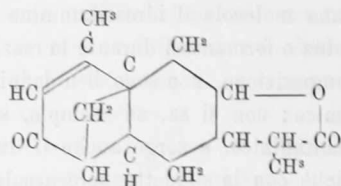


(1) Archiv der Pharmazie 244 Bd. 8 Heft. 1906.

(2) Egli segue il procedimento mediante il quale uno di noi, nel 1891, otteneva dall'acido santonico la diossima corrispondente.

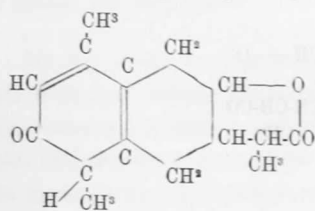
(3) Le conseguenze che l'Autore trae dall'esistenza di simile composto riguardano la costituzione dell'acido santonico, per il quale il derivato diossimico, che si ottiene nelle medesime condizioni, non dimostrerebbe sufficientemente il carbonile γ . Osserviamo che la formola $C^{15}H^{22}O^4N^2$ della diossima è dedotta dall'analisi completa (C, H, N); inoltre che la diossima sciogliendosi nei carbonati alcalini a freddo è un acido, non un lattone, e forma un sale di bario in cui questo elemento corrisponde alla formola $(C^{15}H^{22}O^4N^2)_2Ba$. Quindi ha la composizione di una diossima dell'acido santonico ($C^{15}H^{20}O^4$) e non di una idrossilamminossima. L'Autore poi attribuisce alla santonindiossima la formola $C^{15}H^{22}O^5N^2$, mentre questa è la formola della santoninossimaidrossilammina o di una diossima dell'acido santoninico.

che interpretava i fatti sperimentali noti (1), non è d'accordo col risultato delle ricerche di A. Angeli e L. Marino (2) sui prodotti d'ossidazione dell'acido santoninico. Gli Autori, ossidando blandamente ottengono un acido dichetonico dibasico $C^{15} H^{20} O^7$, e per ossidazione spinta un acido tetrabasico saturo della serie grassa $C^{11} H^{16} O^8$ il quale, eliminando facilmente anidride carbonica per riscaldamento, sarebbe a tipo malonico disostituito. Per questi e altri fatti danno e giustamente come probabile la formola seguente:

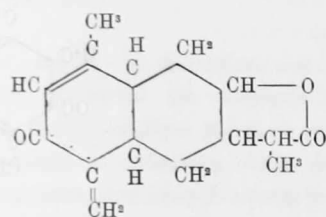


Ma d'altra parte la trasformazione facilissima della santonina in desmotroposantonina e soprattutto quella della santoninamina in iposantonina per riscaldamento della soluzione acquosa dei sali e per azione dell'acido nitroso a freddo; le ricerche sull'acido fotosantonico; il fatto che dalla santonina non si è ancora ottenuto un acido ciclometilenico che pure si ottiene dai più diversi derivati aliciclici carone, pinene, canfora, acido santonico ecc., tutto parlerebbe ancora a favore di un nucleo aliciclico con due doppi legami.

Perciò oltre alla formola di G. Bargellini (I^a) (3) si potrebbero prendere in considerazione anche altre formole, p. es. la (II^a), derivante per spostamento del doppio legame più lontano dal carbonile.



I^a



II^a

Comunque sia, si rendono indispensabili ulteriori ricerche per risolvere la quistione e a tale scopo abbiamo voluto studiare il comportamento della

(1) Si era ammesso il metilene vicino al carbonile per il prodotto di reazione fra la santonina e la nitrobenzaldeide (Bertoni, Gazz. chim. ital., 21, 2°, 337) e per l'insieme del comportamento della santonina; ma in verità i molti tentativi che abbiamo ora fatto per copulare la santonina con la benzaldeide, la nitrobenzaldeide e il piperonalio, e anche quelli per condensarla con l'acido nitroso libero e col nitrito d'amile non hanno dato, nelle condizioni ordinariamente seguite per queste reazioni, risultato positivo.

(2) R. Acc. dei Lincei, 1907, XVI, 1° sem., pag. 159. *Ricerche sopra l'acido santoninico*, tip. Galileana, Firenze, 1907.

(3) R. Acc. dei Lincei, vol. XVI, 2° sem., pag. 262.

santonina con la idrossilammina libera, non ostante che la reazione si presentasse molto complessa, poichè la santonina è chetone aliciclico non saturo e lattone.

Il carbonile, il doppio legame e il gruppo lattonico reagiscono a vicenda o simultaneamente, a seconda del metodo e delle condizioni dell'esperienza: perciò si ottennero diversi composti assai labili e difficili a separarsi fra loro.

In questa Nota diamo i primi risultati delle nostre ricerche e ci riserviamo di continuare lo studio dei prodotti ottenuti.

PARTE SPERIMENTALE.

1°. *Azione dell'idrossilammina in soluzione acquosa alcalina. Santoninossima- Santoninidrossilamminossima α .*

Si seguì da prima il processo del Wedekind (l. c.) al fine di ottenere il prodotto ch'egli descrive e si osservò che nel trattare la soluzione alcalina con acido cloridrico, pur aggiungendolo molto diluito e con cautela, non precipita il prodotto che in seguito a cristallizzazione va a fondere a 92°-96°, sibbene un miscuglio che fonde 132°-200°. Spesso anche avviene che non si ha un precipitato, ma il tutto rimane disciolto nell'acido diluito; e allora con etere si può estrarre *poco alla volta* un prodotto che fonde a 170°-200° e solo dopo parecchie cristallizzazioni dall'alcool fonde a 200°-201° con sviluppo di gas. Tranne questo punto di fusione, per molti caratteri rassomiglia alla santoninossima (f. 116°-118°); è insolubile nei carbonati alcalini; la soluzione *acquosa* riduce debolmente e solo dopo uno o due giorni il liquido di Fehling, e riscaldata prima con acido cloridrico diluito, lo riduce istantaneamente. Ma poichè si estrae solo in piccola quantità e, più che un composto unico, ci sembrò un miscuglio risultante dall'azione dell'acido cloridrico sui prodotti immediati della reazione, così, al fine di ottenere i suddetti, per noi interessanti, si seguì il processo che ora descriveremo.

Ad una soluzione acquosa di g. 26,93 di santoninato di sodio (corrispondenti a g. 20 di santonina) riscaldata a b. m. si va aggiungendo una soluzione d'idrossilammina, che si prepara volta per volta decomponendo il cloridrato con la quantità calcolata di potassa. Se da principio si separano foglioline bianche lucenti, che si riconoscono per santonina, dal punto di fusione e dall'ingiallimento al sole, si aggiunge un altro poco di potassa fino a ridiscioglierle. In seguito, durante il riscaldamento, si va formando piccola quantità di sostanza bianca granulosa. Dopo circa 60 ore, tutta l'idrossilammina corrispondente a g. 140 di cloridrato è consumata. Allora il liquido giallognolo (circa 1 litro) si filtra e si fa svaporare lentamente a b. m. in una capsula, asportando, man mano che si separa alla sua superficie,

una sostanza simile a quella già indicata, e ciò fino a che nella soluzione non rimane che sostanza inorganica mista a piccole quantità di prodotti resinosi.

Le singole frazioni si fanno seccare su acido solforico e poi, una per una, bollire lungamente con etere, che si colora in giallastro e ne scioglie solo una piccola parte. I residui delle frazioni raccolte in principio sono formati da una sostanza bianca-opaca, in grossi cristalli frammentati, che intorno a 200° comincia a ingiallire, poi si colora sempre più intensamente e presso a 230° si decompone con rapido sviluppo di gas. Di essa se ne raccolgono circa g. 5. Il prodotto così impuro presenta i caratteri di quello ottenuto da P. Gucci.

I residui dell'ebollizione con etere delle frazioni successive (circa g. 11) sono bianchi cristallini e a 160° si decompongono con sviluppo di gas.

La sostanza che si decompone presso a 230° viene sciolta mediante lunga ebollizione nell'alcool a 96°. Con il raffreddamento e il riposo si separa in grossi cristalli bianchi lucenti. Si ricristallizza ancora; così ottenuta si decompone a 229°-230°, riscaldando lentamente, dopo essersi alquanto colorata in giallo pochi gradi più sotto. Essa all'aria diviene appiccaticcia, perde lentamente di peso sull'acido solforico nel vuoto; a 100° raggiunge, anche lentamente, il peso costante.

I^a sostanza g. 0,2296; CO² g. 0,5116; H²O g. 0,1446
 " g. 0,2651; N cc. 24,4; 26°, 758 mm.
 II^a sostanza g. 0,2248; CO² g. 0,4982; H²O g. 0,1620
 " g. 0,2506; N cc. 22,4; 23°, 761 mm.

	Trovato %		Calcolato per C ¹⁵ H ²² O ⁴ N ²
	I	II	
C	60,77	60,70	61,17
H	7,00	8,00	7,48
N	10,17	10,08	9,52.

È discretamente solubile in etere acetico, quasi del tutto insolubile in etere, cristallizza dall'acqua, dov'è alquanto solubile a caldo, molto meno a freddo, in grossi cristalli massicci *apparentemente dimetrici, combinazioni di forme prismatiche e piramidate* di lucentezza adamantina. È insolubile nei carbonati alcalini a freddo, solubile in potassa o soda, solubilissima in acido cloridrico diluito. La soluzione acquosa ha reazione neutra; riduce il liquido di Fehling a freddo dopo qualche tempo, a caldo subito; quella in potassa o in acido cloridrico riduce fortemente e subito. Per il suo comportamento chimico e la composizione, deve ritenersi una idrossilamminossima, che distinguiamo con α da un isomero β di cui si parlerà in seguito.

Il prodotto che dopo l'ebollizione con etere si decompone a 160°, viene sciolto in etere acetico e agitato con una soluzione di carbonato sodico, la quale si colora in giallognolo. Dall'etere acetico, concentrando, si deposita da prima una sostanza bianca cristallina che verso i 170° comincia a ingiallire e si decompone rapidamente a 226°. Ricristallizzata dall'alcool si decompone a 228°-229° e presenta i caratteri della sostanza descritta precedentemente. Essa rappresenta solo una piccola parte della frazione sottoposta alla purificazione, poichè il rimanente rimasto nelle acque madri acetiche è santoninossima. Anche dall'etere usato per le prime purificazioni, come dalle acque madri alcooliche della frazione di cui si riporta l'analisi, cristallizza la santoninossima fus. 216°-219°.

Come vedesi, con questo metodo, non ostante il consumo di una grande quantità d'idrossilammina, si ottiene solo il 30 % circa di idrossilamminossima, che appare nelle prime frazioni del prodotto della reazione; tutto il resto è santoninossima. Abbiamo, perciò, voluto tentare un'altra via.

2°. *Azione dell'idrossilammina libera in soluzione metil-alcoolica.*
Idrossilamminossima α - Idrossilamminossima β - Ossima.

Grammi 24,6 (1 mol.) di santonina si sciolgono in alcool metilico; alla soluzione si aggiunge un'altra soluzione anche in alcool metilico d'idrossilammina libera, ottenuta decomponendo g. 27,6 (4 mol.) di cloridrato con la quantità corrispondente di metilato sodico (sodio g. 9,2). Si lascia alla temperatura ambiente (35°); poichè dopo 48 ore non si separa nessun precipitato e una piccola porzione del liquido per svaporamento del solvente lascia indietro santonina e cloruro sodico, si concentra a pressione ridotta e a debole calore portando la soluzione da 300 a 30-40 cc. Il piccolo precipitato che si forma è un miscuglio di sale inorganico e santonina. La soluzione concentrata vien riscaldata a b. m. Se dopo 6 ore se ne prende una piccola quantità, si scaccia il solvente e si tratta con acqua il residuo gommoso, giallognolo, si forma un precipitato bianco, che raccolto e seccato sull'acido solforico, così grezzo si decompone, dopo essersi colorato intensamente, a 212°. Dall'acqua cristallizza in un miscuglio di cristalli grossi, duri e di ciuffi di lunghi aghi, che si decompone ancora alla temperatura suddetta. I ciuffi cristallini si asportano facilmente per riscaldamento con alcool (e si riconoscono per santoninossima): il residuo, formato dai cristalli grossi fonde allora, decomponendosi a 226° circa. Risultati identici si hanno riscaldando la soluzione primitiva carica d'idrossilammina per altre venti ore circa. Perciò, osservando, che il rapporto fra i due prodotti della reazione non si modifica con il riscaldamento, si distilla tutto l'alcool a b. m. riscaldando fino a far decomporre in parte l'idrossilammina. Il residuo si scioglie a caldo in acqua e alcool. La sostanza che si separa, cristallizzata ancora frazionatamente si dimostra un miscuglio di santoninossima e dell'idrossilamminossima α .

Le acque madri acquose alcooliche di tutta la preparazione, concentrate a b. m., separano da prima una sostanza bianca cristallina e infine lasciano un residuo giallognolo costituito da un olio denso. Quest'ultimo è assai solubile nell'acqua, o nell'alcool, dalla quale ultima soluzione riprecipita con etere. La soluzione acquosa col tempo a freddo e rapidamente, se fatta bollire, separa un corpo bianco cristallino che si decompone a 232°-233°. Non ostante che tale punto di decomposizione sia molto vicino a quello dell'idrossilamminossima α , la sostanza che ora descriviamo è da questa nettamente differente, perchè cristallizzata dall'acqua o dall'alcool si presenta in bei *prismetti monoclini molto allungati*. Egualmente si comporta la frazione separatasi dalle acque madri prima dell'olio. La nuova sostanza dissecca rapidamente all'aria, dopo di che non perde di peso per riscaldamento a 100°; all'analisi fornisce i seguenti numeri:

I^a sostanza g. 0,2501; CO² g. 0,5598; H²O g. 0,1758.
 II^a " g. 0,2046; N cc. 18,8, 22°, 5, 763 mm.

	Trovato %	Calcolato per C ¹⁵ H ²² O ⁴ N ²
C	61,04	61,17
H	7,81	7,48
N	10,4	9,52

Per la composizione è, quindi, isomera dell'idrossilamminossima α e poichè come sarà dimostrato, si comporta pure come un'idrossilamminossima, noi la indichiamo col nome didrossilamminossima β . È più facilmente solubile della prima in acqua o in alcool; insolubile in carbonato sodico a freddo; solubile in soda caustica. Mentre l'idrossilamminossima α si scioglie totalmente in piccola quantità di acido cloridrico concentrato, l'isomero forma una massa che assorbe tutto il liquido, ma che si discioglie facilmente per aggiunta d'acqua. La soluzione acquosa dell'idrossilamminossima β ha reazione neutra; riduce lentamente a temperatura ordinaria (circa 30°-35°) il liquido di Fehling, subito a caldo.

Riassumendo, in questa preparazione, insieme con la santoninossima si sono formati l'idrossilamminossimsantonina α in cristalli tondeggianti, e l'idrossilamminossimsantonina β in prismetti; quest'ultima per decomposizione di un'altra sostanza qui non potuta caratterizzare.

Allo scopo di determinare questa sostanza in una nuova preparazione abbiamo operato come segue:

Si mescolano due soluzioni metil-alcooliche di gr. 65 (1 mol.) di santonina e di gr. 72,9 (4 mol.) di cloridrato d'idrossilamina decomposti con gr. 24,3 di sodio, e dopo aver portato il liquido a piccolo volume a pressione ridotta, si fa bollire a ricadere su b. m. per 5-6 ore. Accertata l'assenza di santonina inalterata, si distilla a b. m. l'alcool metilico fino a che comin-

ciano a separarsi cristalli. Allora con il raffreddamento precipita una massa cristallina bianchissima, che viene raccolta su filtro; una successiva concentrazione dà ancora di questa sostanza, in tutto gr. 30. Essa viene fatta bollire alcuni minuti in alcool metilico contenente idrossilamina. La parte che rimane indisciolta, raccolta alla pompa e ben lavata con alcool metilico puro, si scioglie facilmente in acqua fredda. La soluzione si colora intensamente in *rosso violaceo* con una goccia di cloruro ferrico; col tempo a freddo, rapidamente a caldo separa i prismetti dell'idrossilamminossima β , di cui riportiamo l'analisi:

I^a sostanza g. 0,2368; CO² g. 0,5301; H²O g. 0,1698.
 II^a " g. 0,2368; N cc. 18,7; 20°; 761 mm.

	Trovato %	Calcolato per C ¹⁵ H ²² O ⁴ N ²
C	61,05	61,17
H	7,9	7,48
N	9,78 (1)	9,52.

La frazione che cristallizza dalla soluzione metilica trattata con acqua fredda si scioglie in parte e la soluzione acquosa, per riscaldamento, dà l'idrossilamminossima β ; la parte insolubile ricristallizzata dall'acqua o dall'alcool si presenta nei cristalli brillanti arrotondati dell'idrossilamminossima α .

Santoninidrossilammonio-idrossilamminossima. Idrossilamminossima β . Santoninossima.

Si adoperano le medesime quantità di santonina e d'idrossilamina della preparazione precedente. La soluzione metilalcolica si concentra, al solito, a b. m. a pressione ridotta. Durante la distillazione (3-4 ore circa) si forma un abbondante precipitato bianco cristallino. Una piccola porzione di esso viene sciolta nell'acqua, dov'è assai solubile a freddo; la soluzione si colora intensamente in rosso violaceo con cloruro ferrico. Distillata la maggior parte dell'alcool e riscaldando in seguito per 6 ore a b. m. a ricadere, il precipitato suddetto non si discioglie. Si filtra, allora, a caldo; il prodotto raccolto lavato con alcool metilico pesa g. 35 ed è quasi totalmente solubile in acqua fredda, solo rimane indietro piccola quantità di santoni-

(1) Le analisi delle sostanze che descriviamo danno, in generale, valori alti per l'idrogeno e l'azoto, non ostante si usino lunghe spirali di rame e ogni precauzione nelle combustioni. Insieme con l'azoto si raccoglie dell'NO. Difatti nella presente determinazione si era ottenuto un volume di gas di 22 cc. a 20° e 751 mm. (per cui si calcola N% 10,4) e noi lo abbiamo corretto a 18,7 cc., dopo averlo mescolato con eccesso d'ossigeno e aver fatto assorbire il biossido formatosi dalla potassa e l'eccesso d'ossigeno dal pirogallato alcalino.

nossima. Dalle acque madri alcooliche dopo alquanti giorni si separa altro precipitato (circa g. 30) in minuti cristalli bianchi frammentati, interamente solubile in acqua fredda. Infine concentrando ancora a b. m. si ha un'altra piccola quantità di detta sostanza. Rimane un liquido assai denso che si tratta con molta acqua: si ottiene, così, un precipitato abbondante (g. 12 circa) esclusivamente formato di santoninossima. La soluzione acquosa fatta bollire deposita della idrossilamminossima β . In questa preparazione non si è riscontrata l'idrossilamminossima α .

La prima frazione del prodotto principale si purifica facendola bollire in alcool metilico carico d'idrossilammina, dove si scioglie stentatamente. Alla soluzione si aggiunge a più riprese etere secco e i piccoli precipitati, che subito si formano, si separano e trascurano perchè contengono cloruro sodico. Poi si lascia in riposo; lentamente si depositano prismetti microscopici allungati, terminati da basi normali, trasparenti, incolori i quali vengono raccolti e lavati con etere. Si sciolgono totalmente in acqua fredda; la soluzione dà la reazione cromatica con cloruro ferrico e per ebollizione genera l'idrossilamminossima β . Con il riscaldamento cominciano ad alterarsi su 170° e si decompongono rapidamente a 230° circa. Tenuti sull'acido solforico nel vuoto fino a costanza di peso danno all'analisi:

Sostanza g. 0,2092; CO² g. 0,3996; H²O g. 0,1598.

	Trovato %	Calcolato per C ¹⁵ H ²⁷ O ⁶ N ³
C	52,09	52,1
H	8,48	7,8

La seconda frazione non contiene, come si è detto, santoninossima ed è altresì esente da cloruro di sodio. Si comporta identicamente alla prima e analizzata senza ulteriore purificazione fornisce i seguenti numeri:

I^a sostanza g. 0,2002; CO² g. 0,3844; H²O g. 0,1496

II^a " g. 0,2646; N cc. 28,05; 21°,5; 759,4 mm.

	Trovato %	Calcolato per C ¹⁵ H ²⁷ O ⁶ N ³
C	52,36	52,1
H	8,30	7,8
N	12,02	12,1

Il prodotto descritto è pochissimo solubile nei comuni solventi organici, e nella proporzione di 1 a 30 circa nell'acqua fredda. La soluzione acquosa riduce il liquido di Fehling a freddo dopo pochi minuti, a caldo subito; appena preparata ha reazione neutra; ma col tempo diviene alcalina per l'idrossilammina che si libera, mentre si separa l'idrossilamminossima β . Questa decomposizione avviene rapidamente nel seguente modo. Si sospende

la sostanza in poca acqua e si riscalda; subito si ha soluzione; dopo qualche minuto di ebollizione si sviluppano vapori alcalini e precipitano i prismetti. Da un grammo in 10 cc. di acqua si ottengono, così, g. 0,7 di idrossilamminossima β . Le acque madri riducono fortemente a freddo il liquido di Fehling, ma si colorano ancora con il cloruro ferrico e ciò anche dopo lunga ebollizione.

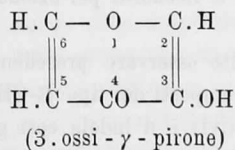
La soluzione in acido cloridrico diluito riduce a freddo subito il liquido di Fehling e alcalinizzata con carbonato sodico separa l'idrossilamminossima β . Questo composto si depona dopo qualche giorno anche dalle soluzioni a freddo in carbonato sodico, ma non da quelle fatte a caldo.

Il prodotto tenuto sull'acido solforico fino a peso costante non perde ulteriormente di peso per riscaldamento a 100° e conserva tutte le sue proprietà. Tenuto qualche ora a 150°-160° sviluppa vapori alcalini; il residuo non si scioglie più in acqua fredda e cristallizzato si riconosce per l'idrossilamminossima β .

Per la composizione e il comportamento noi crediamo che il composto in parola sia il sale d'idrossilammina dell'acido corrispondente alla santoninidrossilamminossima β (1).

Chimica. — *Sulla costituzione dei composti alogenati del 3.ossi- γ -pirone* (2). Nota del dott. I. COMPAGNO, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

L'acido piro-meconico, l'interessante fenolo del nucleo γ -pironico



che da alcuni anni è oggetto di eleganti ricerche (3), fornisce per sostituzione di un atomo d'idrogeno con uno di alogeno i seguenti tre composti: $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{J}$, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}$, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}$. Di questi il secondo è conosciuto sin dal 1845,

(1) Non si è fatto ancora uno studio sistematico del comportamento dei lattoni non saturi e saturi di fronte all'idrossilammina libera. Noi l'abbiamo già intrapreso incominciando dalla cumarina, ftalide, desmotroposantonina ecc.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Palermo.

(3) Cfr. A. Peratoner e R. Spallino, *Sopra alcuni eteri alchilici dell'acido piro-meconico*. Gazzetta chim. ital., 36, I, 14 (1906) e specialmente A. Peratoner, *Sulla tautomeria dell'acido piro-meconico e Sulla trasformazione di derivati dell'acido meconico in ossipiridine*. Questi Rendiconti, sedute 16 marzo e 20 aprile 1902.