



Emanuele Paternò



Giacomo Ciamician

Maurizio D'Auria

Dipartimento di Chimica

Università della Basilicata

maurizio.dauria@unibas.it

UNA POLEMICA FRA PATERNÒ E CIAMICIAN

Viene ripercorsa, seguendo la traccia di un articolo di Paternò, una polemica nata fra Paternò e Ciamician per la priorità su alcune reazioni fotochimiche.

Giacomo Ciamician (Trieste, 1857 - Bologna, 1922) rappresenta una delle figure più significative della chimica italiana, della chimica organica, in particolare, ed è sicuramente uno dei padri fondatori della fotochimica. Qualche tempo fa ho formulato alcune considerazioni sul ruolo che Ciamician ebbe nella sua epoca nel sapere intravedere gli sviluppi più significativi della chimica organica [1]. Sul contributo dato da Ciamician allo sviluppo della fotochimica e di un modo moderno di rapportarsi ai problemi ambientali, vale la pena di citare il lavoro che Albini ha pubblicato nel 2004 [2]. Su Ciamician chimico e fotochimico è bene anche citare il libro di Ciardi e Linguerri, recentemente uscito [3]. Nel 1910 fu nominato senatore.

Emanuele Paternò (Palermo, 12 dicembre 1847 - Roma, 17 gennaio 1935) era un suo contemporaneo, anche lui chimico, anche lui chimico organico, anche lui fotochimico, anche lui allievo di Stanislao Cannizzaro, anche lui senatore dal 1890. Queste due figure rappresentano probabilmente alcune delle figure migliori che la chimica seppe produrre dopo la figura emblematica di Cannizzaro, almeno in chimica organica.

Paternò è rimasto famoso nella storia della fotochimica organica per avere trovato una reazione che porta il suo nome associato a quello di Büchi che, negli anni Cinquanta, eliminò un dubbio sulla struttura del prodotto della reazione di Paternò, mediante uno dei primi lavori di risonanza magnetica nucleare [4, 5]. La reazione di Paternò-Büchi è la reazione fra un aldeide o chetone e un idrocarburo insaturo per dare il corrispondente prodotto di addizione (Schema 1).

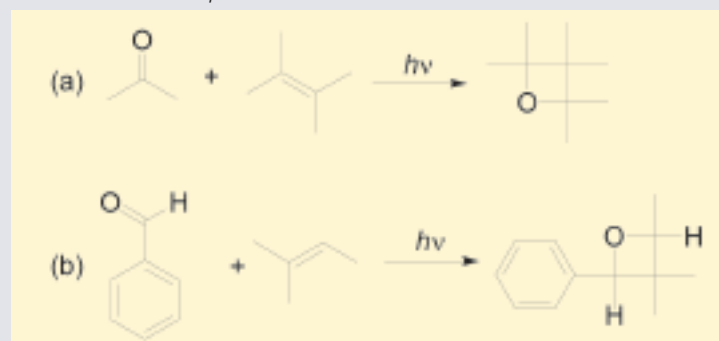
Nella reazione la luce ultravioletta, responsabile della reazione, viene assorbita dal composto carbonilico, e, in conseguenza dell'assorbimento, viene popolato uno stato eccitato del composto carbonilico stesso. Questo primo stato eccitato (usualmente uno stato di singoletto) o uno stato di tripletto possono interagire con gli elettroni del doppio legame dando luogo alla formazione del prodotto di accoppiamento.

Questa reazione ha avuto un grande sviluppo nel corso degli anni e rappresenta una delle più importanti reazioni fotochimiche in chimica organica [6, 7].

Ma non è di questa reazione che voglio parlare qui. Il contributo di Paternò alla fotochimica è racchiuso quasi completamente in undici articoli apparsi tutti sulla *Gazzetta Chimica Italiana* fra il 1909 e 1914 sotto il titolo comune di "sintesi in chimica organica per mezzo della luce". Il primo articolo è un'introduzione al lavoro, anticipa i principali risultati ottenuti, e fa una rassegna sullo stato della ricerca nel settore all'epoca dello scritto. L'ultimo articolo tira le somme del lavoro fatto.

Oltre alla reazione fra composti carbonilici e olefine vengono descritte altre due reazioni interessanti dal punto di vista preparativo. Se, per esempio, l'acetofenone viene irradiato in presenza di *p*-xilene, si ottiene come unico prodotto un dimero del *p*-xilene (Schema 2) [8].

La reazione può essere compresa considerando che lo stato eccitato del composto carbonilico può strappare un atomo di idrogeno ad un metile sull'anello aromatico che si va ad attaccare all'atomo di ossigeno sul carbonile, mentre il radicale benzilico così ottenuto dimerizza per reazione con un'altra molecola di *p*-xilene.



Schema 1 - La reazione di Paternò-Büchi

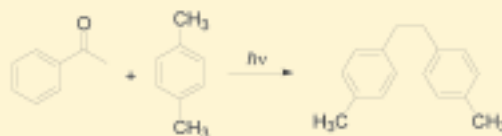
La seconda reazione Paternò la osserva in molti casi. Se per esempio, si fa reagire il difenilmetano con il benzofenone, o se si fa reagire l'acido fenilacetico con il benzofenone, o se si fa reagire la nicotina con il benzofenone, si possono osservare prodotti di accoppiamento fra i due reagenti con formazione del corrispondente alcool (Schema 3) [8-10].

Anche in questo non è difficile spiegare la reazione. Lo stato eccitato (il tripletto) del composto carbonilico strappa un atomo di idrogeno in posizione benilica al composto aromatico per dare due radicali che si accoppiano fra di loro per dare il prodotto della reazione.

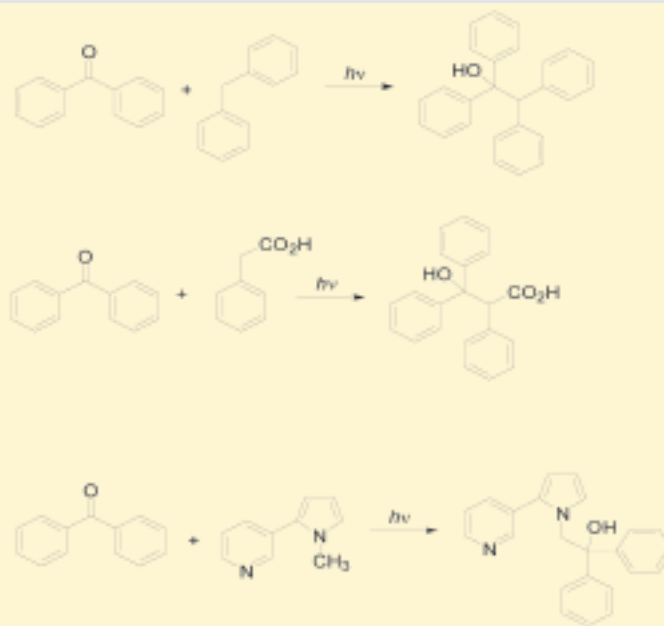
Bene, questi sono i contributi fondamentali dati da Paternò alla fotochimica. E che c'entra Ciamician? Entra nell'ultimo articolo della serie [11]. Già nella prima pagina è presente un certo tono polemico da parte dell'autore nei confronti di Ciamician: *"Se in seguito è sembrato di scorgere qualche analogia fra le ricerche nostre e quelle di Ciamician e Silber, che da diversi anni erano passati allo studio delle idrolisi, a chi esami con attenzione, non può sfuggire che ciò è dovuto al fatto, che conosciuti i nostri risultati, questi autori hanno completato con successo qualche reazione della quale prima si erano occupati solo e perché era accompagnata da azione riducente, fermandosi alle prime difficoltà che lo studio più completo presentava"*. Il tono non è amichevole; anzi, parafrasando un po' fuori le righe sembrerebbe dire che Paternò accusi l'altro di essersi fermato in superficie senza andare a fondo nelle questioni per le difficoltà che questo lavoro comportava.

Uno dei pilastri dell'accusa di Paternò a Ciamician sta nel fatto che, al di là delle date in cui vennero pubblicati sulla *Gazzetta Chimica Italiana*, i risultati erano già stati presentati in una riunione dell'Accademia Nazionale dei Lincei del 1909, i cui atti erano stati pubblicati nel 1910 [12]. In questo articolo è invero anticipato l'ottenimento dell'ossoetano e del dixilene dal *p*-xilene: *"Dobbiamo ancora una volta, rammentare che le reazioni sintetiche per azione della luce, da noi svolte in una serie di memorie pubblicate nel periodo di circa sei anni, debbono considerarsi come acquisite fino dalla data della prima Memoria che abbiamo chiamato Introduzione, né vogliamo ciò dicendo far rimprovero a Ciamician e Silber se, preoccupati solo della proprietà riducente degli alcoli e della formazione da essi di composti aldeidici, si siano in principio lasciata sfuggire qualche osservazione più importante, e poscia venuti a conoscenza dei nostri risultati, prima di attendere la pubblicazione delle singole esperienze, abbiano cercato di trarne profitto. Ma è pure evidente che volendo discutere con noi di priorità bisogna riportarsi almeno a date anteriori al febbraio 1909. Noi con ricerche bibliografiche fatte con la maggior cura di cui siamo capaci, abbiamo cercato di dare a ciascuno il suo, e siamo disposti a correggere le dimenticanze che ci verranno indicate e gli errori in cui siamo incorsi, ma non permettiamo, almeno questa volta, che altri cerchi con artifici di presentare sotto falsa luce il nostro lavoro"*. Questo passo indica che una disputa sulla priorità c'era; nata quando, da queste notizie non possiamo saperlo, ma sembra che ci fosse. È da notare che Ciamician negherà recisamente (vedi dopo) una qualche disputa sulla priorità dei risultati.

Ma la polemica non finisce qui. Più avanti si scende nei particolari. Considerando il comportamento di chetoni aromatici in presenza di alchilbenzeni, Paternò nota: *"Ciamician e Silber, nella loro nota V dei Lincei volendo studiare la riduzione del benzofenone con gl'idrocarburi, scelsero il cimolo*



Schema 2 - La seconda reazione scoperta da Paternò nel suo lavoro di ricerca



Schema 3 - La terza reazione scoperta da Paternò nel suo lavoro di ricerca in fotochimica

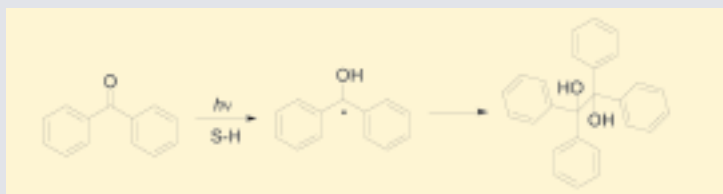
con la speranza di potere in questo modo scoprire eventualmente anche la trasformazione patita dall'idrocarburo; ma non ci riuscirono. Nelle ricerche nostre il processo è stato chiarito. (...) E questo risultato abbiamo annunciato all'Accademia dei Lincei nella cennata seduta del 7 febbraio 1909. È bensì vero che quindici mesi e mezzo dopo Ciamician e Silber hanno comunicato i risultati di esperienze cominciate molti anni addietro ed allora riprese, aggiungendo nuovi esempi alla reazione da noi ottenuta, e mostrando cioè che anche col toluene ed il cimene si ha il raddoppiamento dell'idrocarburo. Onde, per quanto in essa nota Ciamician e Silber, facendo una specie di processo alle intenzioni scrivano (p. 648): non ci sembra giustificato il concetto, che più o meno chiaramente traspare dalle recenti pubblicazioni del prof. Paternò, che cioè le reazioni chimiche da lui descritte siano essenzialmente diverse dalle nostre, resta però fuori di ogni discussione che Ciamician e Silber non abbiano fatto che aggiungere qualche altro esempio alla reazione da noi per la prima volta osservata".

Chiariamo un attimo il problema. Ciamician aveva trovato che irradiando un chetone in presenza di un donatore di idrogeno il composto carbonilico si riduceva e si aveva la formazione di un prodotto derivante dall'accoppiamento di due molecole del composto carbonilico (Schema 4).

Ciamician, secondo Paternò, non si era curato di che fine faceva il donatore di idrogeno, se non quando questo era un alcool: in questo caso l'alcool si ossidava a composto carbonilico. Nel caso di composti aromatici Paternò studia, di fatto, la stessa reazione, in questo Ciamician ha ragione,

FLASHBACK

PAGINE DI STORIA



Schema 4 - La riduzione fotochimica dei composti carbonilici scoperta da Ciamician

ma trova che fine fa il composto aromatico, e, sembra, di questo Ciamician non dia atto a Paternò. Anche qui il tono di Paternò è duro: si va dall'accusa di non saper lavorare bene, all'accusa di essersi precipitato a rifare le prove altrui, all'accusa di non riconoscere la priorità. Non c'è che dire: fra i due appare una stima profonda. Dobbiamo chiarire un aspetto del problema: Paternò rivendica la paternità del risultato in base a una nota presentata all'Accademia Nazionale dei Lincei nel 1909, pubblicata, poi, nel 1910 [12]. In questa nota, a proposito del comportamento del cimene si dice: "Col cimene si forma una resina che ha la composizione ed il p.m. corrispondente alla formola $C_{13}H_{10}O \cdot C_{10}H_{12}$ ". Paternò, quindi, non aveva affatto riportato in quella sede che si osservava la dimerizzazione dell'idrocarburo, e non si capisce quindi su che basi rivendichi una priorità. Ciamician stesso interverrà su questo argomento in una replica all'articolo di Paternò [13]: "Nella nostra V Nota dicevamo che 'per scoprire l'alterazione patita dal cimolo, bisognava ripetere l'esperienza su assai più vasta scala'; il prof. Paternò l'ha ripetuta, ma, come noi, con 3 gr. di benzofenone e 10 di cimolo, e non ha potuto riconoscere il secondo prodotto che si forma accanto al benzopinacone. Riprendendo lo studio, con 50 gr. di ciascuno dei due composti, abbiamo trovato (Nota XVII) che quel prodotto è un dicimidine. Che noi abbiamo pubblicato questi risultati quindici mesi e mezzo dopo che era comparso il lavoro del prof. Paternò, è verissimo: egli, coi suoi studi, aveva richiamato la nostra attenzione sulle nostre vecchie esperienze, e noi abbiamo cercato di completarle in quella parte in cui egli non l'aveva fatto". Ma la cosa non finisce lì. Anche la terza reazione deriva dallo stesso ambito di osservazioni. Paternò nota che qualche cosa di simile Ciamician aveva già trovato ma che non era convinto della struttura del prodotto. Però "appena noti (...) i nostri risultati Ciamician e Silber si affrettarono a ripeterli ed estenderli". L'accusa è sempre la stessa, una sostanziale mancanza di correttezza da parte di Ciamician.

Ancora: riguardo ad una reazione dei chetoni con gli eteri, Paternò osserva: "È bene premettere intanto che Ciamician e Silber che hanno più volte insistito sul fatto che la trasformazione del benzofenone in pinacone, per l'azione dell'alcool, è completa e che il benzofenone si riduce completamente in benzopinacone si sono più tardi avveduti che nella riduzione del benzofenone con l'etere sfuggiva alla reazione principale una parte del benzofenone, e nel maggio 1911 trovarono il fatto rimarchevole che l'etere con il benzofenone dia un prodotto di addizione quando noi sino dall'ottobre del 1908 avevamo annunziato lo studio di questa reazione ed il risultato ottenuto". È bene notare che nella nota pubblicata negli Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei [12] questa reazione è indicata senza rendere menzione della natura del prodotto della reazione. Ancora la stessa critica basata su due pilastri fondamentali: l'imperizia tecnica di Ciamician e il non riconoscimento del lavoro svolto dallo stesso Paternò nello stesso ambito

di reazioni. Questo stesso tipo di reazioni è oggetto di una nuova puntata polemica qualche paragrafo dopo dove Paternò nota: "Esperienze in questo senso abbiamo accennato nella Nota del 7 febbraio 1909 e nella Introduzione a questi studi dell'ottobre 1908, e con maggiori particolari abbiamo rese note nel fascicolo 3°-4° dell'annata 1910 della Gazzetta, pubblicato il 24 novembre 1910; ma ciò non ha impedito a Ciamician e Silber nella tornata del 21 maggio 1911 ai Lincei e con data del 22 maggio ai *Berichte di Berlino*, cioè, molto tempo dopo, di trattare lo stesso argomento, come ripetizione di precedenti esperienze, senza curare di citarci, e senza accorgersi che le loro erano ripetizioni delle nostre esperienze e non continuazione delle loro". Qui la polemica si fa precisa, puntuale, puntigliosa sulle date, astiosa sulla definizione della priorità delle ricerche effettuate. Ciamician risponde allo stesso modo [13]: "Rispetto alla reazione fra benzofenone ed etere, noi ci siamo astenuti dal ricordare le relative esperienze del prof. Paternò, per diverse ragioni. Anzitutto, perché egli non ha menzionato le nostre, fatte nel 1901; (...) Il prof. Paternò, ripetendo a distanza di 9 anni la stessa esperienza, non ottenne essenzialmente nulla di più, perché la sua resina (...) dà il 12,3 per cento di ossietile, mentre la formola ne richiede 17,7. Il suo peso molecolare sarebbe 254, mentre egli trova 310. (...) A noi (...) ci sembra almeno prematura la formola proposta dal prof. Paternò; e fu anche per non fare tutte queste osservazioni, che noi ci siamo astenuti dall'accennare a quel suo lavoro".

Ancora poche righe dopo nel lavoro di Paternò si possono trovare altre affermazioni non proprio amichevoli [11]. Sono costretto a citare il brano per intero perché non trovo altro modo per evidenziare il problema. "Non avremmo insistito su questa dimenticanza (quella di non aver citato il lavoro di Paternò) veramente incomprensibile di Ciamician e Silber, se essi non ci avessero fatto colpa di aver dimenticato di citarli in un breve accenno che abbiamo fatto della reazione fra benzofenone e benzaldeide. Potremmo dire a nostra giustificazione che della reazione non abbiamo fatto lo studio, tanto che ci è stato rimproverato che nemmeno abbiamo analizzato il prodotto, mentre abbiamo soltanto detto che ci sembrava probabile che si fosse formato il polimero della benzaldeide descritto dal Mascarelli. (...) Ed invero Ciamician e Silber, nell'azione dell'alcool sulla benzaldeide hanno prima ottenuto una polvere bianca fusibile a 100-101° che hanno considerato come avente la formola quadrupla dell'idrobenzoino $4(C_{14}H_{14}O_4)$ molto prossima, aggiungiamo noi, ad un polimero 8 volte dell'aldeide benzoica. Più tardi dalla benzaldeide sola, hanno ottenuto un prodotto bianco pulverulento, fusibili a 125-130° della composizione e del peso molecolare 9 volte l'aldeide benzoica e che hanno dichiarato probabilmente identico al precedente; più tardi ancora hanno trovato che si formava in piccola quantità anche il trimero cristallino di Mascarelli fus. a 245-246°, ma insieme sempre come prodotto principale la resina che fusibile prima a 100-101°, in seguito a 125-130°, ora si fonde a 160-170°, e che ritenuta prima per un polimero fra 8 e 9 volte la benzaldeide, viene finalmente riconosciuta per un tetramero". Il tentativo di mettere in ridicolo le capacità tecniche del laboratorio di Ciamician mi sembra evidente. Nella nota di Ciamician [14] è vero che si accusava Paternò di non aver analizzato il prodotto, ma soprattutto lo si accusava di aver trascurato completamente le loro ricerche in un articolo che riportava questa stessa reazione [15]: tuttavia, al di là della

polemica, viene tentata una nuova analisi del prodotto, che Paternò non commenta. Ciamician commenta ancora [13]: *“Le resine – come appunto lo dimostrano le nostre ripetute ricerche sulla polimerizzazione dell’aldeide benzoica, che il prof. Paternò cita con evidente compiacenza – presentano ben note difficoltà. (...) Le ulteriori ricerche costituiscono una regolare ripresa di uno studio, di cui nessuno può farci rimprovero. Creda pure il prof. Paternò che la ragione, per cui ci trovammo in collisione, non è causata ‘dall’argomento tanto ‘fecondo di risultati’ (l’ironia è qui fuor di luogo) ma bensì dal fatto che le sue ricerche si muovono in un campo di studi che è talvolta troppo vicino al nostro”*.

Anche su un altro argomento i due erano entrati in polemica. Nella nota VIII [15] Paternò aveva riportato il risultato di un esperimento fra acetofenone e alcool benzilico. Ciamician riprende la cosa in questi termini [13]: *“non è che una semplice variante di quella che ha luogo fra il benzofenone e l’alcool benzilico. Questa reazione, che è divenuta tipica per tutta una serie di analoghe trasformazioni, non conduce peraltro ad un solo prodotto: ma, come noi abbiamo dimostrato nel 1903, insieme con il glicole trifeniletilenico, si formano il benzipinacone e gli idrobenzoini*.

Il prof. Paternò, non tenendo nessun conto, anche in questo caso, del nostro lavoro, non si preoccupa della presenza delle sostanze che accompagnano il composto d’addizione, il glicole difenilmetilietilenico, ed analizza il prodotto greggio della reazione non ottenendo naturalmente numeri soddisfacenti”. Segue la ripetizione della reazione con l’identificazione del prodotto.

Terminiamo qui la descrizione di questa polemica feroce intercorsa fra Paternò e Ciamician. Quali considerazioni fare? Da quanto riportato avanti sembrerebbe che fra i due non ci fosse un rapporto amichevole. Allievi dello stesso Cannizzaro, tutte e due impegnati in ricerche nel campo della fotochimica, sembrano essere entrati in netta competizione. Sui rapporti personali fra Ciamician e Paternò, Franco Calascibetta mi comunica quanto segue [16]: «Probabilmente (ma te lo scrivo in maniera informale) non hai tutti i torti nell’affermare che tra i due non c’era grande amicizia. Io conosco un po’ solo il versante Paternò e ti posso dire che negli appunti manoscritti della sua ipotizzata opera “La Chimica ed i Chimici del mio tempo” che scrisse in parte negli anni della sua vecchiaia ma che non portò mai a compimento, ci sono quà e là accenni non positivi nei confronti di Ciamician. Stiamo però parlando degli anni Venti e forse anche Trenta, quando Ciamician era già morto e Paternò era ormai un anziano signore abbastanza incattivito e polemico un po’ con tutti. Precedentemente in un paio di occasioni, nelle sedute del Senato, ho trovato qualche accenno che potrebbe far pensare ad una rivalità tra i due. Nella seduta commemorativa

per la morte di Cannizzaro (1910), Paternò ne sintetizza brevemente gli aspetti quasi personali, mentre è Ciamician (al suo debutto come oratore al Senato) che si dilunga di più sui meriti scientifici del defunto. Qualche mese dopo nel parlare dopo Ciamician su ddl su fosforo bianco e fiammiferi, Paternò, forse con un pizzico di astio, premette al suo breve discorso l’affermazione che se avesse sentito prima il “dotto” discorso” del collega (che aveva fatto un lungo intervento tecnico, alleggerito però da frequenti battute apprezzate dall’uditorio) non sarebbe nemmeno intervenuto.

Ho notato che la polemica monta dopo la morte di Cannizzaro, quasi che la scomparsa dell’indiscusso “capo” dei chimici italiani, creasse una sorta di disputa sul diritto dell’uno o dell’altro a succedergli. Tutto ciò però è solo una serie di ipotesi. Fatti concreti ce ne sono pochi. Le lettere ed i biglietti di Ciamician che si conservano nell’Archivio di Paternò ai XL sono sempre abbastanza cortesi e formali. Per qualche strano motivo (o forse non è strano) ce ne sono parecchi fino al 1908 e dopo il 1918, ma mancano del tutto per gli anni in questione.

Ciamician prova a dare una spiegazione della loro competizione [13]: *“Nel 1909 il prof. Paternò è entrato in questo campo di studi [la fotochimica] senza usare verso di noi quelle forme di cortesia che si sogliono seguire in simili circostanze, come hanno fatto tanti altri nostri colleghi quando ebbero occasione di occuparsi di argomenti da noi toccati; il prof. Paternò ha creduto che i casi da lui esaminati fossero essenzialmente diversi dai nostri, cercando di mettere in rilievo che, mentre noi ci eravamo occupati sopra tutto di fenomeni di ossidazione e riduzione, egli aveva intrapreso ricerche di indole sintetica. (...) Con ciò, naturalmente, non crediamo di sollevare questioni di priorità, che sarebbero fuori luogo. Noi siamo ben lieti che altri cooperino con noi in un campo di studi nel quale c’è posto per tutti: saremo paghi se si vorrà riconoscere che la modesta opera nostra ebbe il merito di attirare la attenzione dei chimici sopra un argomento che era stato alquanto trascurato. E però speriamo che il prof. Paternò vorrà riconoscere che non potevamo avere l’intenzione di ‘presentare sotto falsa luce il suo lavoro”*. Chi ci ha guadagnato? Sicuramente Ciamician, perché Paternò, dopo la nota XI del suo lavoro, smise di occuparsi di fotochimica, e non pubblicò più nulla a riguardo. Il problema in realtà era stato ben individuato da Ciamician. I due si erano trovati a studiare le stesse reazioni, lo stesso tipo di reattività. Le reazioni descritte e che sono oggetto della polemica fra i due sono tutte varianti dello stesso tipo di reattività.

Tanto è vero ciò che il contributo fondamentale di Paternò alla fotochimica non è riconosciuto in queste reazioni oggetto della polemica ma nella reazione di formazione dell’ossoetano che mai Ciamician gli ha contestato.

Bibliografia

- [1] M. D’Auria, *CnS-La Chimica nella Scuola*, 2007, **29**(2), 99.
- [2] A. Albin, M. Fagnoni, *Green Chem.*, 2004, **6**, 1.
- [3] M. Ciardi, S. Linguerri, Giacomo Ciamician, Chimica, filosofia, energia, Bononia University Press, Bologna, 2007.
- [4] E. Paternò, G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1909, **39**(I), 431.
- [5] G. Büchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4327.
- [6] N. Hoffmann, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1052.
- [7] M. D’Auria et al., *Adv. Photochemistry*, 2005, **28**, 81

- [8] E. Paternò, G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1909, **39**(II), 415.
- [9] E. Paternò, G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1910, **40**(I), 321.
- [10] E. Paternò, *Gazz. Chim. Ital.*, 1914, **44**(II), 99.
- [11] E. Paternò, *Gazz. Chim. Ital.*, 1914, **44**(II), 463.
- [12] E. Paternò, *Atti Accad. Naz. Lincei* 1910, **18**, 104.
- [13] G. Ciamician, P. Silber, *Atti Accad. Naz. Lincei* 1915, **24**(I), 17.
- [14] G. Ciamician, P. Silber, *Atti Accad. Naz. Lincei*, 1914, **23**(I), 112.
- [15] E. Paternò, *Gazz. Chim. Ital.*, 1914, **44**(I), 151.
- [16] F. Calascibetta, comunicazione personale.