



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
*Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica,
Matematica e Scienze Naturali*
141° (2023), Vol. IV, fasc. 1, pp. 185-190
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-55-3

La nascita della fotochimica organica. I primi contributi di Dumas, Kolbe, Liebermann e Wislicenus

MAURIZIO D'AURIA

Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata, Viale dell'Ateneo Lucano 10
85100 Potenza.
E-mail: maurizio.dauria@unibas.it • ORCID: 0000-0002-1222-6408

Abstract – Most of Italian photochemistry scientist is tied to the role of Ciamician and Paternò to the birth of organic photochemistry. However, organic photochemistry was born with organic chemistry. The first steps in organic photochemistry have been performed considering the photochemical behavior of halogens and their properties to induce chain reactions. Dumas in 1840 synthesizes carbon tetrachloride from methane and chlorine in the presence of light. In 1845 Kolbe used carbon tetrachloride that in the presence of hydrogen chloride, chlorine, water, and light, allowed the synthesis of tetrachloroethene, that, in the same condition, gave trichloroacetic acid. This is the first synthesis of acetic acid. It is noteworthy that, in the description of this reaction in the Enciclopedia Treccani the presence of light has been forgotten. In 1881 Perkin described the *E/Z* isomerization of cinnamic acid in the presence of UV light. Two years later, Liebermann reported that this isomerization can be performed efficiently in the presence of iodine. In 1895 Wislicenus described the photochemical isomerization of tiglic acid in presence of bromine. The role of the halogens in this reaction has been explained only in 1952, but Wislicenus gave an explanation very close to reality, while Liebermann proposed an imaginative mechanism for the same reaction.

Keywords: Organic photochemistry, halogen, carbon tetrachloride, trichloroacetic acid, cinnamic acid

Riassunto – La maggioranza dei fotochimici italiani è legata sentimentalmente al ruolo di Ciamician e Paternò nella nascita della fotochimica organica. Tuttavia, la fotochimica organica nacque con la chimica organica. I primi passi della fotochimica organica sono stati effettuati prendendo in considerazione il comportamento fotochimico degli alogeni e della loro capacità di indurre reazioni a catena. Dumas nel 1840 sintetizzò il tetracloruro di carbonio da metano e cloro in presenza di luce. Nel 1845 Kolbe usò il carbonio tetracloruro che in presenza di acido cloridrico, cloro, acqua e luce, permetteva la sintesi del tetracloroetene, che, nelle stesse condizioni, si trasformava nell'acido tricloroacetico. Questa trasformazione rappresenta la prima sintesi dell'acido acetico. Deve essere notato che, nella descrizione della reazione fatta sull'Enciclopedia Treccani, la presenza della luce è stata dimenticata. Nel 1881 Perkin descrisse l'isomerizzazione *E/Z* dell'acido cinnamico in presenza di irradiazione ultravioletta. Due anni dopo Liebermann riportò che questa isomerizzazione può essere realizzata in maniera efficiente in presenza di iodio. Nel 1895 Wislicenus descrisse l'isomerizzazione fotochimica dell'acido tiglico in presenza di bromo. Il ruolo dell'alogeno in questa reazione è stato

spiegato solo nel 1952, anche se Wislicenus aveva dato una spiegazione della reazione molto vicina alla realtà, al contrario di Liebermann, che aveva formulato una proposta di meccanismo assai fantasiosa.

Parole chiave: fotochimica organica, alogeni, tetracloruro di carbonio, acido tricloroacetico, acido cinnamico

1. Introduzione

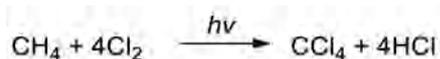
I ricercatori che si occupano di fotochimica sono sentimentalmente legati alla figura di Giacomo Ciamician come un iniziatore degli studi relativi al comportamento fotochimico dei composti organici. Il primo articolo di Ciamician sul comportamento fotochimico del chinone è del 1886 [2], e, più o meno nello stesso periodo, anche Cannizzaro e Paternò cominciano ad occuparsi di fotochimica [3]. Non possiamo però ignorare che lo sviluppo della disciplina era già stato iniziato in Europa e negli Stati Uniti da tempo, praticamente negli stessi anni in cui si iniziavano gli studi relativi alla chimica organica stessa. L'uso della luce veniva normalmente considerato come un mezzo alternativo al calore per fornire energia alle molecole che reagivano. Quello che ci preme di notare in questa nota è come la quasi totalità di questi studi iniziali di fotochimica si siano incentrati sull'utilizzazione della reattività fotochimica degli alogeni.

2. Il tetracloruro di carbonio

Nel 1839 Regnault aveva per primo sintetizzato il tetracloruro di carbonio facendo reagire ad alta temperatura cloroformio e cloro (Schema 1) [12]. Tuttavia, già nel 1840 Dumas (Figura 1) trovò che l'irradiazione di metano in presenza di cloro portava alla formazione dello stesso prodotto (Schema 2) [4].



Schema 1. Sintesi del tetracloruro di carbonio per via termica.



Schema 2. Sintesi del tetracloruro di carbonio per via fotochimica.



Fig. 1. Jean Baptiste Dumas.

La Figura 2 riporta il testo originale del lavoro di Dumas e la sua traduzione, mentre nello Schema 3 viene descritto il meccanismo della sintesi del tetracloruro di carbonio. La reazione ha luogo via la scissione omolitica del cloro e il successivo strappo di un atomo di idrogeno da parte dell'atomo di cloro formatosi.

188 Dumas, über die Einwirkung des Chlors etc.

Setzt man durch eine geeignete Röhre ein mit Chlor und ein anderes mit Sumpfgas gefülltes Gefäß mit einander in Verbindung, so daß das erstere tiefer steht, so erzeugt sich durch die langsame Einwirkung eine große Menge der nemlichen ätherartigen Flüssigkeit.

Sie gab, rectificirt und getrocknet, bei der Analyse die folgenden Resultate.

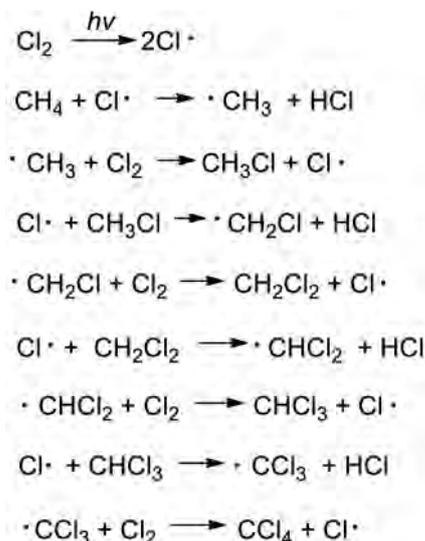
I.	0,962	gaben	0,011	Wasser	und	0,201	Kohlensäure.
II.	1,049	"	0,020	"		0,309	"
III.	0,732	"	0,017	"		0,219	"

Dieses entspricht in 100 Th.							
Kohlenstoff	7,51	—	8,14	—	8,20	
Wasserstoff	0,12	—	0,21	—	0,20	
Chlor	82,37	—	81,55	—	81,60	
		100,00	—	100,00	—	100,00.	

Betrachtet man den Wasserstoff als zufällig, so stimmen diese Resultate mit der Analyse des Chlorkohlenstoffs C_2Cl_4 .

Se un recipiente pieno di cloro e un altro recipiente pieno di gas di palude sono collegati da un tubo adatto, in modo che il primo sia ad un livello inferiore, una grande quantità dello stesso liquido etereo viene prodotta dalla lenta reazione.

Fig. 2. La sintesi di Dumas del CCl_4 .

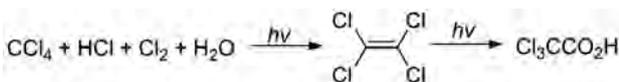
Schema 3. Meccanismo della reazione di formazione del CCl_4 .

3. La sintesi dell'acido acetico

Nel 1845 Kolbe (Figura 3) riporta la sintesi dell'acido tricloroacetico a partire dallo stesso tetracloruro di carbonio, resosi disponibile per i lavori di Regnault e Dumas. La reazione viene effettuata per irradiazione in presenza di cloro, acido cloridrico ed acqua. Si osserva la formazione come intermedio del tetracloroetene (Schema 4)



Fig. 3. Hermann Kolbe.



Schema 4. Sintesi dell'acido tricloroacetico.

[6]. La Figura 4 riporta parte del testo originale del lavoro di Kolbe in cui viene descritto il processo.

lanschl. Der Versuch hat jene Voraussetzung bestätigt. Wird Kohlenchlorid unter einer Wasserschicht in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlichte ausgesetzt, so erhält man neben einer großen Menge Kohlensuperchlorür ein saures Wasser, welches nach dem Verdunsten im Vacuum über Aetzkalk und Schwefelsture farblose, an der Luft zerfließende Krystalle hinterläßt, welche sich beim Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigen, stark sauer reagiren, durch salpetersaures Silber nicht gefällt werden, beim Kochen mit Ammoniak Formylsuperchlorid geben und genau den der Chlorkohlenoxalsäure eigenthümlichen Geruch besitzen, kurz, welche chemisch reine Chlorkohlenoxalsäure sind. Das Silbersalz, durch Neutralisation derselben mit

L'esperimento ha confermato questa ipotesi. Se il cloruro di carbonio viene esposto alla luce solare sotto uno strato d'acqua in una bottiglia riempita con gas di cloro, si ottiene acqua acida oltre a una grande quantità di supercloro di carbonio che, dopo l'evaporazione sotto vuoto su calce caustica e acido solforico, lascia cristalli incolori che sono deliquescenti all'aria, che evaporano senza lasciare residui quando riscaldati, presentano una reazione fortemente acida, non sono precipitati dal nitrato di argento, danno supercloruro di formile all'ebollizione con ammoniaca e danno esattamente ciò che è peculiare dell'acido clorocarbonossilico

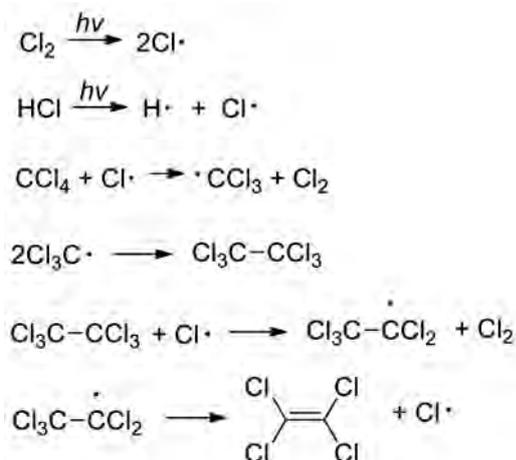
Fig. 4. Sintesi dell'acido tricloroacetico da parte di Kolbe.

Questa reazione ha un valore storico importantissimo. Si tratta della prima sintesi dell'acido acetico ed assume un valore ancora più grande rispetto alla sintesi dell'urea di Wöhler. In questo caso, infatti, erano stati creati legami carbonio-azoto mentre, nella sintesi dell'acido tricloroacetico, vengono per la prima volta creati legami carbonio-carbonio. Si tratta, quindi, della prima vera sintesi organica riportata in letteratura.

Malgrado la sua importanza, questa reazione non è stata sempre riportata in maniera corretta. Per esempio, nell'Enciclopedia Treccani viene scritto: «Nel biennio 1843-1844, egli sintetizzò l'acido acetico dal disolfuro di carbonio clorandolo a tetracloruro di carbonio, che poi a sua volta veniva trasformato in tetracloroetene. Mediante l'azione del cloro e dell'acqua, il tetracloroetene veniva convertito in acido tricloroacetico. Dal momento che il disolfuro di carbonio veniva preparato mediante

l'azione del carbonio sul solfuro di ferro e poiché l'acido tricloroacetico era stato da poco ridotto ad acido acetico, il lavoro di Kolbe costituiva una sintesi totale di un prodotto naturale» [1]. In nessuna parte del testo si fa riferimento alla necessità che la reazione sia condotta in presenza di luce. Si afferma poi che il tetracloroetene, per reazione con il cloro e l'acqua, porta alla formazione dell'acido tricloroacetico, quando Kolbe aveva scritto esplicitamente che «Kohlensuperchlorür unmittelbar mit Wasser und Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt, verändert sich nicht» (Il supercloruro di carbonio esposto direttamente alla luce solare con acqua e cloro non cambia) [6].

La formazione del tetracloroetene può essere spiegata sulla base del meccanismo proposto nello Schema 5, in cui la reazione inizia sempre via la scissione omolitica fotochimica del cloro, la successiva formazione del radicale triclorometano e la sua dimerizzazione a formare l'esacloroetano.



Schema 5. Meccanismo di formazione del tetracloroetene.

Il tetracloroetene può aggiungere cloro e dare il radicale pentacloroetano [7], Questo radicale può aggiungere acqua per dare il pentacloroetano, la cui idrolisi porta alla formazione del cloruro di tricloroacetile. La presenza del cloruro di tricloroacetile nella reazione fotochimica del tetracloroetene con cloro e acqua è stata confermata nel 1976 [5]. Il cloruro dell'acido, per idrolisi in ambiente acquoso dà alla fine l'acido tricloroacetico.

4. Isomerizzazione dell'acido cinnamico

Bisogna attendere la fine del XIX secolo, però, perché si torni a parlare dell'uso di alogeni in fotochimica

organica. Nel 1881 Perkin (Figura 5) descrive l'isomerizzazione *E/Z* dell'acido *o*-metossicinnamico, ottenuto per idrolisi delle cumarine (Schema 6) [11]. L'autore si esprime in questo modo: «I have already referred to the change which this acid undergoes when heated, whereby it is converted into its isomeric the β -acid. Experiments have also been made with light, which is found to act in a similar manner, a strong alcoholic solution, when exposed to the sun, soon depositing crystals of the β -acid. The fused acid also changes in a similar manner when the light is concentrated upon it».

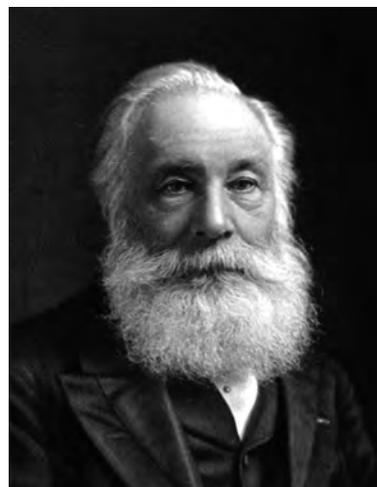
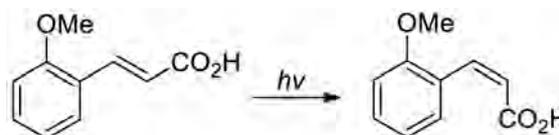


Fig. 5. William Henry Perkin.



Schema 6. Isomerizzazione *E/Z* di derivati cinnamici.

Perkin pensò di verificare quale parte dello spettro luminoso è responsabile della reazione. Utilizzando una soluzione ammoniacale di solfato di rame, che non permette il passaggio della luce con lunghezza d'onda maggiore di 500 nm [14], la reazione procedeva, mentre, utilizzando solfato di chinina, che ha un assorbimento in tutto l'ultravioletto, la reazione non avveniva. Questi risultati dimostravano che la reazione avveniva per assorbimento nell'ultravioletto. Qualche anno dopo Liebermann (Figura 6) trovò che l'acido (*Z*)-cinnamico isomerizza all'isomero *E* se viene irradiato in presenza di iodio («Jod in Schwefelkohlenstoff führt Allosimmtsäure in Zimmtsäure») [8]. La presenza dello iodio accelera note-

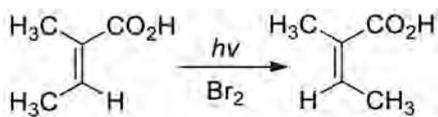


Fig. 6. Carl Liebermann.

volmente la reazione dato che si passa da molti mesi di irradiazione solare ad alcuni giorni. Anche Wislicenus (Figura 7), nel 1895, trova un comportamento analogo studiando l'isomerizzazione fotochimica dell'acido tiglico in acido angelico, isomerizzazione permessa se condotta in presenza di bromo (Schema 7) [15]. Infatti, la reazione non ha luogo affatto in assenza di bromo [9], ed è possibile solo se effettuata in fase solida [10].



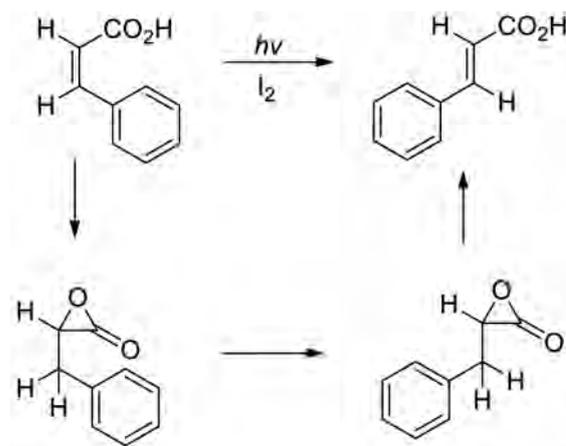
Fig. 7. Johannes Wislicenus.



Schema 7. Isomerizzazione dell'acido tiglico.

Il ruolo degli alogeni in questa reazione è stato chiarito solo nel 1952 [13]. La luce induce la fissione del bromo molecolare in bromo atomico. Successivamente, l'atomo di bromo si addiziona al doppio legame, formando un radicale alchilico. La perdita dell'atomo di bromo ripristina il doppio legame che può riformarsi dando luogo alla formazione dell'isomero.

È interessante notare, nel chiudere questo contributo, che Wislicenus aveva proposto un meccanismo di reazione sufficientemente ragionevole [8] in cui «l'energia aggiunta causa un indebolimento del doppio legame, cosicché gli atomi di carbonio che formavano il doppio legame diventano temporaneamente trivalententi. Questo porta ad una migrazione dei gruppi, quindi alla rotazione, e poi al ripristino del doppio legame fra gli atomi di carbonio». Liebermann, al contrario, trovava questo meccanismo molto complicato e ne propose un altro, che prevedeva la formazione di un intermedio lattonico altamente improbabile (Schema 8).



Schema 8. Meccanismo di reazione per l'isomerizzazione dell'acido cinnamico, proposta da Liebermann.

5. Conclusioni

In questo contributo abbiamo cercato di mostrare come gli studi sul comportamento fotochimico dei composti organici nasca quasi contemporaneamente alla nascita della disciplina chimica organica seguita alla sintesi dell'urea da parte di Wöhler. Lo sviluppo degli studi in questo campo sfrutta in maniera estensiva la capacità degli alogeni di reagire con i composti organici, generando reazioni a catena, oppure addizionandosi ad insaturazioni. Questo studio porta ad osservazioni interessanti, che richiederanno molto tempo per essere comprese completamente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CAMPBELL William A., Peter MORRIS, L'Ottocento: chimica. *Analisi chimica. Storia della Scienza*, 2003. https://www.trecani.it/enciclopedia/l-ottocento-chimica-analisi-chimica_%28Storia-della-Scienza%29/
- [2] CIAMICIAN Giacomo, Sopra una trasformazione del chinone in idrochinone, *Atti della Regia Accademia dei Lincei, Rendiconti*, 1886, 2(I), 22-23.
- [3] D'AURIA Maurizio, *Nascita della Fotochimica in Italia*, Aracne Editrice, Roma, 2017.
- [4] DUMAS Jean, Ueber die Einwirkung des Chlors auf den aus essigsäuren Salzen entstehenden Kohlenwasserstoff, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 1840, 33, 187-189.
- [5] GAY, Bruce W. Junior, Philip L. HANST, Joseph J. BUFALINI, Richard, C. NOONAN, Atmospheric oxidation of chlorinated ethylenes, *Environmental Science & Technology*, 1976, 10, 58-67.
- [6] KOLBE Hermann, Beiträge zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1845, 54, 146-188.
- [7] LEDAKOWICZ Stanislaw, Jocek, S. MILLER, Kinetics of tetrachloroethene photochlorination, *Chemical Engineering Science*, 1993, 48, 2443-2451.
- [8] LIEBERMANN Carl, Ueber Iso- und Allozimmtsäure. *Berichte der deutschen chemischer Gesellschaft*, 1890, 23, 2510-2515.
- [9] MALAVIYA Braj Kishore, Sikhishushan DUTT, Photoreaction in tropical sunlight. *Proceedings of the Academy of Science United Provinces Agra Oudh, India* 1935, 4, 319-329.
- [10] PELLETIER S. William, William. L. MCLEISH, The ultraviolet-induced isomerization of tiglic acid to angelic acid, *Journal of the American Chemical Society* 1952, 74, 6292-6293.
- [11] PERKIN Willian Henry, LVIII – On the isomeric acids obtained from coumarin and ethers of hydride of salicyl, *Journal of Chemical Society* 1881, 39, 409-452.
- [12] REGNAULT Henri-Victor, Sur les Chlorures de Carbone CCl₂ et CCl₄, *Annales de Chimie et de Physique*, 1839, 70, 104-107.
- [13] STEINMETZ Hyman, Richard M. NOYES, The mechanism of halogen-atom catalyzed cis-trans isomerization. Studies with bromine and dibromoethylene. *Journal of American Chemical Society* 1952, 74, 4141-4147.
- [14] WAMPLER, E. Joseph, I. I. PAPIASHVILI, The use of copper sulphate crystals as ultraviolet transmitting filters. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* 1968, 80(476), 624-627.
- [15] WISLICENUS Johannes, Ueber die Umlagerung stereoisomerer ungesättigter Verbindungen durch Halogene im Sonnenlichte. *Berichte über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig*, 1895, 489-493.