

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

che definisce la velocità di propagazione c , in funzione della lunghezza d'onda λ e della profondità del canale h .

8. — Queste ed altre soluzioni approssimate sono state oggetto di numerose ricerche sia in ragione dell'interesse pratico, sia perchè la soluzione rigorosa del problema sembrava poco accessibile: almeno, prendendo direttamente le mosse delle equazioni idrodinamiche e cercando di applicare i metodi generali di integrazione. Ridotta come è ora ⁽¹⁾ la questione allo studio dell'equazione (E) [mista e non lineare, ma relativa ad un'unica funzione olomorfa $w(f)$], parmi fondata la speranza che le risorse dell'analisi moderna non si mostreranno inefficaci.

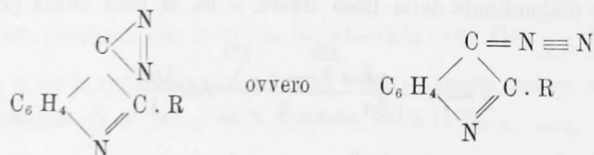
Chimica. — *Nuove reazioni degli indoli e dei pirroli* ⁽²⁾.
Nota del Corrispondente A. ANGELI e G. MARCHETTI.

In alcune precedenti comunicazioni abbiamo messo in rilievo che gli indoli e pirroli che hanno libero l'atomo di idrogeno in posizione β , per azione del nitrito d'amile oppure del nitrato di etile (in presenza di alcoolato sodico oppure di sodio metallico) con grande facilità forniscono i composti sodici dei derivati nitrosi e nitrici corrispondenti:



e che tale fatto stabilisce una nuova analogia fra il comportamento degli indoli e pirroli e quello dei fenoli.

Tali prodotti, per riduzione, forniscono gli amminoderivati, i quali per trattamento con acido nitroso danno i composti diazoici:



⁽¹⁾ Va notato che il sig. P. Rudzki (*Math. Ann.*, B. L., 1898; pagg. 269-281) era già riuscito con un ingegnoso artificio a liberarsi delle condizioni ai limiti, sfruttando la teoria delle funzioni. Tuttavia la effettiva determinazione della sua funzione ausiliaria θ implica ancora una discussione di tipo incognito. La (E) sintetizza invece nitidamente tutta la difficoltà.

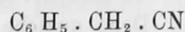
⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

Anche questa reazione, come ognuno vede, procede in modo analogo a quanto si verifica per gli amminofenoli.

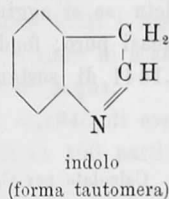
Le nuove esperienze, che descriveremo nella presente comunicazione preliminare, si riferiscono invece ai prodotti di condensazione che si possono ottenere dagli indoli e pirroli con gli eteri degli acidi carbossilici e che del pari si compiono in presenza di alcoolato sodico ovvero di sodio metallico.

Tali reazioni corrispondono perfettamente a quelle che Claisen ed altri chimici hanno effettuato sopra i chetoni, eteri carbossilici ecc. e perciò trovano un esatto riscontro in quelle che presentano gli ordinari composti alifatici ovvero a catena aperta, che cioè non possiedono più quei caratteri, molte volte non bene definibili, che di solito vengono chiamati aromatici.

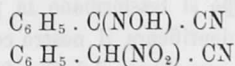
E per limitarci ad un solo esempio, ricorderemo a questo riguardo che le nuove reazioni da noi scoperte trovano un completo parallelismo con quelle che presenta il cianuro di benzile:



e che l'analogia apparisce ancora più evidente quando si comparino fra di loro le formole di struttura dell'indolo e del nitrile fenilacetico:



Infatti anche il cianuro di benzile, a parità di condizioni, fornisce l'isonitroso ed il nitroderivato



e può condensarsi con gli eteri carbossilici.

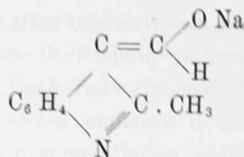
Ancora non è stato studiato il modo di comportarsi dell'amminoderivato rispetto all'acido nitroso, ma non v'ha dubbio che esso pure, come è stato osservato per composti analoghi, fornisca un prodotto diazoico.

Per le nostre esperienze abbiamo impiegato l' α -metilindolo, come il più facilmente accessibile, riservandoci di estendere le nuove reazioni anche agli altri derivati dell'indolo e del pirrolo.

Azione del formiato di amile.

Come nei casi analoghi, è preferibile impiegare il formiato di amile invece dell'etere etilico.

Si ottiene così un sale sodico al quale molto probabilmente spetta la struttura :



dal quale, anche per semplice azione dell'acqua, con tutta facilità si può avere il prodotto libero che è identico alla metilindolaldeide di Plancher e Ponti.

Come gli altri composti ossimetilenici, non reagisce con la biossiammoniacca.

Una molecola di metilchetolo e di etilato sodico vennero sciolti in etere assoluto ed al liquido raffreddato con ghiaccio, si aggiunge poco per volta una molecola di formiato di amile. Dopo qualche giorno si separa un prodotto che raccolto su filtro venne lavato con etere assoluto: si ottiene così una polvere giallognola che attira l'umidità dell'aria.

Non si scioglie completamente nell'acqua perchè in gran parte viene subito idrolizzato; la decomposizione è completa se si aggiunge qualche goccia di acido acetico. Il prodotto separato è quasi puro; fonde a 198° ed all'analisi ha dato i seguenti numeri: gr. 0,1441 di sostanza fornirono cc. 11,5 di azoto a 22° e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$
N	9,14	8,82

Al pari del prodotto di Plancher e Ponti, dall'etere acetico si deposita in lunghi aghi che col tempo si trasformano in prismi incolori.

Allo scopo di meglio identificare il nostro composto con la sostanza che Plancher e Ponti ottennero per azione del cloroformio e potassa sull' α -metilindolo ne preparammo il *p*-nitrofenilidrazone.

gr. 0,105 diedero cc. 17,1 di azoto a 12 e 751 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$
N	19,28	19,05

Il semicarbazone venne purificato dall'alcool.

gr. 0,1304 di sostanza diedero cc. 29,6 di azoto a 23° e 755 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$
N	26,01	25,97

In modo analogo reagisce col formiato di amile il α - α -dimetilpirrolo. In questo caso però dall'etere non si separa il sale sodico, e perciò, data la piccola quantità di prodotto di cui potevamo disporre, scacciato l'etere, trattammo direttamente il residuo con soluzione acetica di *p*-nitrofenilidrazina. Dal liquido, intensamente colorato in rosso bruno, dopo qualche giorno si separano cristalli lucenti, colorati in rosso che hanno tutto l'aspetto dell'acido cromico. Si scioglie in acetone ed in alcool, da cui si separa in aghetti che fondono a 210°.

gr. 0,0944 di sostanza diedero cc. 18,0 di azoto a 25° e 739 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{14}N_4O_2$
N	21,72	21,70

Azione dell'ossalato etilico.

Si opera come nel caso precedente; solamente, invece di etilato sodico, venne impiegato sodio metallico ridotto in fili. Dopo qualche giorno si separa un sale che si lava con etere e quindi si decompone con acqua acidulata con poco acido acetico. Il prodotto che si ottiene viene ricristallizzato dal benzolo, da cui si separa in aghi gialli che fondono a 126°.

L'analisi diede i seguenti risultati:

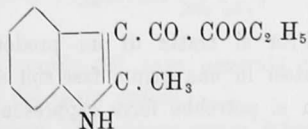
I. gr. 0,1589 di sostanza fornirono gr. 0,3940 di anidride carbonica e gr. 0,0843 di acqua.

II. gr. 0,1945 di sostanza fornirono cc. 10,7 di azoto a 24° e 740 mm.

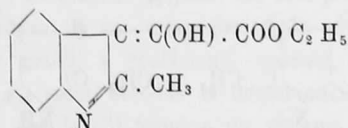
Da cui in 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{12}NO_3$
	I.	II.	
C	67,62	—	67,53
H	5,88	—	5,62
N	—	6,17	6,06

Si tratta quindi dell'etere α -metilindolossalico al quale spetta senza dubbio la formola:



ovvero la tautomera:



Per riscaldamento con soluzione acquosa alcoolica di potassa, questo etere viene facilmente saponificato; acidificando il liquido, si separa l'acido, che, a differenza dell'etere, è quasi insolubile in benzolo ed in etere; si scioglie facilmente in alcool ed in acetone.

Per riscaldamento imbrunisce, e verso 190° si decompone con sviluppo gassoso; bollito con acido solforico diluito, colora intensamente il liquido in rosso fucsina.

gr. 0,2001 di sostanza diedero cc. 12,1 di azoto a 17° e 744 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_9NO_3$
N	6,97	6,89

Azione dell'acetato di etile.

Si operò come nei casi precedenti, vale a dire si impiegarono quantità equimolecolari di α -metilindolo, etere acetico ed etilato sodico, in soluzione eterea. In questa reazione ancora non ci fu possibile avere il derivato monoacetilico. Si scaccia l'etere ed il residuo viene distillato in corrente di vapore che trasporta il metilindolo che non ha reagito. Rimane indietro una sostanza che si purifica dal benzolo bollente; si ottiene così in cristalli splendidi che fondono a 203°.

All'analisi diede i seguenti risultati.

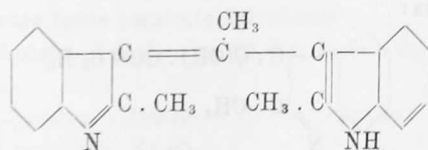
I. 0,1814 di sostanza diedero gr. 0,5570 di anidride carbonica e 0,1080 di acqua.

II. gr. 0,1349 di sostanza diedero cc. 11,9 di azoto a 23° e 742 mm.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{20}H_{18}NO_2$
	I.	II.	
C	83,73	—	83,92
H	6,61	—	6,29
N	—	9,93	9,79

Con tutta probabilità si tratta di un prodotto di condensazione del derivato acetilico formatosi in una prima fase con una molecola di metilindolo, e la sua struttura si potrebbe forse rappresentare con lo schema:



che sarebbe analogo a quello dei prodotti di condensazione fra indoli ed aldeidi preparati da Emilio Fischer.

Questa sostanza, che si forma in piccola quantità, per azione dell'acido nitroso, assieme con una resina dà un composto che possiede i caratteri del nitrosometilindolo.

Proseguiremo lo studio di queste reazioni.

Meccanica. — *Un teorema sulle equazioni dell'elasticità.* Nota di O. TEDONE, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Allo scopo di dare alla nostra esposizione maggiore semplicità e simmetria, abbandoneremo le abituali notazioni ed indicheremo, intanto, con x_1, x_2, x_3 le coordinate cartesiane di un punto e con u_1, u_2, u_3 le componenti dello spostamento. Il teorema che ci proponiamo di stabilire, ponendo:

$$(1) \quad Df = \sum_{i,j} a_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}, \quad a_{i,j} = a_{j,i}; \quad \theta = \sum_{i,j} \alpha_{i,j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j}; \quad i, j = 1, 2, 3$$

ed indicando con $a_{i,j}, \alpha_{i,j}$ certe costanti, risponde alla seguente domanda: *Sotto quali condizioni le equazioni dell'equilibrio elastico possono porsi sotto la forma:*

$$(2) \quad Du_i + \sum_j \beta_{i,j} \frac{\partial \theta}{\partial x_j} = 0, \quad i = 1, 2, 3,$$

le β essendo altre costanti?

Quando ciò accada θ soddisfa all'equazione del second'ordine

$$(3) \quad D\theta + \sum_{h,k} A_{h,k} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_h \partial x_k} = 0, \quad A_{h,k} = \sum_i \alpha_{i,h} \beta_{i,k}$$

mentre le u_i , come nel caso dell'isotropia, soddisfano ad una stessa equazione del quart'ordine

$$(4) \quad D \left(Du_i + \sum_{h,k} A_{h,k} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_h \partial x_k} \right) = 0,$$

diversamente da ciò che accade nel caso generale in cui le u_i soddisfano ad una stessa equazione del sesto ordine.

2. Affinchè le equazioni (2) possano essere interpretate come equazioni di equilibrio elastico è necessario, intanto, che esse possano ottenersi annullando la variazione prima di un integrale triplo esteso ad una funzione omogenea, di secondo grado, a coefficienti costanti, delle derivate prime delle u_i rispetto alle x_j , ossia, secondo la denominazione introdotta dal Somigliana, è necessario che le (2) formino un sistema simmetrico. Si trova