

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 febbraio 1913.

P. BLASERNA Presidente

MEMORIE E NOTE

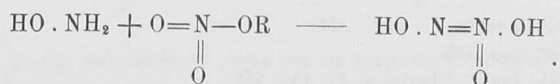
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — Considerazioni ed esperienze sulla costituzione degli azossicomposti. Nota I^a del Socio ANGELO ANGELI.

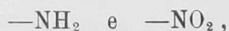
In questi ultimi anni vennero fatte a questa Accademia diverse comunicazioni sopra questo argomento, le quali si riferiscono a ricerche eseguite in gran parte insieme coi dottori Luigi Alessandri, Bruno Valori e Mario Ajazzi-Mancini; e siccome i fatti trovati sono oramai numerosi, così giudico opportuno di riunirli in questa Nota, allo scopo principalmente di poter meglio coordinare e discutere i risultati delle esperienze finora eseguite.

ALCUNI PRODOTTI CHE HANNO STRUTTURA ANALOGA
A QUELLA DEGLI AZOSSICOMPOSTI AROMATICI.

Come ho avuto occasione di riferire a suo tempo, gli eteri dell'acido nitrico, in presenza di etilato sodico, reagiscono sull'idrossilammina in modo analogo agli eteri degli acidi carbossilici, per dare il sale sodico dell'*acido nitroidrossilamminico*:

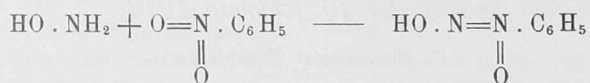


Siccome si tratta di un processo di condensazione che si compie essenzialmente fra i due residui

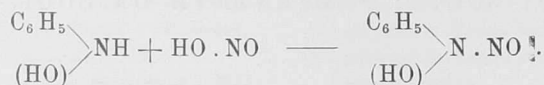


era chiaro che una reazione analoga era da aspettarsi che avvenisse anche fra idrossilammina ed i veri nitroderivati, ovvero anche fra amminocomposti ed eteri dell'acido nitrico. L'esperienza ha subito confermato le mie previsioni.

Idrossilammina e nitrobenzolo infatti, in presenza di etilato sodico, si combinano con tutta facilità, per dare un prodotto che io ho riguardato come l'*ossima del nitrobenzolo*

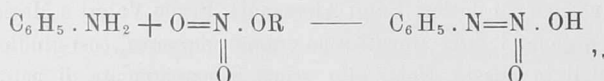


ma che d'altra parte si dimostrò identico a la cosiddetta nitrosifenilidrossilammina ottenuta per la prima volta da Wohl ⁽¹⁾ e, poco dopo, da E. Bamberger ⁽²⁾, per azione dell'acido nitroso sopra la fenilidrossilammina:



Ma più avanti dirò per quali ragioni si debba preferire la formola di struttura da me proposta per questa sostanza.

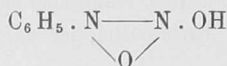
Reciprocamente, io ho trovato pure che anche anilina e nitrato di etile reagiscono in modo perfettamente analogo, sebbene il processo sia assai più lento:



per dare i sali dell'*acido diazobenzolico*, che rappresenta la forma tautomera della fenilnitrammina:



Ora, siccome taluni chimici attribuiscono all'acido diazobenzolico la forma ⁽³⁾

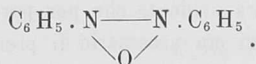


⁽¹⁾ Berliner Berichte, 27, pag. 1435.

⁽²⁾ Ibid., 27, pag. 1553.

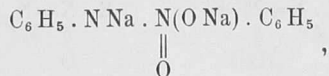
⁽³⁾ Hantzsch, Berliner Berichte, 35, pag. 258

che Bamberger e Baudisch ⁽¹⁾ vorrebbero assegnare perfino alla stessa nitrosofenilidrossilammina (nel qual caso si finirebbe con l'attribuire una stessa struttura a due prodotti completamente diversi), subito si vede che queste sostanze stanno in rapporto molto stretto con gli *azossicomposti aromatici*, nei quali pure, in modo del tutto arbitrario perchè mancante di ogni base sperimentale, viene ammessa l'esistenza dell'anello:

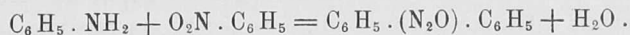


Ammesse perciò vere le formole da me prima stabilite, ne veniva la conseguenza che anche all'azossibenzolo doveva aspettarne una analoga.

Ed anche quest'altra mia supposizione ha subito avuto una certa conferma, giacchè, facendo agire l'anilina sul nitrobenzolo, in presenza di sodio metallico, ho avuto un sale sodico, probabilmente della forma



il quale in presenza di acqua in parte viene idrolizzato nei suoi componenti, anilina e nitrobenzolo, ed in parte si trasforma in azossibenzolo:



Per analogia alle formole da me proposte per le sostanze precedenti ⁽²⁾



⁽¹⁾ Berliner Berichte, 42, pag. 3572.

⁽²⁾ L'acido diazobenzolico fornisce l'O-etero, identico a quello che si ha anche dal sale d'argento. In buona armonia con queste formole stanno anche i valori delle costanti di affinità di queste sostanze, determinati da Hantzsch (Berliner Berichte, 35, pag. 266);

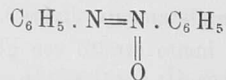
$$\begin{array}{ll} \text{acido diazobenzolico} & K = 2,3 \cdot 10^{-6} \\ \text{nitrosfenilidrossilammina} & K = 5 \cdot 10^{-6} \end{array}$$

Il primo è un acido circa quattro volte più forte della seconda. Una stessa differenza era da aspettarsi per i due acidi da noi preparati:

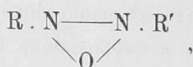


ma la loro grande insolubilità in acqua non ha permesso di sottoporli a misure di conducibilità elettrica.

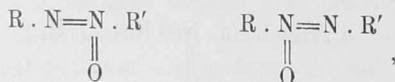
ne veniva la conseguenza che anche all'azossibenzolo ordinario si dovesse attribuire la struttura:



e perciò ho subito cercato di verificare in altro modo e, più sicuro, l'esattezza delle mie vedute. Era evidente che per portare qualche luce in favore dell'una o dell'altra ipotesi era necessario di prendere in attento esame gli *azossicomposti misti*, vale a dire quelli che contengono due radicali diversi, i quali dovevano esistere in *una sola forma* secondo lo schema finora usato:



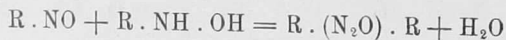
ovvero di *due forme diverse*:



se erano esatte le considerazioni da cui sono partito.

Ma a questo punto mi sono imbattuto in difficoltà che in sulle prime mi si erano presentate come insormontabili, giacchè gli azossicomposti misti erano sostanze difficilmente accessibili, e poi perchè era possibile attuarli in una maniera soltanto, la quale in ogni caso aveva condotto ad una sola delle forme eventualmente possibili.

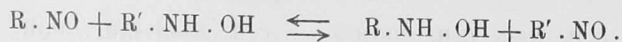
Il metodo proposto da Bamberger⁽¹⁾, che consiste nel far reagire i nitrosoderivati sulle corrispondenti idrossilammine:



e che si presta così bene ed è di indole così generale, più non si applica quando sopra un dato nitrosoderivato si faccia reagire una idrossilammina contenente un radicale diverso; invece di ottenere l'azossicomposto misto, si perviene al miscuglio di due azossicomposti a radicali eguali:



il quale fatto molto probabilmente, è dovuto ad una precedente trasformazione che si potrà rappresentare per mezzo dello schema:



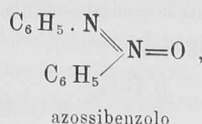
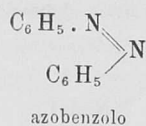
Per tutte queste ragioni ho dovuto incominciare dallo stabilire un

(¹) Berliner Berichte, 30, pag. 2278.

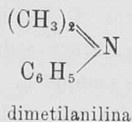
NUOVO METODO DI PREPARAZIONE DEGLI AZOSSICOMPOSTI.

che permettesse di preparare queste sostanze per altra via, e che fosse anche di applicazione generale.

Comparando un azoderivato con il corrispondente azossicomposto, secondo la formola da me data:



subito si comprende che le due sostanze dovevano stare fra di loro nello stesso rapporto di una ammina terziaria con il rispettivo ossido:



E perciò era da aspettarsi che, seguendo un processo analogo, anche gli azossicomposti si dovessero poter preparare per ossidazione dei corrispondenti azoderivati. Esaminando però i lavori originali che riguardano questo argomento, ho subito notato che i dati in proposito sono quanto mai scarsi ed incerti, e che in ogni caso si tratta di ossidazioni energiche, compiute per mezzo di ossidanti forti ed a temperature elevate. Così, a proposito dell'ossidazione dell'azobenzolo si trova questo solo accenno di H. Petriew ⁽¹⁾, che risale all'anno 1873: « ossidando l'azobenzolo in soluzione acetica con acido cromatico a 150-250° si ottiene azossibenzolo ». Per i composti che Willgerodt ⁽²⁾ ottenne per azione dell'acido nitrico fumante sopra alcuni azoderivati, e che egli riguardava come azossicomposti, venne in seguito riconosciuto che ad essi spetta una costituzione del tutto diversa ⁽³⁾. La reazione procede meglio in un caso studiato da Werner e Stiasny ⁽⁴⁾, i quali, facendo reagire l'acido nitrico rosso e fumante sul pardinitroazobenzolo, hanno ottenuto il paradinitroazossibenzolo. Si comprende subito, però, che per questo mezzo si può pervenire solamente a derivati nitrici; e, come si vedrà più avanti, non si sarebbe egualmente raggiunto lo scopo, giacchè, come abbiamo trovato poi, i

⁽¹⁾ Berliner Berichte, 6, pag. 557.

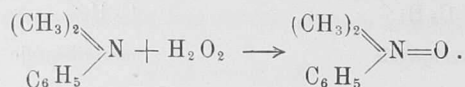
⁽²⁾ Journal für pr. Chem., (2) 44, pagg. 77 e seg.

⁽³⁾ Ibid. (2) 55, pag. 395.

⁽⁴⁾ Berliner Berichte, 32, pag. 3256.

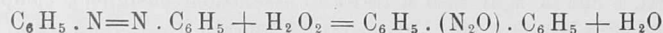
reattivi troppo energici, quali l'acido cromico e l'acido nitrico fumante, possono in alcuni casi trasformare un azossicomposto nella sua forma isomera.

Allora sono andato in cerca di un processo di ossidazione più mite, che si compiesse a bassa temperatura e che, in seguito a reazioni secondarie, non desse origine a prodotti di sostituzione, come nel caso studiato da Werner e Stiasny; e mi è stato possibile di raggiungere lo scopo applicando precisamente agli azoderivati il metodo che permette di ossidare le ammine terziarie negli ossidi corrispondenti, e che, come è noto, consiste nell'impiego dell'acqua ossigenata:



Ho sciolto infatti l'azobenzolo in acido acetico glaciale, ed alla soluzione ho aggiunto eccesso di acqua ossigenata al 30 % (per queste ricerche venne sempre adoperato il peridrol della Casa Merck di Darmstadt). Il liquido, dapprima rosso, dopo qualche giorno, a temperatura ordinaria, è diventato giallo chiaro; e ciò significa che l'ossidazione è compiuta. Riscaldando invece a b. m., la reazione, naturalmente, procede molto più rapida, tanto che basta solo qualche ora per vederla effettuata. Si versa allora in acqua la soluzione acetica e così, si separa l'azossibenzolo purissimo, identico a quello ordinario. Non ho potuto notare la formazione dell'isomero descritto da A. Reissert (1). L'ossidazione è completa.

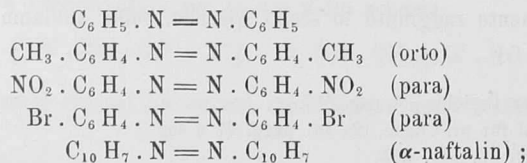
Stabilito, così, che l'ossidazione dell'azobenzolo:



procede in modo netto e quantitativo, ho fatto subito alcuni saggi per determinare se la reazione è di indole generale. L'esperienza è stata favorevole; e perciò abbiamo senz'altro incominciato dal verificare che:

GLI AZODERIVATI SIMMETRICI FORNISCONO, PER OSSIDAZIONE,
UNA SOLA FORMA DI AZOSSICOMPOSTI.

A tale scopo, vennero trattati con acqua ossigenata, e sempre in soluzione acetica, i seguenti azoderivati simmetrici:



(1) Berliner Berichte, 42, pag. 1364.

ed in ogni caso gli azossicomposti si dimostrarono perfettamente identici a quelli già noti, e perciò preparati secondo i metodi precedentemente seguiti (1).

A questo riguardo dirò fin da ora che la velocità di ossidazione varia in modo notevole, a seconda della natura dei residui aromatici presenti nella molecola. Mentre con l'azobenzolo ordinario e coi suoi derivati bromurati, carbossilico e solfonico, operando a caldo, l'ossidazione è completa in un intervallo di tempo che va da una a poche ore, col paranitroazobenzolo procede molto più lenta e diviene lentissima nel caso del parabinitroazobenzolo, tanto che sono necessari parecchi giorni di riscaldamento, non solo, ma bisogna anche aggiungere, di quando in quando, nuovo acido acetico ed acqua ossigenata, perchè il liquido evapora e l'ossidante si scompone. Non tutti i derivati nitrici però si comportano nello stesso modo, giacchè nel caso del trinitro-composto



essa procede nuovamente rapida, ed in seguito diremo anche per quale probabile causa ciò avvenga.

Ancora non abbiamo stabilito se il processo di ossidazione sia determinato direttamente dall'acqua ossigenata. In soluzione acetica, esso procede sempre nello stesso modo; ma quando abbiamo tentato di ossidare l'acido:



in soluzione acquosa (perchè solubilissimo in acqua) ed a caldo, il liquido si è annerito, e si ottenne un prodotto sciropposo che non volle cristallizzare. Invece, in soluzione acetica, anche a caldo, si ottenne nettamente l'azossicomposto corrispondente, e ciò condurrebbe a supporre che acqua ossigenata ed acido acetico reagiscano dapprima fra di loro per dare l'acido peracetico,



scoperto da Adolfo von Baeyer e V. Villiger (2) e studiato recentemente da I. d'Ans e W. Frey (3); ed indurrebbe anche a ritenere che sia precisamente questa la sostanza che ossida gli azoderivati, forse in seguito alla intermedia formazione di un sale dell'acido perossigenato:



(1) Ho già iniziato esperienze per vedere se è possibile anche di ossidare l'acido iponitroso nell'acido nitroidrossilamminico da me scoperto:



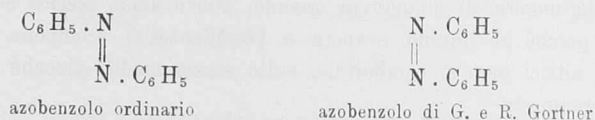
(2) Berliner Berichte, 33, pag. 2483.

(3) Ibid., 45, pag. 1845.

I liquidi infatti hanno l'odore pungentissimo, caratteristico dell'acido peracetico.

Subito dirò che, giovandosi di opportune reazioni, è stato anche possibile ottenere azoderivati isomeri (1) ed anche azossicomposti isomeri (2); ma, senza dubbio, si tratta di forme che si devono considerare come stereoisomere, giacchè l'una si può facilmente trasformare nell'altra, con l'ausilio dei soliti mezzi che vengono adoperati in questi casi, quali piccolissime quantità di alogeni o di acidi alogenati, innalzamento di temperatura, ecc.'

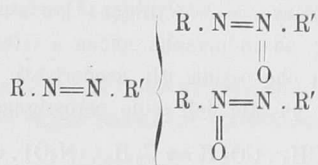
Così per l'azobenzolo sono conosciute le due forme, alle quali Bruni (3) ha assegnato la configurazione:



i quali corrisponderanno ai due azossibenzoli:



Una volta stabiliti questi fatti, che per noi erano di importanza fondamentale, abbiamo esteso lo studio agli azoderivati asimmetrici: e qui abbiamo dovuto superare nuove difficoltà, giacchè gli azossicomposti misti, come si è già detto, sono noti in numero quanto mai limitato, e, naturalmente, sempre in una forma sola. Se nel caso delle ammine terziarie, che contengono un solo atomo di azoto, è possibile un solo ossido, prescindendo dai casi di stereoisomeria studiati da Meisenheimer (4), è chiaro che agli azoderivati asimmetrici, che contengono due atomi di azoto, secondo le nostre vedute, dovevano corrispondere due diverse forme di ossido, vale a dire due differenti azossicomposti:



che dovevano anche presentare un comportamento chimico diverso. Anche in questo caso ho potuto constatare che, conformemente a quanto avevo preveduto,

(1) Journal Ann. Chem. Soc., 32, pag. 1294.

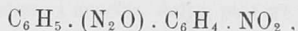
(2) Berliner Berichte, 42, pag. 1364.

(3) Memorie Lincei, vol. IX, fasc. 3^a, pag. 61.

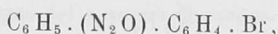
(4) Liebig's Annalen, 385, pag. 117.

AGLI AZODERIVATI ASIMMETRICI
CORRISPONDONO DUE DIFFERENTI AZOSSICOMPOSTI.

Allo scopo di semplificare la ricerca, per le nostre esperienze siamo partiti da due dei più facilmente accessibili azossibenzoli misti: il paranitrozossibenzolo di Zinin, che fonde a 152°,



ed il parabromoazossibenzolo,

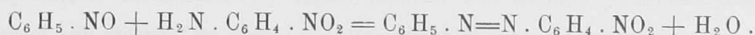


che noi stessi preparammo per la prima volta, facendo reagire il bromo sopra l'azossibenzolo: purissimo, fondeva a 73°.

Si trattava perciò di vedere se per ossidazione degli azoderivati corrispondenti.



si perveniva alla stessa sostanza, oppure ad un isomero, ovvero, ancora, ad un miscuglio di due forme diverse. Il primo di questi due azoderivati non era ancora noto; ma facilmente l'ottenemmo giovandoci dell'elegante sintesi di A. von Baeyer, che consiste nel far reagire il nitrosoderivato sopra l'ammina:



Si presenta in lamine rosse, che rassomigliano all'azobenzolo e fondono a 135°.

L'ossidazione con acqua ossigenata, nel modo prima descritto, ci condusse ben presto al risultato desiderato, perchè:

1°) dal paranitrozobenzolo si ebbe un paranitrozossibenzolo differente da quello di Zinin;

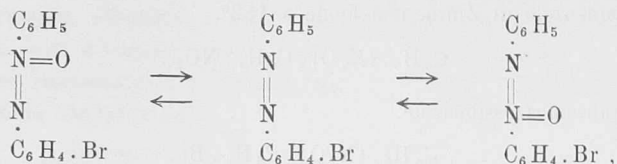
2°) dal parabromoazobenzolo si ebbe un miscuglio di due azossicomposti, vale a dire un parabromoazossibenzolo che fonde a 73° ed identico a quello cui prima si è accennato, assieme ad un isomero, meno solubile e che fonde a 94°. Entrambe queste due coppie, per riduzione, conducono agli azocomposti di partenza.

Gli stessi fatti si sono ripetuti nell'ossidazione di tutti gli altri azoderivati asimmetrici, come si vedrà meglio più avanti.

I nuovi isomeri hanno un comportamento chimico che è fra di loro completamente diverso e non si possono trasformare gli uni negli altri utilizzando soliti mezzi che a questo scopo vengono adoperati nel caso degli

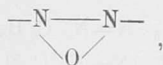
stereoisomeri. In due casi ci è riuscito di trasformare uno degli isomeri nell'altro: ma l'inverso non ci fu possibile; ma qui si tratta, senza dubbio, di processi di ossidazione, perchè dovemmo ricorrere all'impiego dell'acido cromatico.

Passando attraverso l'azocomposto, la trasformazione si può effettuare facilmente:

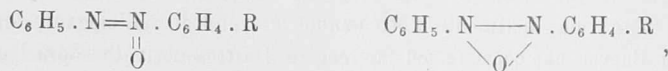


ma, come si vede, non si tratta di una trasformazione diretta.

È ben vero che coloro i quali malvolentieri si rassegnano ad abbandonare lo schema finora preferito:



potrebbero anche pensare che ai nuovi isomeri da me scoperti sieno anche da attribuirsi le due formole:



ma tale supposizione è, senz'altro, da escludersi, giacchè le stesse due formole di struttura sarebbero egualmente possibili anche nel caso di due residui aromatici eguali:

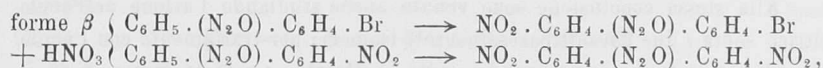
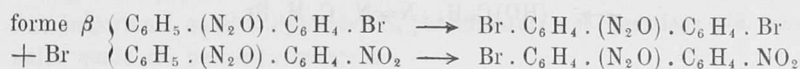


il che è in contraddizione coi risultati delle nostre esperienze.

IL COMPORTAMENTO DEI NUOVI ISOMERI E LA TRASPOSIZIONE DI WALLACH.

Siccome si tratta sempre di differenze dello stesso genere, consideriamo uno dei casi più semplici, quello del parabromoazossibenzolo, che fonde a 73° (aghi giallo-chiari) e che indicherò con forma α , e quello dell'isomero, che fonde a 94° (lamine splendenti, dello stesso colore) e che chiamerò forma β . La differenza nel punto di fusione, come si vede, è notevole; e del pari notevole è la loro differenza di solubilità. La forma che fonde ad una temperatura più

alta, è meno solubile dell'altra; entrambe cristallizzano nel sistema trimerico ma *non sono isomorfe*; la forma β , esposta alla luce, diviene facilmente gialla e poi bruna (forse perchè si trasforma in un ossiazocomposto isomero) e la forma α , si colora con molto maggiore difficoltà. Il paranitrozossibenzolo di Zinin (forma α) rimane perfettamente inalterato anche se esposto per settimane e mesi al sole dell'estate; l'isomero da noi scoperto, invece (forma β), si colora in rosso dopo pochi minuti: e, dopo qualche giorno di esposizione al sole, assume l'aspetto della polvere di minio. Non si tratta però di un caso di fototropia. Il colore rosso non è solubile negli alcali, e ciò rende poco probabile che, sia formato un ossiazocomposto. Anche rispetto ai diversi reattivi, il contegno delle coppie di isomeri è completamente diverso. Le forme β , per trattamento con bromo, ovvero con acido nitrico ($d = 1.45$), forniscono, rispettivamente, parabromo, ovvero paranitroderivati:

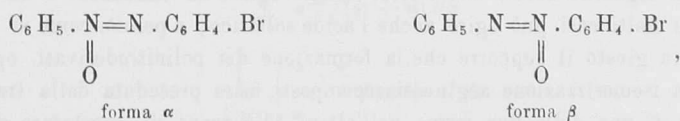


Invece, le forme α , a parità di condizioni, si mantengono perfettamente inalterate.

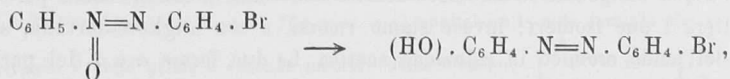
È noto che l'azossibenzolo, come molti anni or sono ha scoperto Wallach (1), per azione dell'acido solforico concentrato, facilmente subisce una trasposizione intramolecolare, trasformandosi nell'isomero p-ossiazobenzolo:



e partendo dal concetto che le forme isomere da noi scoperte differissero fra di loro per la diversa posizione dell'atomo di ossigeno:



io mi aspettavo che, per tale trattamento solo la forma α dovesse subire questa interessante trasposizione (2),

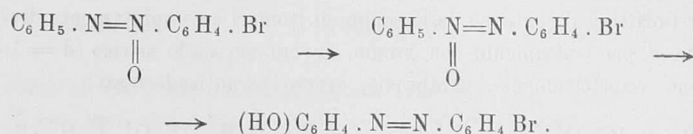


(1) Berliner Berichte, 13, pagg. 525 e seg.

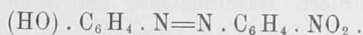
(2) Questa trasposizione rammenta anche la trasformazione della fenilidrossilammina in para-amminofenolo.

e perciò speravo anche di avere nelle mani un mezzo che permettesse, senz'altro, di fissare la loro struttura.

In realtà, la reazione procede in maniera assai piana e si ottiene il parabromoparaossiazobenzolo identico a quello già noto; ma, d'altra parte, abbiamo subito potuto constatare che anche la forma β reagisce nello stesso modo, giacchè, per trattamento a caldo con acido solforico concentrato, essa pure fornisce l'identico bromoossiazobenzolo. Ciò rende molto probabile che, per azione dell'acido solforico concentrato, in una prima fase, una delle forme si trasformi nell'altra, per migrazione dell'atomo di ossigeno:



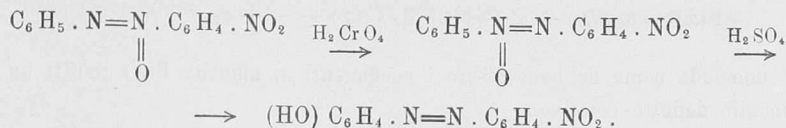
Alla stessa conclusione sono venuto anche studiando l'azione dell'acido nitrico sopra i due paranitroazossibenzoli isomeri; per trattamento con l'acido ($d = 1.45$), la forma α rimane del tutto inalterata, e solo la forma β dà il binitroazossibenzolo; ma adoperando l'acido concentratissimo ($d = 1.52$), tutte e due le forme forniscono un miscuglio costituito dagli stessi polinitroderivati: ed entrambi, per azione dell'acido solforico concentrato, in seguito a trasposizione di Wallach, danno del pari il medesimo paraossiparanitroazobenzolo



Le due forme, quindi, per azione di reattivi energici, quali l'acido solforico concentrato, ovvero l'acido nitrico fumante, forniscono gli stessi prodotti finali. A questo riguardo noterò che l'acido nitrico agisce da ossidante: e da ossidante in molti casi può agire anche l'acido solforico; e perciò, come si è già detto, era giusto il supporre che la formazione dei polinitroderivati, oppure anche la isomerizzazione negli ossiazocomposti, fosse preceduta dalla trasformazione di una delle due forme nell'altra. Allo scopo di constatare sperimentalmente la verità di questa supposizione abbiamo sottoposto le forme α e β all'azione degli ossidanti.

L'acqua ossigenata in soluzione acetica non venne presa in esame, perchè non altera i due isomeri; invece siamo ricorsi, e con migliore fortuna, all'uso dell'acido cromico in soluzione acetica. Le due forme α e β del parabromoazossibenzolo rimangono perfettamente inalterate, all'azione di questo reattivo; ed inalterata rimane del pari la forma α del paranitroazossibenzolo. Invece, la forma β dello stesso nitroderivato, riscaldata a b. m. con acido cromico in soluzione acetica, fornisce un prodotto che venne riconosciuto

identico a quello della forma α . Perciò queste successive trasformazioni si potranno rappresentare con lo schema:



Matematica. — *Sopra alcuni polinomi definiti, considerati da Hurwitz.* Nota del dott. L. ORLANDO, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

L'illustre prof. A. Hurwitz, in una recente Nota ⁽¹⁾, trae occasione da due importanti questioni particolari, per affrontare una questione più estesa, sulla quale mi permetto insistere.

Se

$$(1) \quad f(x) = c_0 + c_1x + c_2x^2 + \dots + c_{2n}x^{2n}$$

denota un polinomio sempre positivo per ogni x reale, allora i due polinomi

$$(2) \quad f_1(x) = f(x) + f'(x) + f''(x) + \dots + f^{(2n)}(x)$$

$$(3) \quad f_2(x) = f(x) + \frac{1}{1!} f'(x) + \frac{1}{2!} f^{(2)}(x) + \dots + \frac{1}{n!} f^{(2n)}(x)$$

sono anch'essi definiti positivi.

Hurwitz osserva che, volendo dimostrare ciò per via trascendente, basta osservare che i due integrali positivi

$$(4) \quad \int_0^\infty e^{-u} f(x+u) du$$

$$(5) \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} f(x+u) du$$

valgono rispettivamente ⁽²⁾ $f_1(x)$ ed $f_2(x)$. Ma passiamo alla questione ge-

⁽¹⁾ *Ueber definite Polynome.* Math. Annalen, LXXIII (1912).

⁽²⁾ Per $f_2(x)$ si svilupperà $f(x+\alpha)$, e si applicherà la nota formula che si ottiene derivando ν volte primo e secondo membro della relazione $\int_{-\infty}^\infty e^{-y^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{y}}$ rispetto ad y . Circa la $f_1(x)$, si può anche risparmiare l'impiego dell'integrale (4), osservando che $e^{-x} f_1(x)$ ha evidentemente per derivata $-e^{-x} f(x)$, che è negativa: dunque $e^{-x} f_1(x)$ è decrescente; ma tende a zero per x infinito, dunque è sempre positiva, e tale deve essere anche $f_1(x)$, ottenutane sopprimendo il fattore positivo e^{-x} .