



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
*Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica,
Matematica e Scienze Naturali*
142° (2024), Vol. V, fasc. 1, pp. 49-61
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-59-1

Guglielmo Koerner e la determinazione del luogo chimico delle sostanze aromatiche

ANTONELLA MARIA MAGGIO

Dipartimento STEBICEF, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, edificio 17
“Stanislao Cannizzaro”
E.mail: antonella.maggio@unipa.it • ORCID: 0000-0002-0861-626X

Abstract – This study explores the pioneering contribution of William Koerner to the field of aromatic compounds, during the XIX century, in the broader context of the scientific revolution in organic chemistry. Koerner’s meticulous experimentation and theoretical insights addressed key challenges in aromatic isomerism, such as determining the relative positions of substituents on the benzene ring. His methods combined innovative synthetic techniques with rigorous structural analysis, leading to the identification of ortho, meta, and para isomers and the establishment of principles of systematic classification. Between 1865 and 1875 Koerner developed methodologies for obtaining aromatic derivatives and gathered experimental proofs of the equivalence of the positions of the six hydrogens in benzene. His results confirmed the symmetry of benzene and showed that isomerism arises exclusively from the relative positions of substituents. Finally, he classified the disubstituted derivatives of benzene, providing a unique identification system.

Keywords: Guglielmo Koerner; Isomerism; aromatic compounds; organic chemistry; ortho, meta and para isomers.

Riassunto – Questo studio approfondisce i contributi pionieristici di Guglielmo Koerner nel campo dei composti aromatici, durante il XIX secolo, nel contesto più ampio della rivoluzione scientifica nella chimica organica. La meticolosa sperimentazione e le intuizioni teoriche di Koerner hanno permesso di affrontare sfide fondamentali nell’isomeria dei composti aromatici, come la determinazione delle posizioni relative dei sostituenti sull’anello benzenico. I suoi metodi combinavano tecniche di sintesi innovative con rigorose analisi strutturali, portando all’identificazione degli isomeri orto, meta e para e alla definizione di principi di classificazione sistematica. Nei lavori pubblicati nel decennio 1865-1875 Koerner ha presentato nuove metodologie per ottenere derivati aromatici, e dimostrato sperimentalmente l’equivalenza delle posizioni dei sei atomi di idrogeno nel benzene. I suoi risultati confermano la simmetria del benzene e dimostrano che l’isomeria deriva esclusivamente dalle posizioni relative dei sostituenti. Infine, ha classificato i derivati disostituiti del benzene elaborando un sistema di identificazione univoca.

Parole chiave: Guglielmo Koerner; Isomeria; Composti aromatici; Chimica Organica; Isomeri orto, meta e para.

La ricerca sui composti aromatici nella seconda metà dell'Ottocento

La ricerca di Koerner si sviluppa in un contesto culturale e scientifico che Alan J. Rocke definisce *quite revolution* [18], perché caratterizzato da una serie di cambiamenti epocali avvenuti nella chimica nel corso degli anni '50 dell'Ottocento. Tra i passaggi salienti di questa rivoluzione, l'accettazione dei pesi atomici determinati da Cannizzaro, la classificazione delle sostanze basata sulla teoria dei tipi, fondata sulle reazioni di sostituzione, e l'introduzione della teoria dell'atomicità degli elementi, che porterà alla teoria della valenza e della struttura.

Rilevante è stata la centralità della chimica organica. Fino al 1840 circa, la ricerca in chimica organica è stata dedicata a quelli che in seguito sarebbero stati definiti composti alifatici, ritenendo che i pochi composti aromatici conosciuti non fossero tassonomicamente distinti. La svolta avvenne proprio in quegli anni, a seguito del moltiplicarsi delle ricerche dedicate all'individuazione di usi alternativi al catrame del carbon fossile, che si otteneva come residuo nella produzione di gas illuminante. In questo contesto, vale la pena ricordare l'indagine pionieristica di Hofmann (1842) sui composti presenti nel catrame di carbon fossile e che lui stesso nel 1855 [3] avrebbe indicato con il termine *aromatico*, ad evidenziarne l'odore caratteristico. Negli anni che seguirono, i composti aromatici divennero oggetto di ricerca di molti scienziati. Si notò che questi composti avevano un rapporto idrogeno/carbonio molto piccolo (a differenza della maggior parte delle altre sostanze organiche) e una serie di caratteristiche chimiche simili.

Particolarmente complesso in questi composti era il problema delle relazioni isomeriche, che suscitò grande interesse nell'ambito delle indagini sulla costituzione delle molecole, quelle che oggi chiamiamo strutture. Occorre sottolineare che negli anni cinquanta dell'Ottocento questi termini indicavano cose diverse. Il termine costituzione ebbe origine nella scuola chimica francese in cui si formò Kekulé, e fu utilizzato estesamente da Gerhard per indicare la scrittura simbolica elaborata ed utilizzata per codificare le proprietà chimiche delle sostanze. Il termine struttura era più usato dai fautori della teoria dei tipi, guidati da Kolbe, che considerava le elaborazioni teoriche di Kekulé *parole prive di senso*.

Paoloni [15] descrive così l'importanza della formulazione della teoria della struttura in chimica e la sua rappresentazione, anche in relazione alle altre discipline:

La rappresentazione della molecola come sistema di legami creata per razionalizzare la connessione tra successive

trasformazioni di una determinata sostanza, è strumento ad un tempo analitico e sintetico: identifica ogni sostanza costruendone la rappresentazione, produce nuove sostanze inventandone la rappresentazione. Nella storia del pensiero questo ha portato al primo superamento della barriera opposta alla conoscenza umana dai limiti inerenti alla nostra percezione sensoriale. È stato il passo più arduo: il mondo atomico e molecolare, dopo oltre 25 secoli di speculazioni fantastiche, diventava oggetto di certezza razionale. Probabilmente si tratta del più grande contributo, in senso assoluto, che la chimica ha dato alla attività cognitiva del genere umano: la rottura dei vincoli imposti alla nostra capacità di pensare dal rapporto con i nostri sensi. È stato abbattuto un diaframma, aperto un varco attraverso il quale, nell'arco di pochi decenni, è passata tutta l'indagine scientifica dalla realtà molecolare, atomica e sub-atomica. Questo evento fu recepito come tale da una parte del mondo scientifico del tempo anche se oggi viene trascurato sia nella didattica che nella riflessione epistemologica.

Una figura importante nelle ricerche sulla costituzione delle sostanze è sicuramente quella di Adolphe Wilhelm Hermann Kolbe (1818-1884), sostenitore della teoria dei tipi, come unico sistema di classificazione delle sostanze organiche. Era convinto che esistessero due isomeri del benzene, due di ciascuno dei derivati monosostituiti, come l'acido benzoico, e due di ciascun derivato bisostituito, come l'acido salicilico. Appena giunto a Marburgo (Assia), nel 1851, si interessò agli isomeri, in particolare a quelli dell'acido salicilico, da cui si otteneva facilmente fenolo e che poteva essere correlato all'acido benzoico. Anche se le sue ipotesi sull'origine dell'isomeria dei composti aromatici si sarebbero rivelate non corrette, le sue ricerche portarono in pochi anni ad ottenere un numero considerevole di derivati. Citeremo solamente i due casi più attinenti all'argomento qui trattato: Wilhelm Gerland, suo primo studente a Marburg, riuscì ad ottenere un secondo acido amminobenzoico, detto acido benzaminico (isomero dell'acido antranilico). Da esso ottenne un isomero dell'acido salicilico, che chiamò acido ossibenzoico (composto 2 in Fig. 1). Nella primavera del 1863, altri due studenti di Kolbe scoprirono simultaneamente e indipendentemente il primo caso di triplo isomerismo nella serie aromatica. Konstantin Zaitsev¹ preparò dall'acido anisico (l'acido para-metossibenzoico, composto 3 in Fig. 1) un nuovo acido idrossibenzoico (composto 4 in Fig. 1) che era chiaramente diverso sia dall'acido salicilico che dall'acido ossibenzoico.

¹ Fratello del ben più famoso Aleksandr Mikhailovich Zaitsev.

co di Gerland. Lo chiamò acido para-ossibenzoico, dove il prefisso para indicava semplicemente che si trattava di un isomero. Georg Fischer, anche lui abbastanza sconosciuto, ottenne lo stesso composto partendo dal toluene attraverso l'acido nitrodracilico (acido para-nitrobenzoico) e un nuovo acido para-amminobenzoico. Questi derivati sarebbero stati centrali nelle ricerche successive.

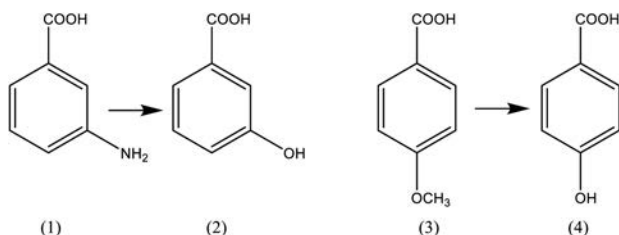


Fig. 1. Strutture dei composti ottenuti da Gerland, Zaitsev e Fischer.

Si deve a Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829-1896) la prima proposta per una soluzione soddisfacente, ma non immediatamente condivisa, al problema dell'isomeria dei composti aromatici. Nel 1857, abbozzò sugli *Annalen* [4] la sua teoria della valenza, in cui considerava le molecole giustapposizioni contigue di atomi, secondo rapporti determinati dalle rispettive atomicità o unità di affinità, che rappresentavano il numero di atomi con cui un elemento si poteva combinare. E solo in una nota a piè di pagina ipotizzava la tetratomicità del carbonio. Successivamente [5], sviluppando queste idee, stabilì chiaramente la tetravalenza del carbonio.

Se si considerano solo i composti più semplici di questo elemento, siamo colpiti dal fatto che la quantità di carbonio che è considerata dai chimici come la più piccola quantità capace di esistenza, l'atomo, lega sempre quattro atomi di un elemento monoatomico o due di un elemento biatomico, in maniera tale che la somma delle unità chimiche degli elementi combinati con un atomo di carbonio è sempre eguale a quattro.

La capacità di combinazione di un atomo era indicata da Kekulé quasi sempre con il termine atomicità, anche se è abbastanza chiaro che lo usava come sinonimo di affinità. Usò per la prima volta il termine valenza nel 1867. Data la loro elevata valenza, gli atomi di carbonio erano capaci di legarsi gli uni agli altri a costituire lo scheletro della molecola, che rimaneva inalterato nelle reazioni. Questa teoria si opponeva chiaramente alla teoria dei tipi, se non altro perché rispetto a quest'ultima era una materializzazione della costituzione molecolare, forse troppo ardita per i suoi contemporanei. Basandosi sulla

teoria della tetratomicità del carbonio, Kekulé ipotizzava una serie di possibili strutture per lo scheletro del benzene, tutte cicliche, a catena chiusa, compatte e simmetriche. Manifestava la sua preferenza per la struttura planare rispetto a quella tetraedrica o ottaedrica, in cui ogni atomo di carbonio usava tre delle sue valenze per legare due altri atomi di carbonio e la valenza residua per legare quello d'idrogeno. I composti aromatici si potevano considerare derivati dallo stesso nucleo comune a quello del benzene in cui l'idrogeno poteva essere sostituito del tutto o in parte con un atomo di cloro, bromo o iodio oppure con il gruppo OH.

Questa idea, per quanto elegante, non chiariva alcuni problemi: 1) l'equivalenza delle sei posizioni dell'idrogeno; 2) il numero di isomeri possibili, considerando che le due strutture, rappresentate in Fig. 2, potevano rappresentare due isomeri diversi dei derivati bisostituiti.

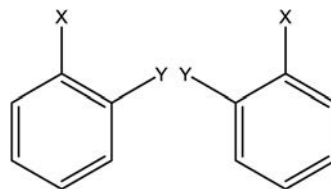


Fig. 2. Possibili isomeri disostituiti sulla base della struttura del benzene ipotizzata da Kekulé.

Kekulé non si era spinto oltre, ritenendo che ammettere l'equivalenza dei sei atomi di idrogeno fosse niente altro che un'ipotesi comoda e non contrastante con nessun fatto sperimentale. Sebbene avesse già immaginato una struttura del benzene nell'articolo del 1858 [5], e in seguito avrebbe lasciato intendere di averla già formulata a quel tempo, è molto probabile, invece, che i risultati sperimentali ottenuti fra il 1861 e il 1864 abbiano contribuito a convincerlo della bontà della sua ipotesi. Se vogliamo credere al suo famoso aneddoto onirico (e le circostanze suggeriscono che possiamo), ebbe l'idea per la sua teoria del benzene intorno all'inizio del 1862, ma era ancora troppo presto per avere delle prove sperimentali.

Alla fine del 1864 i tempi erano più maturi. Alcuni indizi sperimentali portavano a ritenere che esistesse un solo benzene e uno solo di ciascun suo monoderivato, ma che in generale sembrava esistessero tre isomeri di ogni biderivato come l'acido idrossibenzoico o nitrobenzoico, senza che questo fatto avesse una spiegazione accettabile.

Nel 1865 Koerner pubblicò il primo lavoro significativo (il terzo nel suo curriculum: i primi due sono del 1862 e 1863) sull'isomeria dei composti aromatici [6].

Di seguito verrà descritto il percorso scientifico compiuto da Koerner da questo primo lavoro fino alla determinazione del luogo chimico nel nucleo aromatico, che corrisponde in parte al suo percorso professionale passando dal laboratorio di Gand, a quello di Palermo e infine a quello di Milano, avendo cura di rintracciare nell'enorme collezione di prodotti preparati da lui stesso e dai suoi allievi le tracce di questo percorso.

Gli anni della formazione: 1839-1867

Johann Wilhelm Koerner era nato a Kassel, nell'Assia, il 20 aprile del 1839; nel 1858 aveva conseguito il Diploma di Ingegnere industriale presso il Politecnico della città, fondato da Wohler, e nel quale aveva insegnato Bunsen. Consigliato da Winkelblech, successore di Bunsen, studiò chimica all'Università di Gießen, l'Università di Liebig e Hofmann, sotto la guida di Hermann Kopp (1817-1892) e Heinrich Will (1812-1890), successore di Liebig. Conseguì la laurea *magna cum laude* il 6 settembre 1860, rimase per tre anni a Gießen, come assistente di Will, vivendo insieme al fratello di Kekulé nella casa natale di Hofmann, che, per la sua forma caratteristica era chiamata "il calamaio" [1]. Sono di questo periodo le prime pubblicazioni in collaborazione con Will, che ne riconobbe e apprezzò le capacità. Intanto cresceva la fama di Kekulé per le sue teorie nel campo della struttura dei composti organici. Presentato da Will, che era stato anche maestro di Kekulé, e dal suo coinquilino del calamaio, Koerner riuscì ad essere fra i fortunati allievi ammessi al laboratorio di Kekulé a Gand. Dopo avervi trascorso un anno, all'inizio del '65 divenne assistente di William Odling (1829-1921) presso il St. Bartholomew's Hospital di Londra; alla fine dell'anno, tornò a Gand come assistente privato e segretario di Kekulé, con il quale collaborò alla stesura del secondo volume del *Lehrbuch der organische Chemie*, poi rimasto incompleto. Una copia del volume è presente nella biblioteca di Koerner ancora ospitata nell'Istituto Scientifico di Chimica e Biochimica "Giuliana Ronzoni" di Milano [1].

Nel 1865 iniziò a delineare il suo progetto di ricerca sui composti aromatici [6]: si poneva come primo obiettivo quello di preparare i derivati sostituiti con più di un gruppo OH, ma ottenne risultati poco significativi, per la difficoltà, già provata da Kekulé, di sostituire l'idrogeno, il cloro, il bromo e lo iodio con OH, tranne che in condizioni di temperatura elevata e in presenza di potassa fusa.

Koerner riuscì ad ottenere puri i derivati mono e dibromurati del fenolo, mettendo a punto un metodo più

blando di bromurazione diretta, i cui prodotti erano quasi del tutto privi del derivato tribromurato. Descrisse un metodo di preparazione per l'acido tribromofenico, già conosciuto, che considerava vantaggioso rispetto ai precedenti: l'acido ottenuto si presentava *sotto forma di cristalli lunghi e sottilissimi, di un candore abbagliante e di una lucentezza setosa*.

Questo composto è quindi probabilmente uno dei più antichi di quelli che fanno parte della Collezione di Chimica "E. Paternò" del Dipartimento di Fisica e Chimica "E. Segrè" dell'Università di Palermo. Preparò poi da questo i tetra e i pentabromurati.

Poiché era più facile sostituire il radicale ossidrilico con lo iodio, piuttosto che con cloro o bromo, progettò di preparare il diossido e il triossibenzene, partendo dagli iododerivati del fenolo per reazione con iodio in acido iodidrico, come già fatto da Kekulé per iodurare l'acido salicilico. Ottenne così gli acidi monoiodofenico e triiodofenico.

Dall'acido monoiodofenico, con potassa, Lautemann aveva ottenuto pirocatechina. Koerner notò che in questa reazione si formava anche idrochinone in maggiore quantità, ma nell'articolo del 1865 non ne esaminò le ragioni. La separazione dei due prodotti era semplice perché la pirocatechina precipitava con acetato di piombo. A partire dall'acido monobromofenico non ottenne lo stesso risultato.

In questo primo lavoro non c'è alcuna discussione sull'isomeria dei prodotti ottenuti (la parola isomeria compare solo due volte), per quanto Koerner immaginasse la formazione di isomeri. Emerge però sin da subito l'approccio fortemente sperimentale di Koerner e il suo modo di procedere nell'identificazione dei prodotti, utilizzando metodi di sintesi diversi e convergenti. Questo *modus operandi* diventa più esplicito e manifesta tutta la sua efficacia nell'articolo successivo [7], che è anche più significativo per quanto riguarda l'isomeria. Riconosceva alla teoria di Kekulé il merito di dare un resoconto esatto dei numerosi casi di isomeria osservati fino ad allora, di prevedere nuovi isomeri in quantità quasi incalcolabili, di determinarne in anticipo il cammino di preparazione e di mettere in relazione in modo naturale le sostanze isolate in un sistema di classificazione.

L'isomeria era spiegata con la posizione relativa occupata dagli elementi o dalle catene laterali che sostituivano l'idrogeno, se si ammetteva l'ipotesi che i sei atomi di questo elemento avessero lo stesso valore. Nessun fatto fino ad allora contraddiceva questo modo di vedere. Se ne deduceva che per sostituzione di un atomo di idrogeno con lo stesso radicale si otteneva un solo derivato, per

sostituzione di due atomi di idrogeno gli isomeri erano tre. Nel caso di sostituenti diversi, il numero di isomeri cresceva.

Tutto ciò stabilito, per Koerner rimanevano ancora due questioni da risolvere:

1) Individuare sperimentalmente le sostanze di eguale costituzione, cioè quelle in cui i sostituenti occupassero posizioni corrispondenti;

2) Determinare il *luogo chimico* degli atomi sostituenti, cioè da quanti atomi di idrogeno fossero separati.

Per il primo problema l'approccio sperimentale era facile; infatti, ammettendo, in linea con la teoria dei tipi, che il radicale entrante prendesse il posto di quello uscente, si potevano individuare classi di composti con la stessa costituzione.

Il secondo problema appariva più difficile da risolvere sperimentalmente, perché necessitava di un elevato numero di esperimenti, che Koerner dichiarava di aver intrapreso. Nel 1866 fu in grado di individuare tre classi per i derivati bisostituiti del benzene, mettendoli in relazione con i diidrossibenzeni (idrochinone, resorcina e pirocatechina) [7]. Attribuiva a queste tre classi i nomi orto, meta e para, ed era in grado di individuare alcuni derivati per ogni gruppo.

Aveva già descritto la preparazione dell'idrochinone e della pirocatechina, nel lavoro del 1865, in questo descriveva la preparazione della resorcina a partire dalla nitroanilina nota.

Nel 1867 pubblicò, il primo di tre articoli che costituiscono il cuore del suo progetto di ricerca. Si tratta di una breve nota di circa 20 pagine dal titolo *Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique* [8] in cui rivedeva con sicurezza e lucida chiarezza i risultati raggiunti, gli obiettivi e individuava anche una modalità operativa

Ammettiamo, fino a prova contraria, che i sei atomi di idrogeno della benzina abbiano lo stesso valore. È vero

che questa ipotesi, se non contrasta con i fatti, non è ancora definitivamente accertata, ma devo già dire che è accessibile all'esperienza. Supponiamo ora di dimostrare che i tre derivati biidrossilici della benzina possono, mediante l'introduzione di un terzo gruppo HO generare la stessa benzina triidrossilata, floroglucina, per esempio. Sarà allora ovvio che in questo prodotto triidrossilato i tre residui OH devono occupare i posti uno, due e quattro. Infatti, solo questo gruppo di tre idrossili può riunire i tre derivati biidrossilati della benzina.

Dai tre isomeri dello iodofenolo, per trattamento con potassa fusa, preparò i tre derivati diidrossilati del benzene, idrochinone, resorcinolo, pirocatechina, e poté quindi posizzionarli nella serie corrispondente. Queste tre serie, nelle quali i derivati biidrossilici hanno i loro termini corrispondenti, si distinguono, come aveva già precedentemente stabilito, con i prefissi orto, para e meta rispettivamente.

Si rese conto che, come prodotti di partenza, piuttosto che i derivati del fenolo, era più efficace utilizzare prodotti sostituiti, dai quali poteva ottenere il fenolo con passaggi successivi. Individuò nei derivati nitrati e iodati quelli che facevano al caso suo e orientò verso questi composti la sua ricerca.

Cominciò con il descrivere una serie di trasformazioni e di prodotti che gli permettevano di stabilire l'identità di questi derivati.

Ne risultò una tabella di derivati del fenolo, iodurati, nitrati, solforati, la cui identificazione era certa, e che potevano essere utilizzati per le trasformazioni successive.

Pur consapevole che questa classificazione poteva essere soggetta a modifiche, dimostrava comunque che la determinazione del luogo chimico fosse sperimentalmente accessibile.

Questa nota era introdotta da Kekulé, che oltre a presentare l'importanza del contenuto, aggiungeva:

Les produits mentionnés dans la note font d'ailleurs partie d'une collection que M. Korner a exposée à Paris,

	(Ortho-)	(Para-)	(Méta-) 1866
$C^6 H^4 (NO^2) . (NO^2)$	"	Binitrobenzine.	"
$C^6 H^4 (NO^2) . (NH^2)$	Nitroaniline.	Paranitroaniline	"
$C^6 H^4 (NO^2) . I . . .$	Nitroiodobenzine.	Paranitroiodobenzine.	"
$C^6 H^4 (NH^2) . I . . .$	Iodaniline.	Paraiodaniline.	"
$C^6 H^4 (NH^2) . (NH^2)$	Phénylènediamine.	Paraphénylènediamine.	"
$C^6 H^4 I . (OH) . . .$	Orthoiodophénol.	Paraiodophénol.	Metaiodophénol.
$C^6 H^4 I . I$	Orthobiiodobenzine.	Parabiiodobenzine.	Métabiiodobenzine.
$C^6 H^4 (OH) . (OH) .$	Hydroquinone.	Résorcine.	Pyrocatechine.
	(Para-)	(Méta-)	(Ortho-) 1894

Fig. 3. La tabella è tratta da [7].

Nella versione originale manca l'ultima riga con la nomenclatura del 1894, che è anche quella ancora in uso.

$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{I} \cdot \text{OH}$	Ortho- orthoiodophénol.	Para- paraiodophénol.	Méta- métaiodophénol.
$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{OH}$	— —	Acide phé- nolparasulfurique.	Acide phé- nolméta-sulfurique.
$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH}$	Orthonitrophénol. (Isonitrophénol).		
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{OH}$	Hydroquinone.	Résorcine.	Pyrocat'èchine.

Fig. 4. Tabella di classificazione dei derivati orto, para e meta del 1867 [8].

collection qui a beaucoup attiré l'attention des savants de tous les pays, et qui a valu à notre jeune savant la médaille d'argent. C'est assez dire que les substances exposées sont d'une beauté tout à fait exceptionnelle [8].

Il riconoscimento ricevuto da Koerner all'Esposizione Universale di Parigi sarà, come vedremo riportato nella lettera di referenze di Lieben a Cannizzaro [14], ma anche da quest'ultimo nel Rapporto che introduce il lavoro di Koerner del 1869 [10] e nell'articolo di Cagnasso Ravazzoni e Dansi [1], in cui è riportato che parte di questi cristalli furono regalati a Kekulé, quando questi si trasferì a Bonn. Non ne fa menzione invece Giacomo Ciamician [12], nel discorso celebrativo pronunciato per il cinquantésimo anniversario della Laurea di Koerner. Il nome di Koerner non si trova né nella lista degli espositori, né in quella dei premiati. Probabilmente la collezione di cristalli non era personale, ma faceva parte di una collezione più ampia che è stata premiata con medaglia di argento, probabilmente a nome di un espositore ufficiale di cui non conosciamo il nome [17].

Gli anni a Palermo: 1867-1870

Nel 1867, ripresa l'attività scientifica dopo gli anni del Rettorato, Cannizzaro intendeva mantenere a Palermo il livello internazionale acquisito con la presenza di Naquet e Lieben. Naquet aveva lasciato Palermo e Lieben si accingeva a farlo. Quest'ultimo, consapevole delle difficoltà in cui lasciava il laboratorio di Cannizzaro gli scrisse da Vienna, segnalando una possibile soluzione [14]:

Ho ancora una cosa importante da dirvi, la quale richiede urgentemente una risposta da parte vostra.

Kekulé mi disse che l'eccellente suo assistente Koerner deve secondo il consiglio dei medici passare l'inverno in un clima più mite, e sarebbe contento a trovare un posto di assistente a Palermo. Koerner ha già fatto una lunga carriera come assistente. Egli è stato assistente presso Will e perciò deve conoscere bene l'analisi minerale e sarebbe capacissimo a dirigere la scuola analitica. Adesso da parecchi

anni Koerner si trovò assistente presso Kekulé e l'ha aiutato in tutti i suoi lavori. Da quanto mi disse Kekulé ed altri chimici che hanno visto lavorare Koerner a Gand, Koerner ha una grandissima abilità a fare delle preparazioni e riesce a fare di quelle che non son riuscite a molti altri chimici. Del resto, le belle preparazioni di Koerner fatte presso Kekulé sono state apprezzate con una medaglia d'oro all'esposizione di Parigi.

È inutile dire che Koerner è molto alla corrente delle idee di Kekulé e di tutti i recenti lavori sulla serie aromatica. Io credo perciò che sarebbe specialmente per voi un preziosissimo acquisto. Nei giornali troverete anche delle pubblicazioni fatte da Koerner. Esso parla francese, inglese e tedesco, dovrebbe soltanto imparare l'italiano. Ho parlato con Koerner e gli dissi che ne scriverò a voi e che spero che la cosa potrà accomodarsi. Egli si contenterebbe di 2000, ed anche di 1500 £.it.

Avrei preferito ritenerlo subito sia per voi, sia per me, perché non troveremo forse mai più un assistente come quello là, ma in mezzo all'incertezza nella quale mi trovai e mi trovo tuttavia, di non sapere se andrete voi a Torino o se ci vado io, non potevo dargli una risposta decisiva.

A parte il riferimento, probabilmente errato, nella lettera, di una medaglia d'oro, la buona reputazione, il prestigio dei maestri presso i quali si era formato, e il valore delle sue ricerche convinsero Cannizzaro, e Koerner giunse a Palermo nel dicembre del '67, dove Cannizzaro riuscì a farlo nominare primo preparatore nel Gabinetto di Chimica, il cui vicedirettore era Campisi, in sostituzione di Lieben, l'altro primo preparatore Domenico Amato, il secondo preparatore Emanuele Paternò.

Koerner ebbe bisogno di tempo per migliorare le proprie condizioni di salute e apprendere l'italiano per poter svolgere le esercitazioni pratiche di chimica organica, dal momento che, appena arrivato, usava il francese per parlare con Cannizzaro e il tedesco con il giovane studente interno Paternò di madrelingua tedesca. I rapporti fra i due furono piuttosto complicati, anche se Paternò riconobbe che

la convivenza col Koerner, che veniva dal centro più attivo del nuovo indirizzo della chimica, che conosceva meravigliosamente le sostanze aromatiche, che era profondo conoscitore dell'analisi, lavoratore abilissimo, fu per me preziosissimo ed ho certamente imparato [16].

Il primo articolo fu pubblicato a Palermo nel 1869, in francese: *Synthèse d'une base isomère à la Toluidine* [9], già inviato all'Accademia francese, come si legge nelle righe di presentazione. Evidentemente il clima, anche culturale, a Palermo era tale da incoraggiarlo ad usare per la prima volta le formule di struttura. Discuteva la struttura degli isomeri della toluidina a partire dalle sei possibili

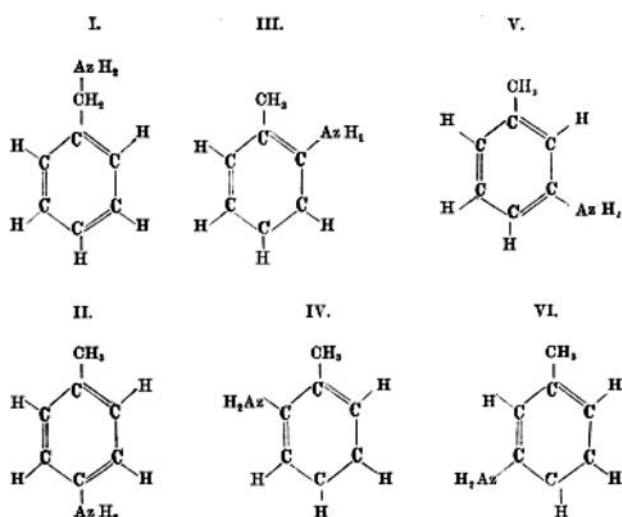


Fig. 5. Ipotesi sulle strutture dei sei isomeri della toluidina.

Era messa in evidenza la distinzione fra gli isomeri dei composti aromatici a seguito della sostituzione dell'idrogeno sulla catena laterale rispetto alla sostituzione dell'idrogeno dell'anello benzenico. La prima era la benzilammina preparata da Cannizzaro, la seconda, probabilmente, la toluidina preparata da A. W. Hoffmann e Muspratt. Nonostante fosse convinto che le strutture III e IV fossero identiche, così come V e VI, aggiungeva

Credo [...] che i corpi in esso rappresentati potrebbero comportarsi diversamente sotto l'influenza dello stesso reagente. Non sarebbe improbabile che per azione dell'acido iodidrico secco (fosfammina iodidrata) si ottengano diversi prodotti

Una prima formula di struttura compariva già nella prima pagina dell'articolo, in una nota in cui formulava la propria ipotesi per la piridina, la cui individuazione fu attribuita successivamente a Dewar. Vale la pena riportarla di seguito:

Permettetemi di rappresentare qui mediante una formula un'idea che mi ero fatto sulla costituzione della piridina e che non mi sembra priva di interesse. Ecco questa formula:

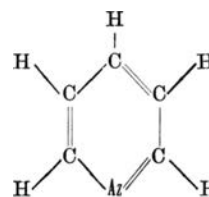


Fig. 6. Ipotesi di struttura della piridina formulata da Koerner nel 1869.

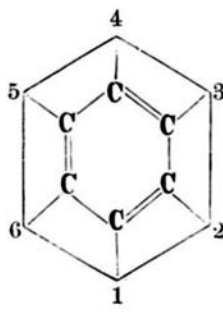
A Palermo, Koerner proseguì i suoi studi sulla determinazione della struttura dei composti aromatici. Cannizzaro si rese subito conto della portata di queste indagini e dei risultati ottenuti e invitò caldamente il Consiglio di Perfezionamento a pubblicare subito sul Giornale di Scienze Naturali e Economiche il lavoro che Koerner aveva portato avanti con l'aiuto di Paternò e Simoncini, per battere la concorrenza internazionale, specie quella di Baeyer, e far conoscere in Italia la teoria di Kekulé.

La memoria [10], il cui titolo è la traduzione dal francese della precedente, *Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche* [8], è molto diversa nel contenuto. È preceduta da una breve introduzione di Cannizzaro e comincia con un'affermazione che ben descrive il momento in cui viene prodotta:

Il dogma dell'impossibilità di riconoscere la costituzione atomistica dei corpi, che or non è molto, veniva con tanto fervore sostenuto da valentissimi chimici, comincia ad essere abbandonato e dimenticato; e si può predire non lontano il giorno in cui una sufficiente raccolta di fatti ci permetterà di determinare L'INTERNA ARCHITETTURA delle molecole.

Su suggerimento di Cannizzaro, nella prima delle sette parti in cui era divisa, era presentata la teoria di Kekulé sulla costituzione del benzene e degli isomeri di posizione che da esso si potevano ottenere. Koerner ribadiva come l'idea di Kekulé costituisse solo un'ipotesi e che l'equivalenza dei sei posti dell'idrogeno del benzene non aveva una dimostrazione sperimentale.

Se l'idea del Kekulé intorno alla costituzione atomica del nucleo C6 fosse una verità dimostrata e non un'ipotesi, l'uguaglianza dei sei posti occupati nella benzina dei sei atomi d'idrogeno non avrebbe bisogno d'altra prova, perchè ognuno di essi atomi si trova in condizione assolutamente identica con quelle degli altri cinque riguardo sì ai



NUMERO DEGLI ATOMI D'H SOSTITUITI	NUMERO DELLE MODIFICAZIONI	POSTI DEGLI ATOMI D'H SOSTITUITI
Uno	Una	1
Due	Tre	1, 2 — 1, 3 — 1, 4
Tre	Tre	1, 2, 3 — 1, 2, 4 — 1, 3, 5
Quattro	Tre	1, 2, 3, 4 — 1, 2, 4, 5 — 1, 3, 4, 5
Cinque	Una	1, 2, 3, 4, 5
Sei	Una	

Fig. 7. Rappresentazione del benzene, numerazione degli atomi di idrogeno e numero degli isomeri possibili in funzione delle sostituzioni.

vari atomi del carbonio, che all'insieme del nucleo. In questo caso un residuo introdotto al posto di uno qualsiasi de' 6 atomi d'idrogeno darebbe sempre il medesimo prodotto monosostituito, e la causa dell'isomeria dei corpi polisostituiti resterebbe soltanto a cercarsi in differenze esistenti nelle posizioni relative dei gruppi sostituenti. Nel secondo caso, all'incontro, le valenze libere del nucleo essendo differenti fra loro, l'isomeria potrebbe anche provenire dalla differente posizione assoluta occupata dal residuo introdotto.

Purtuttavia, dal momento che non esistevano prove contrarie a questa ipotesi, Koerner la considerava la più aderente ai fatti. Rappresentava il benzene come un esagono regolare e registrava in una tabella il numero di possibili isomeri, identificando le posizioni dei sostituenti con numeri.

Richiamava alla memoria i derivati diossidrilati del benzene, l'idrochinone, la resorcina e la pirocatechina, che corrispondevano alle serie orto, para e meta rispettivamente. A differenza di quanto fatto nell'articolo del 1867, in questo caso motivava la scelta:

1° ortoderivati per quei prodotti di sostituzione che il più spesso risultano dall'azione diretta dell'elemento sostituyente [...];

2° paraderivati per quelli che corrispondono alla modificazione della nitroanilina derivante dalla binitrobenzina e che porta da molti anni il nome di paranitroanilina. Alla medesima serie appartengono con grandissima probabilità l'acido paraossibenzoico ed i corrispondenti derivati sostituiti dell'acido benzoico, per i quali era da molto tempo in uso il prefisso para;

Faceva riferimento alla nomenclatura adottata da Zaitsev (Konstantin) e Fischer per i composti sintetizzati nel 1863

3° metaderivati per la terza serie e ciò principalmente per evitare il nome isoderivati che avrebbe introdotto nuova confusione nel linguaggio, per la ragione che il corpo

che si conosceva da molto tempo sotto il nome di isonitrofenol fa parte della prima serie.

Dopo l'esposizione della teoria di Kekulé seguiva il fondamentale capitolo: *Dimostrazione dell'uguaglianza dei sei posti d' idrogeno nella benzina*, in cui riprendeva assunzioni che aveva già stabilito nell'articolo del '67 e richiamava i due problemi principali nel trattare l'isomeria dei composti aromatici:

1. Stabilire per via sperimentale quali siano i composti con analoga costituzione, nei quali la sostituzione avvenga in posti corrispondenti; *Un chimico abile che disponesse di metodi chimici e fisici per distinguere le diverse sostanze poteva stabilire se una o più di esse, aventi identica composizione, ma ottenute attraverso diversi percorsi di reazione, fossero identiche o differenti. Coerentemente con la teoria dei tipi, nel caso di metamorfosi semplici nelle sostanze aromatiche contenenti già quel nucleo tanto stabile di carbonio, che può essere giustificata la supposizione che un nuovo corpo introdotto prenda il luogo medesimo dell'elemento spostato e che perciò il prodotto risultante appartenga alla medesima serie.*

2. Un secondo obiettivo era quello di specificare i posti di sostituzione, cercando da quanti atomi di idrogeno del benzene siano separati gli elementi o gruppi sostituenti. Questo secondo problema è stato indicato come determinazione del luogo chimico dei residui sostituenti.

Criticava le ipotesi di Baeyer e Graebe. Il primo aveva ottenuto il mesitilene (trimetilbenzene) dalla reazione di tre molecole di acetone ad alta temperatura e per eliminazione di tre molecole d'acqua. Da ciò aveva dedotto che i gruppi metilici sostituivano tre idrogeni in maniera alternata. Graebe, sviluppando un'idea di Dewar ed Erlenmeyer, aveva ipotizzato che i carbossili nell'acido ftalico, da cui si ottiene la naftalina, fossero vicini. Aveva inoltre ipotizzato che nei derivati bisostituiti i gruppi sostituenti si trovavano in posizioni vicine nella serie degli

ortoderivati, rappresentata dall'idrochinone, erano separati da un atomo d'idrogeno nei metaderivati dei quali fa parte la pirocatechina, e si trovavano in posizioni opposte nella serie della resorcina ossia dei paraderivati. Koerner commentava che

nessuna di esse possa dirsi rigorosamente dimostrata [...] nel concatenamento delle deduzioni non vi è sempre una necessaria filiazione.

Per quanto riguardava la formazione del mesitilene, infatti, non era detto che si formasse nelle condizioni di reazione il prodotto più stabile mentre, a seconda della struttura che si attribuiva al naftalene, le conclusioni potevano essere diverse.

Per queste ragioni io non credo ozioso riesaminare e discutere sin dalle fondamenta l'argomento del luogo chimico nelle serie aromatiche.

La prima questione fondamentale a considerarsi nella determinazione del luogo chimico nei composti aromatici, è quella della uguaglianza dei 6 posti di idrogeno nella molecola della benzina. Se questa eguaglianza potesse essere dimostrata per mezzo di esperienze, la distribuzione perfettamente simmetrica, tanto degli atomi del carbonio, quanto di quelli di idrogeno avrebbe definitivamente stabilita, ed inoltre si avrebbe una prova decisiva della disposizione anulare degli atomi di carbonio. Con ciò la rappresentazione grafica dei posti di idrogeno mediante i vertici d'un esagono regolare (come proiezione almeno) verrebbe giustificata (una eventuale rappresentazione mediante le estremità degli assi di un ottaedro regolare sarebbe già inammissibile, perciocchè pei derivati bisostituiti permetterebbe solo due serie di isomeri e si opporrebbe quindi all'esistenza sperimentalmente provata di (o al meno) tre serie).

Malgrado questa grande importanza della questione sull'egual numero delle 6 valenze libere del nucleo C_6H_6 , non se ne data finora e nemmeno tentata la soluzione sperimentale; e soltanto per la ragione che non siano conosciuti dei fatti con qualche certezza stabiliti, i quali si oppongono all'ammissione dell'uguaglianza, quest'ultima dietro l'esempio di Kekulé, come l'ipotesi la più semplice, senz'altro è stata quasi generalmente ammessa.

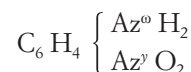
Per mezzo delle considerazioni seguenti si riesce a togliere quest'incertezza. Per decarbossilazione (ovvero per sostituzione del residuo COOH con H) i tre acidi ossi-benzol-formici noti come ossibenzoico, salicilico e paraossibenzoico, formavano lo stesso fenolo. Quindi nei tre acidi il radicale OH doveva essere sempre nella stessa posizione o in posizioni equivalenti e l'isomeria dei tre acidi determinata quindi dalla diversa posizione del residuo COOH o, meglio, dalla posizione relativa

dei due residui. Per sostituzione dell'OH con il Cl si ottenevano i tre acidi clorobenzoici isomeri, che per successiva rimozione del Cl con amalgama di sodio davano l'unico acido benzoico. Koerner sottolineò in una nota che l'identità del fenolo ottenuto per scomposizione dell'acido salicilico o dell'acido ossibenzoico non poteva essere messa in dubbio dopo le esperienze di Graebe che l'acido ossibenzoico fornirebbe il medesimo fenolo.

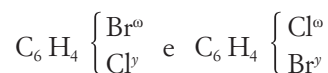
Questi risultati confermavano che non esiste alcuna gerarchia nelle sei posizioni dell'anello benzenico, per cui le differenze tra i tre isomeri considerati non stavano nelle posizioni assolute dei due sostituenti, ma nelle loro posizioni relative.

Fissata quindi la posizione del gruppo OH, i tre isomeri dell'acido idrossibenzoico differivano per la posizione relativa del gruppo carbossilico, ma, eliminato il gruppo fenolico, questa differenza si annullava e le tre posizioni sull'anello ritornavano indistinguibili. In sintesi, indicando con ω la posizione occupata da OH, e con x, y e z le posizioni occupate dal COOH, Koerner dimostrò così che esse erano identiche, ossia $H_x = H_y = H_z$.

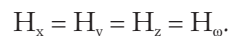
L'acido ossibenzoico, che Koerner ottenne partendo da ortobromofenolo, apparteneva alla serie orto, con il gruppo OH in ω e COOH in y. La nitroanilina di Arppe apparteneva anch'essa alla serie orto e quindi, per analogia, con NH_2 e NO_2 in ω e y:



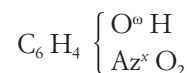
Essa si poteva trasformare in cloro bromo benzene, sostituendo i gruppi NH_2 e NO_2 con cloro e bromo: in teoria si potevano ottenere i prodotti:



che, sperimentalmente, risultarono identici, confermando l'identità delle posizioni ω e y:



Come si è detto, Koerner aveva già dimostrato che il nitrofenolo apparteneva alla serie meta, come l'acido salicilico, con il gruppo nitro in x e il gruppo OH in ω :



Sostituendo il gruppo nitro, ottenne il bromofenolo della stessa serie:



Per bromurazione e nitrurazione del metanitrofenolo e per nitrurazione del metabromofenolo, ottenne bromonitrometanitrofenolo e binitrometabromofenolo perfettamente identici.



Quindi le posizioni occupate dai sostituenti in entrambi i composti erano le stesse, e il Br che occupava la posizione x nel secondo, avrebbe dovuto occupare la stessa posizione anche nel primo, o una posizione x' equivalente.

Quindi nel nitrofenolo di partenza erano presenti due posti x e x', equivalenti e simmetrici rispetto a OH. Ma il posto x era occupato da NO₂ quindi il Br occupava il posto x', che era però diverso da y e z, perché altrimenti si sarebbe ottenuto un nitrofenolo della serie orto o para.

$$\text{Quindi: } H_x' = H_x = H_y = H_z = H_\omega$$

A questo punto, anche il sesto posto doveva essere equivalente agli altri cinque, perché, se si immagina il piano verticale passante per il posto occupato dall'ossidrile e perpendicolare alla retta congiungente i due posti simmetrici x e x', questo piano deve necessariamente dividere la molecola in due parti uguali e simmetriche. Se infatti il sesto posto avesse un valore diverso questo comprometterebbe la simmetria della molecola e quindi anche l'uguaglianza dei posti x e x'.

Koerner non si rese conto che la sesta posizione avrebbe potuto trovarsi al vertice di una piramide a base pentagonale, senza che venisse disturbato il piano di simmetria passante per il gruppo fenolico e rispetto al quale erano simmetriche le posizioni x e x'. In realtà era convinto assertore dell'ipotesi della struttura esagonale formulata da Kekulé, con la quale, a differenza dell'ipotesi della piramide pentagonale, si accordavano tutte le altre evidenze sperimentali.

Poté quindi concludere che *i sei posti occupati dall'idrogeno nella molecola della benzina sono di ugual valore.*

Questa conclusione è un risultato di esperienze dirette, e, sebbene queste ultime siano state suggerite dalla teoria di Kekulé, tuttavia resta indipendente da questa, come da qualsiasi altra ipotesi si voglia fare sulla costituzione dei corpi aromatici in generale e della benzina in particolare. *Di fatto per giungere a questa conclusione si è stati guidati soltanto dalla logica naturale, la quale vuole si tengano identiche e conseguentemente di egual costituzione le sostanze, finché esse non presentino qualche differenza nelle loro proprietà.*

A questo punto, riguardando con maggiore attenzione la struttura proposta da Kekulé per il benzene, Koerner evidenziava che essa presupponeva l'esistenza di quattro derivati bisostituiti isomeri e non tre come mostrato dall'esperienza. Diversa, infatti, è la sostituzione di due idrogeni su carboni legati con due valenze o di due idrogeni su due carboni legati con una sola valenza, come già aveva notato Baeyer. Questo presupporrebbe una diversità dei prodotti di sostituzione, che risultano però sperimentalmente identici, sia per le proprietà chimiche e fisiche, che per quelle ottiche e cristallografiche. L'ipotesi di Kekulé sulla costituzione del nucleo aromatico, quindi non era in perfetta armonia coi dati sperimentali.

Koerner formulò quindi una propria ipotesi di costituzione del nucleo aromatico, simile a quella di Claus e Ladenburg, in cui i sei carboni e i sei idrogeni erano disposti su quattro piani paralleli.

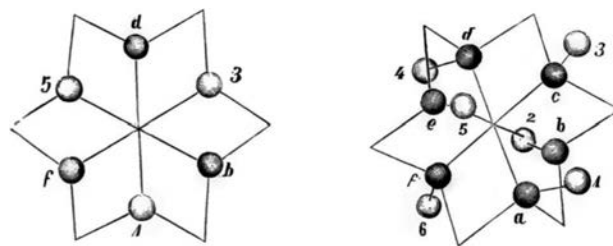


Fig. 8. Ipotesi di struttura del benzene proposta da Koerner nel 1869.

Nelle restanti parti dell'articolo è descritta la preparazione di numerosi derivati, molti dei quali sono presenti nella collezione di Palermo. L'ultima parte, la settima, è in collaborazione con Emanuele Paternò e riguarda la preparazione della resorcina a partire da acido fenolsolfonico, invece che da acido idrossibenzoico, come aveva fatto in precedenza.

Gli anni a Milano: 1870-1925

La presenza di Koerner a Palermo non era, però, destinata a durare. Alla fine del '69, Cannizzaro convinse Amato a trasferirsi a Firenze da Schiff e chiese al Ministro di concedergli di promuovere uno dei giovani assistenti: Koerner, infatti, aspirava a una cattedra. Quando, nel 1870, fu fondata a Milano la Scuola Superiore di Agricoltura, il presidente del Consiglio Direttivo, Francesco Brioschi, chiese a Cannizzaro di indicargli un bravo insegnante di Chimica organica, materia che egli correttamente giudicava indispensabile per la comprensio-

ne della fisiologia vegetale e animale; questi gli suggerì di assumere Koerner, un giovane chimico di grande valore, di molto ingegno, e un lavoratore abile e instancabile. Così, alla fine del '70, Koerner fu nominato professore di Chimica organica della Scuola.

A Milano non trovò le condizioni che si aspettava. Le stanze che gli furono assegnate nell'ex convento agostiniano di via Marsala dovevano essere ristrutturare per ospitare un laboratorio chimico moderno e per questo chiedeva ripetutamente consiglio a Cannizzaro [13]. Inoltre, la sua salute peggiorò, tanto da avere anche difficoltà a scrivere e da essere costretto a lunghi periodi di riposo.

Nel 1874 sposò a Milano Emilia Pavesi (1854-1885), figlia dell'ingegnere Achille Pavesi e di Ernesta Castelli [19], dalla quale ebbe 5 figli e 2 figlie. Alla morte della moglie, nel 1886, ne sposò la sorella Erminia (1865-1918), dalla quale ebbe 3 figli e 2 figlie.

Nel 1874 pubblicò nella *Gazzetta Chimica Italiana*, con il titolo *Studio dell'isomeria delle così dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio* [11], il compendio del faticoso lavoro sperimentale e teorico, che racchiudeva, in poco meno di 150 pagine, i principi del metodo per la determinazione del luogo chimico, noto anche come *metodo di Koerner dell'orientamento assoluto*.

Emergevano due esigenze principali

1) la revisione dei risultati sperimentali, soprattutto per le molecole più semplici ottenute quando le conoscenze sull'isomeria erano poche;

2) una nuova soluzione del problema dei posti, indipendente del tutto dalla costituzione di molecole più complesse.

Il primo obiettivo era necessario non tanto per ottenere sostanze nuove, bensì per assegnare le sostanze nella serie corretta e descriverne le proprietà, dal momento che, per Koerner, compito della chimica organica era quello di stabilire le leggi secondo le quali le proprietà fisiche e chimiche degli idrocarburi e dei loro derivati si mutano a seguito della sostituzione del loro idrogeno con altri elementi o gruppi.

Un altro motivo poi per tal revisione mi veniva dalla necessità di dover fornire il mio Gabinetto d'una raccolta di sostanze destinate alla parte dimostrativa dell'insegnamento.

Per quanto riguarda il secondo obiettivo, riproponeva l'idea iniziale, ma piuttosto che prendere in considerazione i derivati fenolici, riteneva più conveniente preparare i derivati alogenati, in particolare quelli bromurati:

[...] il modo più certo credo ancora in oggi, come sempre, essere quello già da me proposto, sette anni or sono, nel mio primo lavoro sullo stesso soggetto, e cioè la trasformazione di tre isomeri bisostituiti in derivati trisostituiti, anche questi fra loro isomeri. Credo che a ciò fare, si prestino di preferenza le tre bibromobenzine, presentando queste minori difficoltà nelle esperienze. [...] Ammessa provata l'uguaglianza dei sei posti d'idrogeno della benzina, basta preparare una qualsiasi serie completa di prodotti trisostituiti, a mezzo dei detti tre composti, e studiare i rapporti degli uni verso gli altri, e si otterrà necessariamente una soluzione ineccezionabile.

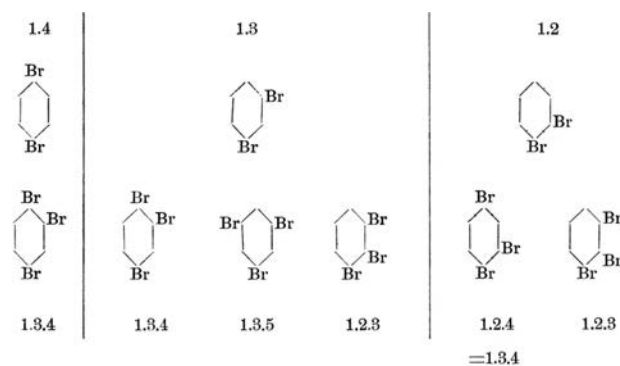


Fig. 9. Schema di sintesi dei derivati tribromurati a partire dai derivati dibromurati.

Quella modificazione della benzina bibromurata, che è capace di fornire tutte e tre le modificazioni della benzina tribromurata, o tre derivati mononitrici, o che d'altra parte può prendere origine da tre aniline bibromurate per sostituzione inversa del residuo NH_2 , possiede necessariamente la posizione 1,3.

Data l'importanza che avevano i tre isomeri del dibromobenzene per l'obiettivo della sua ricerca, mise estrema cura nella loro preparazione e identificazione (rif. [11], pp. 27-36). Rivide i risultati di Meyer e Stueber dell'anno precedente, che avevano ottenuto i dibromobenzeni dalle dibromoaniline, ritenuti molto incerti, dal momento che non era dimostrata la purezza dei prodotti di partenza e dei prodotti ottenuti, né i metodi di preparazione erano chiari.

Delle due possibili vie sintetiche, la bromurazione diretta con perbromuro di fosforo, a partire dai tre diossobenzeni isomeri, oppure a partire dalle tre nitroaniline isomere, scelse la seconda perché più economica. Preparò quindi le tre nitroaniline, da queste i nitrobromobenzeni, che ridusse con stagno e acido cloridrico, da cui in ambiente fortemente basico ottenne le bromoaniline. A

queste, convertite in sali di diazonio con acido nitroso, aggiunse bromo in bromuro di potassio. Dopo dodici ore, ottenne i cristalli. Preparò i nitroderivati delle dibromoaniline e confrontò i risultati con quelli ottenuti precedentemente da altri autori.

L'1,3,4 tribromobenzene² si ottiene da tutti i dibromobenzeni, l'isomero 1,2,3 si ottiene solo da due (dall'isomero 1,2 e dall'isomero 1,3) e infine l'isomero 1,3,5 solo dall'isomero 1,3. Per la loro identificazione utilizzò la loro nitratura. Verificò che dall'1,3,4 tribromobenzene si ottenevano tre derivati mononitrati, dall'1,2,3 tribromobenzene solo due, infine dal 1,3,5 tribromobenzene solo uno.

Concluse, quindi che i rapporti, esistenti tra le tribromobenzine e le bibromobenzine, conducevano in maniera semplicissima alla determinazione assoluta dei posti occupati dai due atomi di bromo nelle tre bibromobenzine. Inoltre, dal momento che questi derivati erano connessi con i rimanenti derivati bisostituiti a sei atomi di carbonio, come aveva dimostrato inequivocabilmente, si arrivava alla soluzione definitiva per tutti i derivati benzinici a sei atomi di carbonio.

Il derivato 1,2,3 fu sintetizzato da Koerner per la prima volta. Nell'articolo descrisse la sintesi di 126 nuove sostanze, ma non ne rivendicò la priorità

[...] benché mi sarebbe facile trovare la mia priorità delle rispettive scoperte (pel gran numero di ulteriori derivati preparati mediante quegli stessi corpi), credo nullameno opportuno fare esplicita dichiarazione di rinunziarvi del tutto, riservandomi soltanto il diritto di continuare le mie ricerche, lasciando libero però chicchessia di eseguire le stesse esperienze ed i lavori più strettamente ad esse collegati, essendo più che desiderabile, che tutti i fatti che vi si riflettono, siano al più presto possibile ed in modo definitivo spogliati da ogni osservazione erronea.

Rispetto all'uso della nomenclatura, chiarì, inoltre, che *in nessun modo va attribuito ai derivati orto, meta e para la rispettiva posizione 1 2, 1 3, e 1 4 proposto da Fittig [...]. Del resto io credo che pei derivati a 6 atomi di carbonio sia ormai già venuto il tempo di abbandonare completamente i prefissi orto, meta e para, e che sia loro da sostituire senz'altro la indicazione diretta della posizione dei gruppi sostituenti.*

Pur essendosi attenuto, nella sua memoria, alla nomenclatura originaria usata da Kekulé, non si oppose al-

la revisione del significato da dare ai prefissi orto, meta e para e alla posizione concorde della maggior parte dei chimici, anche quelli della scuola di Bonn, nell'attribuire il prefisso orto ai derivati 1,2 disostituiti.

In una tabella finale, senza alcun accenno nelle pagine precedenti, riassunse l'influenza esercitata dalla natura dei gruppi sostituenti nella trasformazione dei composti monosostituiti in bisostituiti. Di fatto riportò le regole di orientazione dei gruppi per la sintesi dei composti aromatici. Di questa memoria venne pubblicata un riassunto nello *Jahresberichte* e un secondo di H. E. Armstrong sul *Journal of the Chemical Society* del 1876 [2].

Conclusione

Koerner fu direttore della Scuola dal 1899 al 1919; continuò a insegnare fino al 1922, quando fu collocato a riposo, per motivi di salute. Fu il primo Presidente della Società Chimica di Milano, fondata nel 1895. Nel 1909 la Società Chimica di Milano si accordò con la Società Chimica di Roma (fondata nel 1903) per fondare la So-



(a)



(b)

Fig. 10. Tomba di Guglielmo Koerner al Cimitero monumentale di Milano commissionata dal figlio Carlo all'architetto Giulio Ulisse Arata nel 1929. (a) La porta in bronzo intitolata *Affetto nel dolore* è dello scultore simbolista Adolfo Wildt. (b) La lapide in marmo.

² Secondo la nomenclatura IUPAC attualmente adottata sarebbe il derivato 1,2,4.

cietà Chimica Italiana alla quale aderirono come sezioni. A questo accordo si unì successivamente la Sezione di Napoli.

Koerner morì a Milano la sera del 29 marzo 1925, e fu sepolto nel Cimitero monumentale di Milano. L'Edicola Koerner fu fatta erigere dal figlio Carlo nel 1929 solamente per i suoi discendenti e i relativi coniugi. Vi sono sepolti Carlo stesso con la moglie e naturalmente il padre, Giovanni Guglielmo Koerner, e la sua seconda moglie, Erminia Pavesi. Non vi è sepolta lì la prima moglie e madre di Carlo.

Un anno dopo la morte di Koerner, la Regia Scuola Superiore di Agricoltura passò dalla vecchia sede di via Marsala (ex convento agostiniano) alla nuova sede di Città degli Studi.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare Roberto Poeti per aver condiviso le notizie in suo possesso relativamente alla partecipazione di Koerner all'esposizione di Parigi e Leonardo Scaglioni per avermi accompagnata alla scoperta di Koerner a Milano e per aver condiviso con me notizie, foto e documenti. Un ringraziamento speciale a Roberto Zingales.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CAGNASSO RAVAZZONI, Carla, DANSI A., (1977) *Guglielmo Korner, la sua opera ebbe importanza decisiva nello sviluppo della Chimica Organica*. Rivista Ricerca scientifica ed educazione permanente dell'Università degli studi di Milano. Anno IV, 1.
- [2] DI MEO, Antonio, *Introduzione*, in E. PATERNÒ, rif. [16], p. 14.
- [3] HOFMANN August Wilhelm von, *On Insulinic Acid*, (1855) *Proceedings of the Royal Society*, 8, pp. 1-3.
- [4] KEKULÉ Friedrich August von Stradonitz, (1857), *Ann. der Chem. und Pharm.*, 104, pp. 129-150.
- [5] KEKULÉ Friedrich August von Stradonitz, (1858), *Ann. der Chem. und Pharm.*, 106, pp. 129-159.
- [6] KÖRNER, Guglielmo (Wilhelm), *Quelques dérivés de l'acide phénique*, (1865) *Bollettini dell'Accademia Belga delle Scienze*, 2ª serie, tome XX, n. 6.
- [7] KÖRNER, Guglielmo (Wilhelm), *Synthèse de la résorcine*. (1866) *Extraits des Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, LXIII, pp. 564 e segg.
- [8] KÖRNER, Guglielmo (Wilhelm), *Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique. Note préliminaire*. (1867) *Bulletins de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique*, XXXIV, sèrie 2, T. XXIV, pp. 166-185.
- [9] KÖRNER, Guglielmo (Wilhelm), *Synthèse d'une base isomère à la toluidine*, (1869) *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*. Vol. V, pp. 111-114.
- [10] KÖRNER, Guglielmo (Wilhelm), (1869), *Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche*, *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*, 5, pp. 212-256.
- [11] KÖRNER, Guglielmo (Wilhelm), *Studi sull'isomeria delle così dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio. Comunicazione dal laboratorio di Chimica organica della R. Scuola Superiore di Agricoltura in Milano*. (1874) *Gazzetta Chimica Italiana*, vol. IV, pp. 305-547.
- [12] KÖRNER, Guglielmo (Wilhelm), (1910), *La determinazione del luogo chimico dei composti cosiddetti aromatici. L'opera classica di Guglielmo Koerner. pubblicazioni di G. Koerner raccolte ed ordinate in occasione del 50° anniversario della sua laurea. Milano*.
- [13] KÖRNER, Guglielmo (Wilhelm), *Lettere a S. Cannizzaro*, in Leonello PAOLONI, (1994) *Lettere a Stanislaw Cannizzaro 1868-1872*, Quaderni del Seminario di Storia della Scienza, Facoltà di Scienze, Università di Palermo, 4, pp. 226-271.
- [14] LIEBEN, Adolf, *Lettera a S. Cannizzaro del 30 settembre 1867* in Leonello PAOLONI, *Lettere a Stanislaw Cannizzaro 1863-1868* (1983) Quaderni del Seminario di Storia della Scienza, Facoltà di Scienze, Università di Palermo, 3, pp. 244-247.
- [15] PAOLONI Leonello, *La struttura molecolare del benzene: origine stereochimica delle formule sbagliate*, (1985) *Atti del III Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica*, a cura di F. ABBRI e F. CRISPINI, edizioni Brenner.
- [16] PATERNÒ, Emanuele, *Dall'Esilio alla fama scientifica. Scienza e politica fra il XIX ed il XX secolo vissute da un protagonista* (2018), a cura di Monica de CONDÈ PATERNÒ di Sessa e Olivella PATERNÒ di Sessa. Gangemi editore, pp. 75-76.
- [17] POETI, Roberto, (2024) *Ricerche non pubblicate* <https://www.robertopoetichimica.it/>
- [18] ROCKE, Alan J., (1993) *The Quiet Revolution*, University of California Press.
- [19] SCAGLIONI, Leonardo, (2024) *ricerche non pubblicate*.