

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

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.

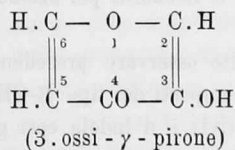
La soluzione in acido cloridrico diluito riduce a freddo subito il liquido di Fehling e alcalinizzata con carbonato sodico separa l'idrossilamminossima β . Questo composto si depona dopo qualche giorno anche dalle soluzioni a freddo in carbonato sodico, ma non da quelle fatte a caldo.

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,

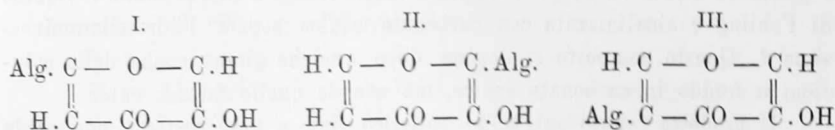
(1) Non si è fatto ancora uno studio sistematico del comportamento dei lattoni non saturi e saturi di fronte all'idrossilammina libera. Noi l'abbiamo già intrapreso incominciando dalla cumarina, ftalide, desmotroposantonina ecc.

(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.

tuttavia la sua costituzione, al pari di quella dell'acido monocloro-piromeconico, non può ritenersi chiarita che solo in parte.

Poichè in tutti tre i composti monosostituiti è conservato il carattere fenolico dell'acido piromeconico, — dipendente, come si sa, dalla presenza dell'ossidrile — è chiaro che la loro struttura deve corrispondere ad uno dei tre seguenti tipi:



Per decidere fra questi, noi possiamo utilizzare come criteri adatti, come subito dirò, anzitutto i modi di formazione di queste sostanze alogenate, in secondo luogo gl'intimi rapporti del 3.ossi- γ -pirone con gli acidi meconico e comenico. Però tali criteri sono sufficienti nel caso dell'acido jodo-piromeconico, e c'indicano senz'altro il tipo di struttura II; invece, nel caso degli acidi cloro- e bromo-piromeconici, essi pur conferendo allo stesso tipo II un elevato grado di probabilità, non ne recano una dimostrazione assolutamente rigorosa.

L'acido *jodo-piromeconico* fu ottenuto per la prima volta da Brown nel 1845 per azione del monocloruro di jodio sopra una soluzione acquosa di acido piromeconico (1) e la sua costituzione rimase per lungo tempo oscura, al pari di quella dell'ossipirone medesimo. Il quesito si avvia alla soluzione solo nel 1898, allorchè lo stesso acido jodurato descritto da Brown viene ottenuto da Peratoner e Leonardi per azione dell'acido jodico sull'acido piromeconico (2).

Come Angeli aveva fatto osservare precedentemente (3), l'azione jodurante dell'acido jodico sui composti del tipo R-CH₂-R' (in cui R ed R' sono dei radicali ossigenati negativi) è d'indole così generale che può senz'altro utilizzarsi come criterio diagnostico per l'aggruppamento cheto-metilenico —CH₂—CO—. Il nuovo modo di formazione dell'acido jodo-piromeconico indicava dunque chiaramente che l'alogeno si era sostituito ad un atomo d'idrogeno metilenico.

Frattanto, con altro ordine di esperienze (4), Peratoner dimostrava nell'ossi-pirone la presenza di un aggruppamento cheto-metilenico e ne riusciva a stabilire in modo indiscutibile la posizione nella molecola; in conseguenza

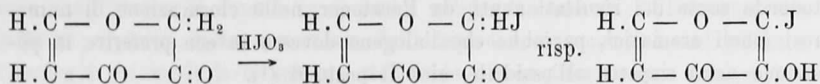
(1) Annalen der Chemie, 22. 321-6.

(2) Gazzetta chim. ital., 28, II. 297 (1898).

(3) Ibid., 23, I, 430; II, 97 (1893).

(4) Vedi la Nota preliminare pubblicata nei Rend. della R. Acc. dei Lincei, seduta del 16 marzo 1902.

di ciò la reazione accennata dell'acido jodico sull'ossi-pirone venne senz'altro a risolvere la struttura dell'acido jodo-piromeconico:



Dal punto di vista storico il nesso fra le esperienze ora citate non è in verità quello che risulta dalla mia esposizione; inquantochè l'obiettivo di Peratoner non fu quello di assodare la costituzione dell'acido jodo-piromeconico, bensì quello di chiarire la struttura dell'ossi-pirone. Ed a questo proposito è da notarsi che la reazione dell'acido jodico recò un certo contributo in questo senso, fornendo per la prima volta indizio del gruppo cheto-metilenico; tuttavia è chiaro che essa non poteva, da sola, risolvere interamente il quesito: infatti la posizione di questo gruppo nella molecola si potrebbe *a priori* immaginare essenzialmente diversa da quella che indicano in modo certo le esperienze sulla scissione idrolitica. Se però, astrazion fatta dalla cronologia di queste diverse ricerche, si guarda al loro insieme, si riconosce tosto che le varie parti del piano generale si completano a vicenda; così ad esempio, passando dalla reazione dell'acido jodico a quella del nitrito di etile e dei sali di diazonio, si trova una brillante conferma per il gruppo cheto-metilenico, e d'altro canto, tornando dalle esperienze di scissione (che dimostrano il posto dei gruppi desmotropi $-\text{CH}_2-\text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}=\text{C.OH}$ - nella molecola) alla reazione dell'acido jodico, si perviene in modo assai netto al tipo di struttura II superiormente dato. La dimostrazione di questa struttura per l'acido jodo-piromeconico è dunque contenuta implicitamente nella letteratura.

Non così per gli acidi *cloro-* e *bromo-piromeconici*. In questi casi possono farsi valere in favore dello stesso tipo di struttura, con l'alogeno in 2, soprattutto dei motivi di analogia; nondimeno la dimostrazione sperimentale, *diretta*, manca, e manca del resto — considerandosi la questione con rigore — anche quell'analogia col modo di formazione dell'acido jodo-piromeconico, che, sola, potrebbe giustificare l'analogia di struttura.

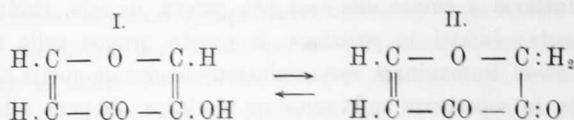
L'acido cloro-piromeconico è stato ottenuto per la prima volta da Peratoner e Leone facendosi agire sull'ossi-pirone eccesso di cloruro di solforile (1). Questo particolare modo di formazione ha riscontro nella clorurazione dei fenoli aromatici con lo stesso reattivo, epperò costituirebbe un argomento di più in favore dell'analogia fra l'ossi-pirone e i fenoli; ma riguardo alla struttura del composto alogenato esso non possiede un significato decisivo. Infatti, una volta data per l'acido piromeconico la costituzione sopraindicata di γ -piron-3-òl, non si scorge una ragione speciale per cui

(1) Gazzetta chim. ital. 24, II, 75 (1894).

l'atomo di cloro debba preferire il posto 2; la sostituzione dell'alogeno nei posti 5 e 6 non sembra *a priori* meno probabile di quella in 2, ed anzi, tenendo conto dei risultati avuti da Peratoner nella clorurazione di numerosi fenoli aromatici, parrebbe che l'alogeno dovesse invece preferire la posizione *para* rispetto all'ossidrile, cioè il posto 6 (1).

Noi possiamo però assegnare all'acido cloro-piromeconico lo stesso tipo di struttura con l'alogeno in 2, che è ben stabilito per l'acido jodurato, soltanto avendo riguardo al fenomeno di tautomeria che si mostra sull'ossipirone.

Seppure non si voglia supporre che nelle molecole di questa sostanza, considerate nello stato d'inattività chimica, sussista già un equilibrio fra le due forme isomere, enolica e chetometilenica:



deve in ogni caso ammettersi che una di queste forme, supposta per sè stessa rigida, si converta nell'altra in presenza di sostanze che con quest'altra forma reagiscono facilmente. (Ciò nel senso dell'ipotesi della pseudomeria emessa da Baeyer in tesi generale).

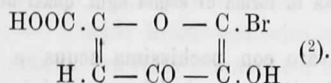
Nel caso nostro, allora, il cloruro di solforile potrebbe occasionare la forma II (se questa già non esiste in equilibrio con la I) nella quale, come è evidente, non si può più parlare di equivalenza fra l'idrogeno in 5 e 6 e l'idrogeno in 2. Considerandosi anzi la cosa sotto questo aspetto, si potrebbe già riconoscere nell'ossipirone una diversità dell'idrogeno in 2 da quello in 5 e in 6; infatti è chiaro che le condizioni di mobilità epperò anche di « reattività » di tale idrogeno devono fundamentalmente differire da quelle degli atomi in 5 ed in 6. Per conseguenza anche al cloro-ossipirone si potrebbe assegnare con elevato grado di probabilità una struttura analoga a quella dell'acido jodo-piromeconico, per quanto non si possa parlare di analogia nei loro modi di formazione. Se però si riuscisse, d'altro canto, a fornire una dimostrazione diretta, *sperimentale*, di quella struttura, anche le idee ora manifestate sulla condizione speciale dell'idrogeno in 2 riceverebbero ulteriore fondamento. Sarebbe poi indifferente da questo punto di vista, se non più opportuno, che una simile dimostrazione si arrecasse invece per il bromo-ossipirone, inquantochè questa sostanza viene ottenuta direttamente dall'acido piromeconico per azione del bromo (entrambi in soluzione acquosa) (2).

Anche la via da seguirsi per giungere a tale dimostrazione si presenta in tal caso molto semplice, teoricamente, avuto riguardo agli intimi rapporti

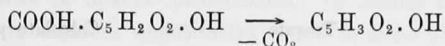
(1) Gazzetta chim. ital., 28, I, 201 (1898).

(2) Annalen der Chemie, 84, 41.

genetici che corrono fra gli acidi meconico, comenico e piromeconico. A me pare che si possa pervenire, con ugual grado di probabilità, alla stessa struttura con l'atomo di bromo in 2 anche indipendentemente dall'osservazione fatta a proposito della tautomeria dell'ossipirone, invocandosi cioè soltanto l'analogia nei modi di formazione dell'acido bromo-piromeconico e del carboacido, bromo-comenico. Infatti quest'ultimo si ottiene in modo del tutto analogo al primo facendosi agire il bromo sulla soluzione acquosa dell'acido comenico libero (1) e dal suo comportamento è fuori dubbio la costituzione seguente:



Ciò posto non è difficile scorgere in quale esperienza potrebbe risiedere la dimostrazione *diretta* della struttura dell'acido bromo-piromeconico. Considerandosi il rapporto tanto semplice che sussiste fra gli acidi comenico e piromeconico, e in particolar modo la facilità con cui dall'uno si passa all'altro:



basterebbe allo scopo ottenere l'acido bromo-piromeconico per semplice distillazione dell'acido bromo-comenico.

Ed in realtà questa trasformazione mi è riuscita.

ESPERIENZE.

1. *Preparazione dell'acido bromo-piromeconico per azione del bromo sul 3.ossi-γ-pirone.* — Poichè nel mio piano di ricerca si trattava di confrontare il bromo-ossipirone, eventualmente ricavato dall'acido bromocomenico, con il bromo-ossipirone già ottenuto da Brown per azione del bromo sull'acido piromeconico, così cominciai dall'eseguire questa reazione onde meglio conoscere l'acido di Brown. A ciò fui indotto anche dal fatto che nella Memoria di questo autore (l'unico che si sia occupato dell'acido bromurato in parola) non si trova indicato per l'acido bromo-piromeconico alcun punto di fusione. Tuttavia, nel corso della preparazione, potei convincermi che le indicazioni date a questo riguardo da Brown sono molto vaghe: sulla loro traccia non sarebbe possibile preparare l'acido bromurato se non con esito incerto, con rendimento incostante ed in ogni caso esiguo (3), epperò non ritengo inopportuno descrivere le condizioni che io, in una serie sistematica

(1) Mennel, Journ. f. prakt. Ch., 26, 465 (1882).

(2) Peratoner e Castellana, Gazzetta chim. ital., 36, I, 21 (1906).

(3) Ciò vale specialmente per il caso in cui si adoperi eccesso di bromo; vedi Brown, loc. cit.

di tentativi, trovai più favorevoli sia per il rendimento in prodotto, sia per la purezza di questo.

Secondo le mie esperienze si consegue il rendimento del 50 % (il massimo possibile, compatibilmente con l'ossidazione prodotta dal reattivo, la quale non si può ridurre al di sotto di un certo limite) adoperandosi l'acido piromeconico in soluzione acquosa satura a freddo ed aggiungendovisi, a piccole porzioni, acqua di bromo al 3,5 % nella misura di 60 cm. per ogni grammo d'acido. La bromurazione si esegue del resto a temperatura ordinaria e, dopo essersi aggiunto tutto il bromo, il liquido di reazione si lascia in riposo per 12-24 ore. Trascorso questo tempo, la massima parte dell'acido bromo-piromeconico si è già separata in forma di soffici aghi, quasi bianchi.

Dal prodotto, lavato con pochissima acqua e disseccato nel vuoto su acido solforico, si può ottenere poi il bromo-ossipirone affatto puro, mediante semplice sublimazione nel vuoto. La temperatura più opportuna per ciò è compresa fra 130-140°; il prodotto che si ricava in tal modo forma magnifici cristalli aghiformi, e, come io ho trovato, fonde nettamente a 182°.

Analisi: Sostanza gr. 0.2134 → Ag Br gr. 0.2089 (Dumas).

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8O_3$
Bromo %	41,65	41,88

Etere metilico. Come già è noto dai lavori di Peratoner ed allievi ⁽¹⁾, per vari derivati dell'acido piromeconico, anche l'eterificazione del bromoderivato in parola si effettua nel modo più semplice col diazo-metano.

La reazione tra la sostanza finamente polverizzata e il diazo-idrocarburo in soluzione eterea si compie a temperatura ordinaria e diviene un po' lenta solo verso la fine, allorchè la soluzione eterea del reattivo si è resa molto diluita. Alla fine dell'operazione il liquido ha acquistato per lo più un colorito rossastro per la formazione di resina, tuttavia ciò non pregiudica notevolmente la purezza dell'etere risultante. Il liquido etereo, previa filtrazione, viene distillato in massima parte; dal residuo si ottengono dopo conveniente riposo grossi cristalli intricati, a guisa di dendriti, leggermente colorati in giallo.

Il prodotto puro può ottenersi da quello grezzo o per sublimazione nel vuoto a 100-110° o, ancora meglio, per cristallizzazione da un miscuglio (a volumi eguali) di benzolo con etere di petrolio. Esso forma allora magnifici aghi bianchi, splendenti, che fondono nettamente a 99° e sono alquanto solubili in acqua ⁽²⁾ ed in quasi tutti i solventi organici.

Per l'analisi la sostanza pura venne ottenuta cristallizzandosi dal suddetto miscuglio di benzolo ed etere petrolico del prodotto già depurato una prima volta per sublimazione.

⁽¹⁾ La soluzione acquosa non viene alterata dai sali ferrici.

⁽²⁾ Gazz. chim. ital., 36, I, 4 (1906).

Analisi:

Bromo (Dumas). Sostanza gr. 0,2081 → Ag Br gr. 0,1918.
 Ossimetile (Zeisel). " " 0,2868 → Ag I " 0,3330.

	Trovato	Calcol. per $C_8H_8O Br (OCH_3)$
Bromo %	39,12	39,02
-O.CH ₃	15,30	15,12

2. *Formazione dell'acido bromo-piromeconico nella distillazione dell'acido bromo-comenico.* — L'acido bromo-comenico di cui mi servii nelle diverse esperienze sotto riferite era stato ottenuto col metodo di preparazione suggerito da Peratoner e Castellana ⁽¹⁾ ed aveva il punto di decomposizione 190°, indicato nella letteratura.

I tentativi da me fatti per trasformare pirogenicamente l'acido bromo-comenico nel corrispondente bromo-ossipirone con l'alogeno in 2, furono molteplici ed in ogni caso potei constatare che la trasformazione desiderata aveva sempre luogo benchè in misura piccolissima; in nessun caso mi riuscì invece di condurla in maniera quantitativa o per lo meno di elevarne in modo notevole il rendimento. A questo fine non mancai di variare in più guise le condizioni d'esperienza; ma non ebbi per ciò risultati notevolmente migliori. La difficoltà in cui si urta risiede soprattutto nella decomponibilità relativamente facile al calore dei due composti bromurati. Mentre la trasformazione pirogenica dell'acido comenico in ossipirone procede abbastanza liscia, nel caso dell'acido bromo-comenico la presenza dell'alogeno complica in modo deplorabile l'andamento della distillazione secca. Così, al di sotto di una certa temperatura, 230°, non si riesce a conseguire che una distillazione pura e semplice dell'acido bromo-comenico, mentre a temperature non molto più elevate, 280-300°, alle quali del resto avviene ancora in parte la sublimazione del materiale di partenza, si verifica irrimediabilmente una decomposizione più o meno profonda di questa nella quale si elimina altresì la massima parte dell'alogeno. Ed a ciò non si può ovviare eseguendosi la distillazione a pressione ridotta, nè circondandosi di ogni cautela perchè la temperatura a cui si espone l'acido bromo-comenico non oltrepassi i limiti ritenuti più opportuni.

Così intrapresi più volte la stessa reazione in ambiente molto rarefatto di anidride carbonica esponendo la sostanza a diverse temperature comprese fra 220 e 280°, ma anche in tal caso vi è sempre dell'acido bromo-comenico che sublima, mentre l'ossipirone bromurato si forma solo in quantità irrisoria e non si isola che a grande stento dal prodotto di distillazione ⁽²⁾. Anche

⁽¹⁾ Loc. cit.

⁽²⁾ È probabile che la formazione dell'acido bromo-piromeconico non avvenga nella stessa misura, limitatissima, in cui lo si isola infine dai prodotti della distillazione, ma

l'aggiunta di una polvere inerte ben conduttrice del calore, quale ad es. la grafite, che mescolai in parecchie operazioni all'acido bromo-comenico, con l'intento di somministrare il calore nel modo più uniforme, non apportò nel senso desiderato un miglioramento degno di nota.

Il modo di operare a cui mi attenni in fine, dopo molteplici esperienze riuscite infruttuose, fu il seguente:

L'acido bromo-comenico, accuratamente disseccato, venne disposto sopra navicelle di porcellana in una canna usuale di combustione, aperta alle due estremità, e riscaldato per parecchie ore ad una temperatura vicina a 250°. La canna imboccava da un lato in un collettore sferico di grandezza adeguata, mentre dall'altra estremità era connessa con un apparecchio di Kipp che forniva una corrente regolare di anidride carbonica pura e secca. Il riscaldamento, tranne rare volte, non si faceva a fuoco diretto: per lo più la canna attraversava una piccola caldaia tubolare di rame, dentro la quale si facevano bollire opportuni liquidi ricavati dalla distillazione frazionata del petrolio.

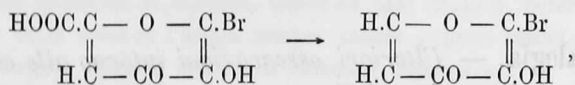
Alla fine dell'operazione si trovava raccolto nel collettore un liquido bruniccio, oleoso, mescolato a sostanza solida; un miscuglio analogo era altresì osservabile nell'estremità della canna (dalla parte del collettore) che durante l'esperienza era rimasta a bassa temperatura, benchè ivi fosse piuttosto preponderante la parte solida. Questa parte, senza che fosse necessario sottoporsi a speciale trattamento, si chiarì subito per acido bromo-comenico inalterato; non mi fu difficile isolarne in vari punti piccole porzioni e queste, spremute solo fra carta e disseccate nel vuoto sopra acido solforico, mostrarono tutte il punto di decomposizione 190° dell'acido bromurato di partenza.

In modo analogo potei accertare questa stessa natura anche nella parte solida che rimaneva nel collettore, epperò non restava al mio esame che soltanto il liquido bruniccio, oleoso, sopra menzionato; tuttavia era ovvio (indipendentemente dal risultato negativo sino allora avuto per le porzioni di prodotto solido, distaccate dalla canna e dal collettore) ricercare il bromo-ossipirone su quel liquido. Questo potevasi essenzialmente considerare come una soluzione acquosa, alquanto concentrata, di acido bromidrico ⁽¹⁾, colorata naturalmente dai prodotti pirogenici di decomposizione: all'aria umida esso mandava densi fumi e trattato con nitrato d'argento, in presenza d'acido ni-

piuttosto che l'acido bromo-piromeconico formatosi in un primo tempo si decomponga in seguito profondamente. Difatti la facile decomponibilità al calore dell'acido bromo-piromeconico è nota già dal lavoro di Brown. « Sottoposto alla distillazione secca — dice l'autore — l'acido fonde e poi si annerisce, mentre si svolge acido bromidrico in grande quantità ».

(1) Tanto l'acqua quanto l'idracido provengono naturalmente da una profonda alterazione del materiale di partenza.

trico, mostrava contenere una quantità non indifferente di HBr. Ora l'acido bromo-piromeconico che si attende dal bromo-comenico



sia pure diverso dal bromo-ossipirone noto, dovrebbe sempre essere, a somiglianza dell'ossi-pirone, alquanto solubile in acqua, epperò il distillato oleoso in parola avrebbe potuto benissimo contenere bromo-ossipirone qualora l'acido bromo-comenico si fosse parzialmente decomposto secondo il superiore schema.

L'esperienza confermò questa previsione: infatti, trattando più volte il distillato con cloroformio (che non discioglie il carbo-acido bromurato) riuscii ad estrarne una sostanza cristallina che possedeva tutti i caratteri di un acido bromo-piromeconico. Così, portata in soluzione acquosa, essa forniva con cloruro ferrico la reazione cromatica caratteristica dei composti alogenati dell'ossipirone, cioè la colorazione rossa notevolmente diversa da quella che dà l'ossipirone medesimo; e d'altra parte essa non poteva essere un acido carbossilico, giacchè non reagiva affatto sui carbonati.

Per isolare tale sostanza in stato di purezza e poterne così assodare la natura in modo non dubbio, svaporai anzitutto i vari estratti cloroformici disseccati e trattai indi il residuo secco con piccolissime quantità di cloroformio allo scopo di eliminare le tracce di bromo (o di acido bromidrico) ancora presenti. Il nuovo residuo, una sostanza cristallina bianca, conteneva tuttora bromo epperò *costituiva veramente l'acido bromo-piromeconico atteso*. La migliore conferma della sua natura la ebbi nel confronto diretto col bromo-ossipirone da me preparato, trattato analogamente con cloroformio, nonchè nel suo punto di fusione che trovai sito a 182°, coincidente cioè col punto di fusione che io stesso avevo determinato sull'acido monobromo-piromeconico purissimo, analizzato. Anche il miscuglio di questi due prodotti fuse del resto egualmente a 182°. Adunque, per quanto il rendimento nella reazione descritta sia estremamente misero, non esito punto ad affermare che nella distillazione secca dell'acido bromo-comenico si forma l'acido bromo-piromeconico di Brown secondo lo schema sopra indicato.

In tal modo viene dimostrato sperimentalmente per quest'acido il tipo di struttura II (pag. 70) che finora era confortato soltanto dalle idee sopra esposte circa la tautomeria dell'ossipirone. Epperò è chiaro che in questo risultato, cioè nella struttura dell'acido bromo-piromeconico ora assodata in modo diretto, si può trovare, inversamente, una buona conferma di quelle idee. Vi è nella molecola dell'ossipirone un atomo d'idrogeno sostituibile da alogeno e quest'atomo è uno di quelli del gruppo metilenico. Anche per l'acido cloro-piromeconico si potrà dunque accettare senz'altro la formula di struttura II che ha l'alogeno in 2.