



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. 89-95
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-59-1

A 150 anni dalla scoperta della struttura dei sali di diazonio

SILVIA SELLERI – ANDREA ANGELI

Dipartimento di NEUROFARBA, Sezione di Scienze Farmaceutiche e Nutraceutiche
Università degli Studi di Firenze, Sesto Fiorentino, Firenze
E.mail: silvia.selleri@unifi.it • ORCID: 0000-0002-9568-354x
E.mail: andrea.angeli@unifi.it • ORCID: 0000-0002-1470-7192

Abstract – It is well known, diazonium salts are a class of organic compounds whose structural formula is generalized $\text{Ar-N}_2^+ \text{X}^-$, where Ar represents an aromatic aryl group and X a generic anion. Synthesized for the first time in 1858 by Peter Greiss (1829-1888), diazonium salts paved the way for the production of the first synthetic dyes: in fact, they reacted easily to form colored compounds that had good dyeing properties.

The structure of diazonium salts was determined by the chemist and pharmacist Richard August Carl Emil Erlenmeyer (1825-1909) only 16 years later, in 1874. Being weakly electrophilic compounds, diazonium salts are still today valuable intermediates in the synthesis of molecules of pharmaceutical interest; since their discovery and structural determination, they have been the object of investigation and useful molecular scaffolds for subsequent functionalizations.

Keywords: diazonium salts; chemical structure; dyes; pharmaceutical molecular scaffolds; Richard August Carl Emil Erlenmeyer; Erlenmeyer flask.

Riassunto – Com'è ben noto i sali di diazonio sono una classe di composti organici la cui struttura è generalizzata $\text{Ar-N}_2^+ \text{X}^-$, dove Ar rappresenta un gruppo arilico aromatico e X un generico anione. Sintetizzati per la prima volta nel 1858 da Peter Greiss (1829-1888), i sali di diazonio aprirono la strada alla produzione dei primi coloranti di sintesi: infatti reagivano facilmente per formare composti colorati che presentavano buone proprietà tintoriali.

La struttura dei sali di diazonio fu determinata dal chimico e farmacista Richard August Carl Emil Erlenmeyer (1825-1909) solamente 16 anni più tardi, nel 1874. Essendo composti debolmente elettrofili, i sali di diazonio risultano ancora oggi intermedi preziosi nella sintesi di molecole di interesse farmaceutico; fin dalla loro scoperta e determinazione strutturale sono stati oggetto di investigazione e utili scaffold molecolari per funzionalizzazioni successive.

Parole chiave: sali di diazonio; chimica strutturale; coloranti; intermedi di sintesi farmaceutica; Richard August Carl Emil Erlenmeyer; beuta di Erlenmeyer.

Il 1874 è da considerare l'anno di nascita della stereochimica, tuttavia, è anche un anno di importanti riflessioni sulla struttura delle molecole e fra queste certamente non può mancare il ricordo di un contributo importante, quello

del chimico farmaceutico, Emil Erlenmeyer (Taunusstein, 28 giugno 1825 – Aschaffenburg, 22 gennaio 1909), che proprio in quell'anno arriva a determinare la corretta struttura dei sali di diazonio, quella con la quale oggi noi li conosciamo [3].

L'anniversario della struttura dei sali di diazonio offre lo spunto per parlare di uno scienziato estremamente poliedrico, il cui contributo nell'ambito della chimica strutturale passa quasi in sordina, a favore della famosa beuta che porta il suo nome "Erlenmeyer flask", come ancora oggi è chiamata nei paesi anglosassoni.

Erlenmeyer si occupò di molti problemi teorici, proprio le sue osservazioni sulla valenza e sulla struttura furono fondamentali per lo sviluppo di nuove idee e nuove strategie sintetiche nella chimica del XIX e XX secolo. Impegnato da sempre nella lotta contro la teoria dei tipi allora prevalente, quella di Gherardt, sostenne la chimica strutturale introducendo il termine «Strukturchemie»[4] oltre alle designazioni «monovalente», «bivalente», che impiegò al posto di «monoatomico» e «biatomico». È interessante come sempre andare alle fonti storiche e leggere quanto scrive sul *Berichte* nel 1874 a proposito dei corpi diazo:

scoperti da Peter Griess nel 1858 sono già stati oggetto di indagini teoriche in diverse occasioni. Io stesso ho parlato del ruolo che gioca l'azoto in essi sia nel 1861 che nel 1863.

Kolbe, Butlerov, Griess e soprattutto Kekulé avevano fatto considerazioni sulla costituzione dei corpi diazo, e sembra che le opinioni più specificamente formulate di questi ultimi siano state adottate abbastanza generalmente oggi.

A mio parere, il diazobenzene dell'acido nitroso è correlato a 1/2 dell'anilina dell'acido...

I composti derivano dall'azione diretta dell'acido nitroso sul composto ammidico, nel nostro caso sull'anilina, prima si forma una certa quantità di sale dell'acido nitroso, sul quale l'acido nitroso esercita poi un effetto diazotizzante; Il diazo legame dell'acido nitroso così creato viene quindi sostituito da un'altra parte del composto ammidico nello stesso liquido del diazo composto [3].

A questo punto introduce una notazione che definisce non solo la correttezza dello scienziato ma anche la sua grande apertura mentale:

Il mio amico Fittig, al quale avevo inviato separatamente una copia di questa pubblicazione, mi fece notare che le stesse formule per i corpi diazo erano già state proposte da A. Strecker in questi rapporti, ma a me era completamente sfuggito. Anche se nella mia nota ho approfondito

la questione, così come ha fatto Strecker, è stato certamente costui il primo a esprimerne l'idea di fondo e senza dubbio a lui spetta la priorità di questa scoperta.

Inoltre, proprio per il fatto che Strecker, consideri concepibile il triplo legame fra i due atomi di azoto in strutture diazo, aumenta il mio coraggio nel raccomandarne questa notazione.

Ma come fece ad impostare e difendere la sua scrittura chimica che rifletteva il corretto concetto di struttura così come la intendiamo oggi?

C'era in quel periodo una babele per quanto riguarda le formule di struttura, lo stesso Erlenmeyer parla di numerose correnti di pensiero. Sempre a proposito di consultazione delle fonti si riporta uno stralcio della lettera di Beilstein a Butlerov:

Oggi non esiste un'unica teoria elettrochimica o dei tipi che porti la salvezza, ogni chimico ha le sue convinzioni e agisce di conseguenza; ognuno è quindi abituato a pensare a modo proprio e trova difficile e addirittura insolito, pensare in modo diverso! [6].

Occorre a questo proposito ricordare che dieci anni prima, nel 1864, Alexander Crum Brown aveva raffigurato le strutture dei composti organici disegnando legami chimici con linee tratteggiate e racchiudendo i simboli atomici in cerchi. I chimici tutti, erano titubanti nell'accettare e utilizzare queste rappresentazioni grafiche, finché Erlenmeyer, nel 1866 abbandonò le vecchie «formule tipo» e adottò quelle nuove strutturali, modificando di fatto, le formule grafiche di Crum Brown e dando origine alla moderna notazione strutturale [4].

La storia dei sali di diazonio, composti organici di tipo salino caratterizzati dalla presenza del gruppo funzionale cationico «diazonio» comincia con Peter Griess che nel 1858 lavorando ai sali dell'acido nitrico e nitroso riesce ad ottenere a basse temperature alcuni composti con caratteristiche particolari che descrive come molto reattivi e assai poco stabili [3]. Infatti, raramente i sali di alchil-diazonio sono sufficientemente stabili, cosa che invece accade per i sali di arildiazonio, $\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{N} \text{X}^-$ ma sempre alle basse temperature (0-5 °C). Infatti, tra gli ioni alchil-diazonio il più stabile e praticamente l'unico tra gli alchili, è il metildiazonio $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+\equiv\text{N}^-$, ben noto per essere l'intermedio (non come sale stabile) nelle reazioni in cui si ha la protonazione del diazometano $\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}-$

Ma tornando ai sali di diazonio, diciamo qualche parola sul loro scopritore che passava per essere caratterialmente assai instabile così come i suoi sali! Si tratta del chimico Peter Griess (Grieß) un uomo difficile e ris-

so che subì nella sua vita diverse sanzioni disciplinari; anche lui come Erlenmeyer era stato folgorato dalle lezioni del Prof. Justus Von Liebig e quando poté tornare a Marburg si interessò al corso di chimica tenuto da Hermann Kolbe. Fu Kolbe che lo raccomandò per un posto di lavoro all'interno del gruppo di August Wilhelm von Hofmann presso il *Royal College of Chemistry* di Londra. In Inghilterra Griesß continuò a portare avanti i suoi studi sui sali di diazonio, effettuando nel 1862 la prima sintesi di un colorante azoico, il marrone Manchester detto anche di Bismarck, in onore del Cancelliere di Ferro che in quell'anno divenne primo ministro del Regno di Prussia. Aveva scoperto infatti che le ammine aromatiche, come l'anilina, reagivano a bassa temperatura con l'acido nitroso producendo un sale di diazonio; quest'ultimo, fatto reagire a sua volta con un fenolo, dava origine a una molecola più grande colorata [2, 5].

Questa scoperta aprì ben presto le porte alla diffusa sintesi industriale dei primi coloranti azoici, che vennero prodotti su larga scala da aziende britanniche e dalla BASF (**B**adische **A**nilin und **S**oda **F**abrik).

A tale proposito si evidenzia una curiosità: Bismarck Brown è uno dei nomi commerciali del primo colorante azoico ad avere una importanza industriale, vi si colorava il cotone ma il marrone di Bismarck rimane famoso perché utilizzato nel 1882 nell'identificazione, da parte di Robert Koch, del bacillo responsabile della tubercolosi: il blu di metilene colorava il microorganismo mentre il marrone di Bismarck i tessuti ospiti, evidenziando in modo inequivocabile il responsabile della patologia.

Le reazioni di copulazione successive alla diazotazione sono le reazioni più utili e versatili dei deboli ed elettrofili sali di diazonio (l'anello delocalizza la carica positiva dell'azogruppo). Per poter reagire con composti aromatici, quest'ultimi devono essere attivati, quindi essere caricati negativamente.

Il sale di diazonio, essendo un elettrofilo con carica positiva sull'atomo di azoto terminale, reagisce con il nucleofilo aromatico, facilitando la formazione del legame azoico. Questa reazione avviene in modo efficiente nell'intervallo di pH 5-7, dove il sistema è sufficientemente stabilizzato e non si verificano interferenze dovute alla protonazione o alla decomposizione basica del sale di diazonio.

Infatti, a pH acidi l'accoppiamento è inferiore perché il gruppo azoico è protonato, rendendo pertanto impossibile l'attacco dell'anello negativo. A pH basico (superiore a 10) il sale di diazonio reagisce con l' OH^- per produrre del diazoidrossido, relativamente inerte. Questo tipo di composti organici che presentano un sistema di

coniugazione molto stabile e i cui elettroni emettono radiazioni nello spettro del visibile sono denominati dall'epoca della loro scoperta "coloranti azoici" e il loro impiego a tutt'oggi è dedicato alla produzione di pigmenti e coloranti per uso commerciale.

A proposito della grande versatilità dei sali di diazonio e del loro impiego come utili intermedi di sintesi negli anni a venire, occorre ricordare che le reazioni di questi si distinguono in due importanti categorie quelle che portano all'eliminazione di una molecola di azoto, oppure alla permanenza di questa, come accade nella classe dei coloranti.

Si tratta di reazioni di sostituzione nucleofila aromatica con cui, su un sale di diazonio arilico, il gruppo funzionale $-\text{N}^+\equiv\text{N}$ viene sostituito da un nucleofilo. La notevole importanza di questi processi è dovuta al fatto che, a partire dallo stesso composto, si realizza l'introduzione sugli anelli aromatici di una numerosa varietà di sostituenti:

a) gli alogeni con la reazione di Sandmeyer; in questo caso la reazione permette l'introduzione dell'alogeno nell'esatta posizione del diazonio

b) oppure la reazione di Gattermann che costituisce il metodo migliore per ottenere lo iodobenzene trattando a caldo una soluzione di sale di diazonio con potassio ioduro (KI)

c) la reazione di Balz-Schiemann, in cui nel primo stadio della reazione si assiste alla diazotazione e successivamente all'addizione dell'acido tetrafluoroborico, con ottenimento di un sale di diazonio dalla cui decomposizione termica, si ottiene il fluorobenzene.

A tale proposito corre l'obbligo di ricordare quale importanza ricoprono, in ambito farmaceutico, le molecole fluorurate, basti pensare al favoloso ruolo del radionuclide ^{18}F nella PET (Positron Emission Tomography) per l'ottenimento di radiotraccianti nell'imaging molecolare.

d) L'introduzione di raggruppamenti come OH, NO_2 , CN, SH, Ar si realizza con la reazione di Gomberg; si ricorda che l'inserimento del gruppo ossidrilico con questo metodo rappresenta la più importante preparazione laboratoriale dei fenoli.

Inoltre, con la variante di Gomberg-Bachmann (1924), si ottiene l'accoppiamento Arile-Arile, con cui si preparano difenili simmetrici e non.

Ma le reazioni che prevedono l'utilizzo di diazocomposti sono tante e di impiego attuale, si ricorda:

e) la riduzione con stagno e HCl (in quantità calcolata) oppure con polvere di zinco e bisolfito di sodio, con ottenimento delle idrazine aromatiche

f) la reazione di Meerwein in cui il cloruro di benzenediazonio reagisce con composti contenenti legami doppi attivati ottenendosi prodotti fenilati.

g) con la reazione di grafting (innesto) si trova l'impiego dei sali di diazonio nelle nanotecnologie; in particolare il tetrafluoroborato 4-clorobenzenediazonio molto efficacemente funzionalizza nanotubi a parete singola; il vantaggio di questo meccanismo è la velocità, trattandosi di una reazione ad andamento radicalico! Il politecnico di Torino è esperto nell'ambito della funzionalizzazione organica di nanostrutture di carbonio per lo sviluppo di materiali intelligenti con proprietà, elettriche, termiche e meccaniche in diversi settori tecnologici, dall'energia alla sensoristica alla biomedicina e alle scienze della vita. Le reazioni di grafting di sali di diazonio su metalli sono state compiute su superfici di Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Zn, Cu, Au, ed è stato riportato anche l'innesto su superfici diamantate.

Oltre alle reazioni nelle quali avviene eliminazione di azoto, i diazocomposti ne danno anche un'altra nella quale i due atomi di azoto del diazo-gruppo restano nella molecola del prodotto di reazione (come nel caso appunto dei coloranti azoici che abbiamo già visto)

La copulazione avviene in posizione *para* oppure, se questa è occupata, in posizione *orto*; mai in posizione *meta*.

h) Con le ammine aromatiche si combinano formando prima diazo-ammino composti che facilmente subiscono poi una trasposizione, trasformandosi in ammino-azo composti:

Anche in questo caso la copulazione avviene di preferenza in posizione *para* o in *orto*, mai in posizione *meta*. Con le ammine aromatiche terziarie si formano direttamente ammino-azo composti.

Una sostanza della classe dei coloranti, è stato il glorioso capostipite della famiglia dei sulfamidici, rappresentante indiscusso di una delle più importanti rivoluzioni della farmaceutica per l'attuazione della chemioterapia antibatterica, il Prontosil Rubrum; il farmaco è rimasto nel prontuario terapeutico fino agli anni 60 del Novecento. Sviluppato da un gruppo di ricerca presso i laboratori della Bayer in Germania, fu sintetizzato dai chimici Josef Klarer e Fritz Mietzsch e fu trovato efficace contro alcune importanti infezioni batteriche nei topi dal farmacologo Gerhard Domagk, che stava proseguendo il lavoro di Paul Ehrlich. Nel 1939 il farmacologo fu insignito del Premio Nobel per la medicina, che tuttavia rifiutò, in ottemperanza alle disposizioni del governo nazista.

Il Prontosil fu il risultato di cinque anni di ricerche e di prove che videro saggi farmacologici su migliaia di sostanze chimiche; le prove definitive furono effettuate nel 1932, ma i risultati furono pubblicati soltanto tre anni più tardi, dopo che la tedesca I.G. Farben (ora Bayer) ne ottenne il brevetto. Un gruppo di ricerca dell'Istituto Pasteur, comprendente fra gli altri Daniel Bovet (biochimico svizzero naturalizzato italiano), Federico Nitti e Jacques e Thérèse Tréfouël, dimostrò che il Prontosil, viene metabolizzato nel corpo con una reazione di azoriduzione liberando 1,2,4-triaminobenzene e para-amino benzensulfonamide, una solfanilammide che rappresenta la specie battericida effettiva! Tale processo viene chiamato «bioattivazione»; il Prontosil, infatti non è di per sé un farmaco, bensì il suo «precursore», quello che i farmaceutici chiamano PROFARMACO [1]. Per i suoi studi sia sui sulfamidici che su simpaticolitici, miorilassanti e antistaminici Bovet ricevette nel 1957 il Nobel per la Medicina e Fisiologia che venne festeggiato con una sontuosa cerimonia a Palazzo Barberini a Roma. La foto della serata è curiosamente presente in casa mia fra le foto professionali di mio padre (Prof Renato Selleri) che in coppia con mia mamma era presente insieme ad alcuni colleghi chimici dell'Istituto Superiore di Sanità. Fu proprio quella foto che ispirò il racconto che mio padre mi fece degli studi di Bovet, riportando l'aneddoto che lo stesso Bovet raccontò all'epoca e che segnò in modo indelebile nella mia mente il concetto sia di «profarmaco» che di «serendipity». Bovet con il cognato Nitti che si occupava all'epoca di vaccini, decise di comprovare i risultati del farmacologo tedesco Gerhard Domagk che asseriva che le proprietà antibatteriche fossero da ascrivere alla porzione della molecola che donava il colore rosso al composto. Doveva fare i saggi su 40 topi ma non aveva quantità sufficiente di Prontosil, così ebbe l'intuizione di somministrare a 4 dei 36 trattati con Prontosil, il «parent compound», la semplice solfanilammide. I risultati furono clamorosi, i 4 topi che avevano ricevuto la solfanilammide non solo erano guariti dall'infezione streptococcica, ma lo avevano fatto più velocemente degli altri trattati con il Prontosil. Il frazionamento delle urine dei topi trattati con il Prontosil rubrum dimostrò che l'attività antibatterica era ascrivibile all'ammide dell'acido para-amminobenzenesolfonico. Nacque così l'utilissima classe dei sulfamidici antibatterici dotati di uno spettro d'azione piuttosto ampio che risultano particolarmente efficaci nei confronti dei batteri Gram-negativi.

Come già accennato Erlenmeyer è stato uno dei più, versatili e coraggiosi scienziati del suo tempo, attivo nei

più disparati ambiti, dalla pratica laboratoriale ai concetti teorici di aromaticità. Fu lui ad ipotizzare l'esistenza di legami multipli tra atomi di carbonio e fu sempre lui, dopo un'esperienza a fianco di August Kekulé, a descrivere la corretta struttura del naftalene e a gettare le basi del concetto di aromaticità. Infatti, anche se Kekulé e Couper avevano usato occasionalmente i doppi legami, è senza dubbio merito di Erlenmeyer il fatto di aver riconosciuto i legami multipli come principio generale, che ha aperto la strada alla formula del benzene di Kekulé [7].

Erlenmeyer aveva ben chiaro che lui e il suo amico Butlerov erano scientificamente molto isolati, anche rispetto allo stesso Kekulé, che all'epoca credeva che gli atomi nella molecola si disponessero solo transitoriamente e in determinati momenti della reazione a formare i doppi legami. Queste battaglie furono condotte con notevole sforzo polemico, ed Erlenmeyer, che si oppose sempre ai suoi contemporanei più inclini all'opinione della teoria dei tipi, non tendeva certo a rendersi popolare [6]!

La beuta che porta il suo nome non è soltanto uno degli oggetti più utilizzati all'interno dei laboratori chimici di tutto il mondo ma negli anni è divenuta un simbolo, un'icona che evoca all'istante la figura del chimico. Fu nel 1860 che Emil Erlenmeyer, ebbe l'idea di realizzare un nuovo contenitore che potesse aggiungersi alla vetreria già presente nei laboratori di quegli anni ed al contempo esserne un elemento complementare. La disegnò ad hoc e la descrisse come avente un collo cilindrico, un corpo conico e un fondo piatto. Pensando alla semplicità di questo pezzo di vetreria entrata nell'uso comune non si può che apprezzarne le caratteristiche di funzionalità ed estrema comodità. Rispetto ai becher, la beuta di Erlenmeyer ha un collo più stretto e un corpo più rastremato; queste differenze le conferiscono una versatilità unica, infatti la sua parte superiore stretta in un collo può essere facilmente dotata di uno smeriglio, che ne consente la chiusura con un tappo per ridurre l'evaporazione dei liquidi o le perdite; le sue pareti laterali consentono di mescolare ciò che vi è contenuto o raccogliere ciò che vi è depositato, certamente in modo più agevole rispetto ad un pallone; le pendenze delle pareti mitigano anche l'evaporazione dei liquidi durante il riscaldamento, poiché i vapori si condensano sui suoi lati. Il fondo piatto, inoltre la rende adatta anche ad un omogeneo riscaldamento, è quindi un elemento di vetreria sicuro quando appoggiata sui meccanismi di riscaldamento o su piani di lavoro (rispetto ai palloni).

Nel 1880 Emil Erlenmeyer, formulò quella che è nota come l'omonima regola: tutti gli alcoli in cui il gruppo ossidrilico è legato direttamente ad un atomo di carbo-

nio con doppio legame (non aromatico) si trasformano in aldeidi o chetoni. Aveva infatti tentato di preparare gli alcoli suddetti, ma aveva ottenuto in ogni caso sempre e soltanto i composti carbonilici isomerici. Ecco quindi, che Erlenmeyer giunse alla conclusione che tali alcoli erano incapaci di esistere, essendo convertiti all'istante della loro formazione, in aldeidi o chetoni tramite un riarrangiamento intramolecolare [6].

Le sue ricerche e i suoi successi non si fermano qui: fu il primo (1860) a comprendere chiaramente la natura dei glicidi [6]. Compiendo ricerche sugli alcoli superiori prodotti durante la fermentazione alcolica fornì l'importante prova che questi alcoli non appartengono alla serie normale.

Fu inoltre protagonista nel 1864 insieme ad Hoster dell'isolamento dell'acido glicolico da uve acerbe; realizzò nel 1868 la sintesi dell'ossalato di sodio mediante l'azione del calore sul formiato di sodio; descrisse con Tscheppel nel 1858 le condizioni in cui l'etere viene idrolizzato ad alcol; nel 1880 sintetizzò l'acido fenil-lattico; nel 1881 fu la volta della preparazione dell'acido piruvico mediante distillazione dell'acido tartarico; invece nel 1885 descrisse la formazione di carbostirili dalla chinolina [6].

Certamente Erlenmeyer fu uno dei chimici più importanti del suo tempo: scienziato poliedrico, rigoroso, con una dote rara quella di coniugare gli aspetti del ragionamento teorico con la pratica laboratoriale, egli condusse quello che oggi definiamo una carriera tipica dei primi anni della chimica come scienza.

Erlenmeyer fu ampiamente sostenuto dalla famiglia negli studi, fintanto che nel 1849 su espressa richiesta del padre e contro la propria volontà, Erlenmeyer sostenne l'Esame di Stato per farmaceutico a Nassau e, acquistando una farmacia a Katzenellenbogen, iniziò la carriera di farmacista o meglio di chimico farmaceutico; l'esperienza, tuttavia durò un solo anno, quello successivo conseguì il dottorato alla Liebig di Gießen e acquistò una seconda farmacia a Wiesbaden. Al tempo della sua professione di farmaceutico, teneva lezioni di chimica presso la scuola commerciale e industriale locale.

Nel convolare a nozze finalmente trovò una buona stabilità economica, grazie all'importante patrimonio della suocera, che gli permise di acquistare una rimessa nella quale costruire un laboratorio. Con i prodotti ottenuti poté fornire consulenze alle industrie, aprendo la strada a importanti e remunerativi successi nella produzione di fertilizzanti artificiali.

D'altra parte, anche Kekulé si arrangiava molto in quel periodo lavorando nella cucina della casa di un

commerciante di farine e contemporaneamente tenendo a turno lezioni con Erlenmeyer in una piccola “sala” che poteva contenere circa dieci ascoltatori, perlopiù russi (fra cui Borodin, Markovnikoff, Lissenko). Per comprendere questa strana condizione in cui si trovavano i due giovani scienziati, (Kekulé ed Erlenmeyer) preme ricordare che Bunsen non permetteva agli assistenti di insegnare nel suo laboratorio universitario, dovevano procurarsi un'altra sede diversa da quella a lui assegnata istituzionalmente.

Nel 1863 Erlenmeyer fu promosso a professore straordinario e nel 1868 fu chiamato, su raccomandazione di Liebig, alla nuova scuola politecnica di Monaco. Inoltre, su proposta di Volhard, fu scelto nel 1871 da Liebig come editore e redattore degli «Annali della Chimica». Tuttavia, questa vicenda ebbe importanti conseguenze per la rivista tedesca, infatti, il nome del combattivo Erlenmeyer così poco popolare ed estremamente polemico, suscitò ritrosie e addirittura indignazione, tanto che lo stesso amico Kekulé suggerì alla giovane «Società Chimica Tedesca» di trasformare il piccolo bollettino dell'associazione «I Rapporti della Società Chimica Tedesca a Berlino» in una vera e propria rivista chimica per rendersi indipendenti dal critico Erlenmeyer. Le controversie e le polemiche che ne seguirono si trascinarono nel tempo, dopo l'acquisizione del «Giornale per la Chimica Pratica» da parte di Kolbe, la situazione editoriale tedesca vedeva tre grandi riviste chimiche. Erlenmeyer tentò una mediazione e incluse Kekulé e Hofmann nella redazione, ma ben presto si scontrò irrimediabilmente con quest'ultimo.

Nonostante tutto Erlenmeyer, era considerato un importante scrittore prova ne è un passaggio scritto da Beilstein nel 1871 da Pietroburgo che ne loda il famoso senso critico: «Penso che nessuno in Germania sia più adatto di lei a maneggiare il coltello critico del formaggio. Intendo la critica sperimentale e non la salsa. Ora ha acquisito la calma necessaria per spogliare un mascalzone con il piacere necessario, fumando lentamente un sigaro e tirandogli le orecchie» [6].

Nel 1873 Erlenmeyer fu nominato membro dell'Accademia Bavarese delle Scienze e nel 1874 vicepresidente della Società Chimica Tedesca. Dal 1877 al 1880 fu direttore della Scuola Politecnica di Monaco. Aveva certamente abbracciato la filosofia cinica, figlia dell'insegnamento socratico, questa sua nota caratteriale gli procurò non pochi problemi anche nelle relazioni con colleghi amici, ma come docente era molto apprezzato le sue lezioni al Politecnico erano preferite dagli studenti rispet-

to a quelle universitarie di Liebig e di Volhard, considerate un po' antiquate. Della sua attività di scrittore e divulgatore scientifico dice: «*Ho sempre detto che i migliori pensieri si tengono per sé, quelli buoni si scrivono, e quelli cattivi si pubblicano*» [6].

Quando Erlenmeyer seppa nel 1878 da Beilstein che stava lavorando ad un libro, gli venne in mente l'idea di unire gli sforzi; così scrive a Volhard: «*Non dovrebbe affaticarsi con i corpi grassi, che comunque non riesce a sistemare, dovrebbe piuttosto prendere in esame gli aromatici*» [6].

Sebbene Erlenmeyer e Beilstein avessero simili sia le impostazioni scientifiche che l'approccio al lavoro sistematico, quest'ultimo volle distanziarsi e il libro di Chimica Organica di “Beilmeyer ed Erlenstein” non fu mai scritto!

Nel 1883, a seguito di un esaurimento nervoso e di quella che oggi potrebbe essere identificata come la cefalea a grappolo, chiese di essere sollevato dai suoi incarichi e a nulla valsero le insistenze di colleghi ed amici; tuttavia, per assegnargli un giusto tributo venne eletto l'anno seguente presidente della Società Chimica Tedesca.

Erlenmeyer non abbandonò mai il desiderio di pubblicare e in occasione del suo settantesimo compleanno chiese a Volhard di stampare il suo ultimo lavoro come supplemento degli Annalen «Sulla storia degli isomeri dell'acido bromocinnamico e degli acidi cinnamici» [6] – dedicandolo a sé stesso! Fu poi ridotto a più miti consigli e la dedica fu rivolta ai suoi numerosi studenti ed amici.

Mentre la carriera di Erlenmeyer nel settore chimico era iniziata con una quasi bancarotta cui seguivano lettere di supplica e finanziamenti dubbi, la corrispondenza dei suoi ultimi anni è piena di notizie sui suoi proficui rapporti d'affari e transazioni azionarie di successo.

Erlenmeyer ricavò importanti profitti con una sorprendente varietà di prodotti: dalla potassa, ai lubrificanti per carri, dal cuoio alla lacca nera, ai conservanti per mosto, fino alle essenze per rum e punch. Era inoltre consulente di aziende alimentari che producevano biscotti per l'infanzia e lievito in polvere, oltre a lavorare sempre come consulente nella fabbrica chimica di Heufeld in Alta Baviera, fondata (in parte) dal suo insegnante Liebig.

Il suo patrimonio totale non è stato mai determinato, ma l'ultima parte della sua vita la trascorse in una splendida residenza di campagna di 30 ettari sullo Starnberger See, il famoso lago prediletto dalla principessa Sissi [8].

Il chimico tedesco nacque il 28 Giugno 1825, il prossimo giugno ricorreranno i 200 anni dalla sua nascita!

BIBLIOGRAFIA

- [1] CAPRINO L., Il farmaco 7000 anni di storia (2011), https://www.aifa.gov.it/sites/default/files/la_storia_del_farmaco_1.pdf
- [2] CONRAD M. *Emil Erlenmeyer*, in *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 43, n. 3, 1910, pp. 3645-3664, DOI:10.1002/cber.191004303163
- [3] ERLENMEYER E. *Über die relative Konstitution der Diazoverbindungen* in *Berichte* 7, 1874, pp. 1110-1112.
- [4] «Erlenmeyer, Richard August Carl Emil». *Complete Dictionary of Scientific Biography. Encyclopedia.com.* (January 8, 2025). <https://www.encyclopedia.com/science/dictionaries-thesauruses-pictures-and-press-releases/erlenmeyer-richard-august-carl-emil>
- [5] GRIESS P. *Vorläufige Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aminotrophenylsäure*, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 106, 1858 pp. 123-125, <http://dx.doi.org/10.1002/jlac.18581060114>
- [6] KRATS O. *Das Portrait: Emil Erlenmeyer 1825-1909*, in *Chemie in unserer Zeit*, vol. 6, n. 2, 1972, pp. 53-58, DOI:10.1002/ciuz.19720060204
- [7] LEWIS D. E. 1860-1861: *Magic Years in the development of the structural theory of organic chemistry (1)* *Bull. Hist. Chem.*, Vol. 44, Number 2, 2019, pp. 79-91.
- [8] WITT O.N. *Obituary Notices Emil Erlenmeyer, 1825-1909*, in *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 99, 1911, pp. 1646-1668, DOI:10.1039/CT9119901646