

Special focus edition	Bollettino Accademia Gioenia Sci. Nat.	Vol. 43	N.° 371	pp. 41 - 50	Catania 2010	ISSN 0393 - 7143
-----------------------	--	---------	---------	-------------	--------------	------------------

L'opera scientifica di Emanuele Paternò

GIORGIO MONTAUDO

*Università di Catania, Dipartimento di Scienze chimiche, Viale Andrea Doria, 6 - 95125
Catania, Italy.*

Email: gmontaudo@unict.it

RIASSUNTO

Emanuele Paternò (Palermo. 1847-1935), marchese di Sessa, discendeva da nobile famiglia ed era imparentato con Cannizzaro, anch'egli di famiglia equestre. Si laureò a Palermo nel 1871 e nello stesso anno divenne professore a Torino. Nel 1872, Paternò venne chiamato a Palermo per ricoprire la cattedra di Cannizzaro, trasferito a Roma. La sua firma compare fra i fondatori della "Gazzetta Chimica Italiana", fondata a Roma il 20 settembre 1870. Fu chiamato nel 1892 a Roma, alla cattedra di Chimica analitica. Paternò successe poi a Cannizzaro nella cattedra di Chimica generale. Celebri sono le sue ricerche pionieristiche (1869) sul carbonio tetraedrico e sulla isomeria rotazionale nel dibromoetano. Paternò passò poi ad occuparsi di crioscopia (1885), applicando tale metodo alla determinazione delle masse molecolari di numerose sostanze organiche. Gli studi successivi (1889-1910) sullo stato colloidale furono di grande avanguardia in campo europeo. A partire dal 1909, Paternò si occupò della fotochimica di composti organici, e scoprì la reazione fotochimica di cicloaddizione di olefine e composti carbonilici, detta oggi di Paternò-Buchi, che riveste grande importanza sia dal punto di vista sintetico che teorico.

Parole chiave: Paternò, Carbonio tetraedrico, Fotochimica, Crioscopia.

SUMMARY

Contributions of Emanuele Paternò to chemistry

Emanuele Paternò (Palermo. 1847-1935) obtained a chair in chemistry at the University of Turin in 1871, and a year later took the chair in Palermo, succeeding to his master S. Cannizzaro, who went to Rome. He was among the founders of "Gazzetta Chimica Italiana" in 1870, served as Mayor of Palermo, and in 1890 was elected to the Senate. His pioneering studies (1869) on tetrahedral carbon and on the rotational isomerism in dibromoethane, are well known worldwide. From 1885 on, Paternò made deep studies on cryoscopy, applying this

Proceedings of the Meeting: "Il contributo dei chimici calabresi e siciliani allo sviluppo della chimica e alla fondazione della Società Chimica Italiana" (Catania, 1 dicembre 2009). Manifestazione conclusiva delle celebrazioni per il Centenario della Società Chimica Italiana, patrocinata dall'Accademia Gioenia di Catania.

technique to the determination of molar mass of numerous organic compounds. Later studies (1889–1910) on colloidal solutions brought to important results, revealing some basic properties of colloids. In 1909, Paternò started a series of brilliant studies on the photochemistry of organic compounds, and he discovered the photochemical cycloaddition of olefins to carbonyl compounds, today well known as the Paternò-Buchi reaction.

Keywords: Paternò, Tetrahedral carbon, Photochemistry, Cryoscopy.

Introduzione

Nel rievocare l'opera scientifica di Paternò, non si può trascurare di dare qualche cenno biografico, che serve ad inquadrare la sua figura, sia nel tempo in cui visse, che all'interno della scuola di S. Cannizzaro, che sempre lo predilesse e lo designò suo successore.

Emanuele Paternò (Palermo, 1847-1935), marchese di Sessa, discendeva da nobile famiglia ed era imparentato con Cannizzaro, anch'egli di famiglia equestre. Costretto all'esilio assieme alla famiglia perché il padre aveva partecipato ai moti del 1848 contro i Borboni, tornò a Palermo dopo il 1860 e, benché giovanissimo, prese a frequentare il laboratorio di Cannizzaro con tale profitto che all'epoca della sua laurea (1871) aveva già molti e importanti lavori al suo attivo e quell'anno stesso fu nominato professore a Torino.

Nel 1872 fu nominato professore a Palermo, alla cattedra di Cannizzaro, che si era trasferito a Roma. Occorre ricordare che allora la sede di Roma era divenuta privilegiata poiché il nuovo governo intendeva farne un centro scientifico in grado di competere con i grandiosi istituti di ricerca sorti in altre capitali d'Europa. Infatti Cannizzaro ebbe i mezzi con cui potenziare le ricerche e proseguire quella scuola che aveva iniziato a formare a Palermo.

Anche Paternò, nel frattempo divenuto Rettore a Palermo (1885-1890), era destinato a seguire il maestro a Roma. Fu chiamato nel 1892 a Roma alla Cattedra di Chimica analitica. Paternò successe poi a Cannizzaro nella Cattedra di Chimica generale nel 1910. Il trasferimento di Paternò a Roma fu l'ultimo atto dell'abbandono di Palermo da parte dei suoi figli migliori, e segnò il declino della chimica siciliana.

Paternò esplicò una intensa attività anche come uomo politico: sindaco di Palermo (1890-92); presidente della Provincia (1898-1914); senatore del Regno dal 1890; presidente del Consiglio Superiore della Sanità. Sembra che la politica, oltre alla scienza, fosse l'altra anima di Cannizzaro e dei suoi allievi: Paternò, Naquet, Ciamician si dedicarono alla politica

parlamentare. Ma questo è piuttosto da attribuire ai tempi in cui vissero, segnati da grandi rivolgimenti sociali e politici.

Paternò fu tra i fondatori della *Gazzetta* (1870) e ne curò la stampa a Palermo e poi a Roma. Cannizzaro gli fu sempre grato di questa sua opera infaticabile a favore della sua rivista. Nello storico "Pro Memoria" si legge: "Il di 20 settembre 1870, mentre suonavano le campane per la occupazione di Roma, e poi il 29 settembre, fu fondato in questo laboratorio di chimica (Via Romana 18) "La Gazzetta Chimica Italiana". Presenti i professori S. Cannizzaro, F. Selmi, P. Tassinari, U. Schiff, L. Gabba, e gli Aiuti E. Paternò e I. Guareschi.

Paternò fu anche detto il "Presidente Scienziato" e il "Patriarca della chimica italiana". La parte più celebre delle ricerche di Paternò riguarda la sua nota sul carbonio tetraedrico. Tuttavia, è opportuno prima parlare di due altri campi in cui Paternò fu attivo: la crioscopia e la fotochimica. Una certa critica viene mossa a Paternò, in quanto si dice che fosse troppo incline a rivendicare il ruolo fondante delle sue ricerche, a fronte del credito che riscuotevano i suoi colleghi e interlocutori in campo europeo. Tuttavia, questo atteggiamento di Paternò è in parte giustificato, perché il ruolo marginale che la chimica italiana svolse nel XX secolo in campo internazionale, finì per mettere in ombra anche i suoi migliori scienziati. Tuttavia, è unanimemente riconosciuto che la sua attività scientifica fu sempre profonda e geniale.

La crioscopia

Paternò cominciò ad occuparsi di crioscopia nel 1886 (Paternò, 1886; 1893), una tecnica sviluppata qualche anno prima da Raoult. E' un campo che pertiene alla chimica fisica delle soluzioni, lontano da quello delle sintesi organiche, praticato fino allora da Paternò. Van't Hoff, Arrhenius, Beckman, Raoult, diventano i suoi interlocutori. Si tratta di un campo di grande attualità e di vitale importanza ai fini della determinazione delle masse molecolari delle sostanze non volatili, e si presenta come il proseguimento ideale degli interessi di Cannizzaro intorno ai pesi atomi e molecolari.

I lavori di Van't Hoff sulla pressione osmotica e di Arrhenius sulla dissociazione delle sostanze disciolte in acqua, appaiono nel 1887 e permettono di dar conto delle numerose anomalie che rischiavano di mettere in dubbio il rapporto diretto fra abbassamento del punto di congelamento delle soluzioni e peso molecolare. Paternò si trova a dover rivendicare alcune priorità nei confronti di Victor Meyer, di Van't Hoff, e dello stesso Raoult circa le applicazioni della crioscopia, e non sempre riesce a far valere le sue ragioni.

Gli studi successivi (Paternò, 1913; 1920) sulle soluzioni colloidali, derivarono sempre dall'interesse di utilizzare la crioscopia per caratterizzare la grandezza molecolare di corpi che davano soluzioni colloidali in certi solventi e soluzioni autentiche in altri solventi. Sia gli studi crioscopici che di chimica colloidale furono di grande avanguardia in campo europeo. Analizzando le soluzioni colloidali per mezzo della crioscopia egli raggiunge risultati di assoluta eccellenza, che precorrono i suoi tempi. Paternò infatti, riesce a caratterizzare le aggregazioni colloidali, distinguendole dai veri polimeri. E tutto questo ben prima che Staudinger, a partire dal 1920, introducesse il concetto di macromolecola e distinguesse fra eucolloidi (le macromolecole) e pseudocolloidi (gli aggregati di piccole molecole, che formano soluzioni colloidali in alcuni solventi, mentre in altri solventi danno soluzioni autentiche e non si associano). Siamo negli anni 1890 e seguenti, la querelle macromolecolare è ben oltre nel futuro, ma le osservazioni di Paternò costituiscono una importante base su cui la distinzione fra macromolecole e aggregazione colloidale potrà essere affermata.

Paternò, nei suoi lavori parla di “composti polimeri, riconosciuti o sospettati”. Egli usa la parola polimero per definire correttamente il prodotto della polimerizzazione fotochimica del vinilbromuro, e determina i pesi molecolari apparenti di molti composti capaci di dar luogo ad associazione molecolare, dimostrando che i pesi molecolari di queste aggregazioni sono dipendenti dalla concentrazione delle soluzioni e dal tipo di solvente adoperato.

Così Paternò, ben prima delle celebri esperienze di Krafft sui saponi, aveva potuto concludere che la proprietà colloidale di una sostanza dipende dal solvente in cui si trova (Paternò, 1920). Nelle sue mani, la crioscopia acquista reputazione come tecnica idonea alla determinazione dei pesi molecolari dei composti e per lo studio dei fenomeni di aggregazione colloidale. Tuttavia, queste ricerche di Paternò sono state in gran parte dimenticate, pochi sanno quanto la chimica delle soluzioni deve alle sue brillanti osservazioni.

La fotochimica

Le ricerche di fotochimica di Paternò maturano nel 1909 (Paternò, 1909), quando già il suo collega Ciamician se ne occupava, da tempo con grande successo (Ciamician, 1886; 1900; 1901). Questo fatto offrì lo spunto ad una polemica fra i due, entrambi allievi di Cannizzaro ed entrambi professori influenti e Senatori del Regno. Ciamician si risentì per questa invasione di campo, ma Paternò gli rispose dicendo che non si occupavano delle stesse cose. Se quella polemica rimane un gustoso passo di storia della chimica italiana (Ciamician, 1907; Ciamician & Silber, 1915), occorre dire che Paternò non fu da meno di Ciamician, che aveva scoperto la

reazione fotochimica che porta il suo nome (il riarrangiamento fotochimico della nitrobenzaldeide), ed aveva anche scoperto le prime foto ciclizzazioni etileniche (quella dello stilbene e quelle degli acidi cinnamici).

Naturalmente, la fotochimica a quel tempo si faceva esponendo le sostanze alla luce solare per parecchi mesi, in recipienti di vetro che agivano da filtro per i raggi ultravioletti, e questo ultimo fatto si rivelò un grande vantaggio, perché molte cicloaddizioni sono foto reversibili e resa dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione impiegata.

Paternò nel 1909 scoprì una delle più importanti reazioni di foto ciclizzazione (Paternò & Chieffi, 1909): la formazione di oxetani per reazione di composti carbonilici con olefine. La reazione è regiospecifica e stereospecifica, e si applica ad un infinito numero di composti. Paternò, mediante la sintesi di una serie di composti modello, stabilì la formazione dell'oxetano, ma non fu in grado di scegliere fra le due possibilità di addizione (testa-testa o testa-coda). (Paternò & Chieffi, 1909). Fu George Buchi nel 1954 (quarantacinque anni dopo), mediante una delle prime applicazioni NMR, a dimostrare la struttura del composto formato per azione della luce (Buchi, 1954). Da allora, la reazione di Paternò-Buchi riceve sempre maggiore attenzione nel campo delle fotociclizzazioni (Turro, 1972; Bach, 1998).

Un altro settore in cui Paternò compì osservazioni importanti, furono le polimerizzazioni fotochimiche. Egli accertò che il vinilbromuro, sottoposto ad alla luce forma un polimero, mentre il bromoacetilene dà luogo al tribromobenzene (Paternò & Chieffi 1909). Questa osservazione è straordinaria, giacché a quel tempo l'esistenza di sostanze polimeriche era considerata assurda, e Paternò poté argomentare che nel caso del bromoacetilene l'azione della luce dà luogo ad una trimerizzazione, con formazione del più stabile tribromobenzene, mentre nel caso del vinilbromuro la reazione di addizione porta direttamente alla formazione del polimero. Anche nelle ricerche fotochimiche, dunque, Paternò dimostrò genialità e fu un precursore.

Il carbonio tetraedrico

Questo è forse il capolavoro scientifico di Paternò, una idea teorica e speculativa portata avanti col coraggio dei suoi 22 anni e con l'appoggio illuminato del suo maestro Cannizzaro. L'ipotesi del carbonio tetraedrico, che sta alla base della stereoisomeria, è dovuta a Kekulé (Kekulé, 1882; Anschutz, 1929), che costruì i modelli molecolari con il carbonio tetraedrico (1867) e li applicò per risolvere il problema della struttura del benzene. I modelli molecolari di Kekulé furono poi usati dai suoi allievi. Qui si colloca il lavoro di Paternò, che, utilizzando

nel 1869 i modelli di Kekulé, applicò per la prima volta la teoria del carbonio tetraedrico ai composti organici saturi, e discusse l'isomeria conformazionale di tali composti (Paternò, 1869). Toccò poi a Van't Hoff (Van't Hoff, 1875) e a Le Bel (Le Bel, 1874) di applicare l'ipotesi di Kekulé al problema degli antipodi ottici e di scoprire così la stereoisomeria.

Le prime ipotesi atomiche e strutturali, quelle su cui si basò la "teoria chimica" agli inizi del 1800, furono accettate solo a livello "strumentale" dai chimici del XIX secolo. La teoria atomica sembrava un'ipotesi valida a spiegare i fatti osservati, ma sull'esistenza reale degli atomi esistevano le più ampie riserve. La chimica dei composti del carbonio, presentò subito imponenti problemi strutturali, come ad esempio la spiegazione dell'estesissimo fenomeno dell'isomeria. L'esistenza di questo fenomeno faceva pensare ad un possibile ordine degli atomi all'interno dei composti, ma molti erano i dubbi che venivano sollevati.

Kekulé affermò che il carbonio è sempre tetravalente, e teoretizzò anche l'esistenza dei doppi legami per spiegare i composti insaturi (Kekulé, 1882). Egli avanzò l'ipotesi che "le valenze del carbonio siano orientate nella direzione di assi esaedrici terminanti sulle facce di un tetraedro inscritto in una sfera". Kekulé ebbe subito bisogno di usare questa ipotesi per definire meglio la sua struttura del benzene. E così, egli costruì nel suo laboratorio di Gent dei modelli molecolari basati sul carbonio tetraedrico, di cui si ha notizia a partire dal 1867.

Questi ultimi furono usati comunemente per rappresentare la struttura dei composti organici fino al 1930 circa, quando furono soppiantati dai modelli molecolari basati sui dati di diffrazione dei cristalli ai raggi-X, e sui concetti di ibridizzazione degli orbitali del carbonio proposti da Pauling. Kekulé tuttavia riteneva che non era saggio considerare quei modelli come oggetti reali, dato che ancora l'esistenza degli atomi non era stata provata. La sua posizione era strumentalista, e poneva l'accento sulla utilità dei modelli molecolari nel suggerire possibilità di avanzamento nella scienza chimica: "La questione se gli atomi esistano o meno, appartiene piuttosto alla metafisica. Noi dobbiamo soltanto decidere se l'assunto degli atomi sia un'ipotesi adatta alla spiegazione dei fenomeni chimici, e se un ulteriore sviluppo dell'ipotesi atomica promette di far avanzare le nostre conoscenze circa il meccanismo dei fenomeni chimici."

Data la posizione concettuale vista sopra, appare logico che egli non si preoccupasse di dare formale notizia della costruzione dei suoi modelli molecolari, anche perché ciò avrebbe implicato il problema di esporre i concetti informativi usati nella loro costruzione che, allo stato delle conoscenze dell'epoca, erano difficilmente difendibili. Egli tenne dunque questi modelli come utili arnesi di lavoro, assieme agli altri strumenti del suo laboratorio. Ma i suoi modelli molecolari erano disponibili ai numerosi frequentatori del suo rinomatissimo

laboratorio, giovani dotati e dalla fantasia accesa, che rappresentavano il meglio dell'intelligenza chimica dell'epoca.

W. Koerner, collaboratore di Kekulé a Gent, si trasferì nel laboratorio di Cannizzaro a Palermo nel 1867. Paternò collaborò inizialmente con Koerner (Koerner, 1869) ad alcune ricerche e da lui probabilmente apprese l'uso dei modelli tetraedrici di Kekulé, che poi impiegò per tentare di spiegare la presunta esistenza di tre isomeri del dibromoetano.

Il lavoro di Paternò (Paternò, 1869) parte dalla sintesi chimica. A quel tempo non si era sicuri se gli isomeri del dibromoetano fossero due o tre, ed il giovane Paternò argomentò correttamente a favore della equivalenza delle quattro valenze del carbonio. L'uso dei modelli molecolari fu genialmente introdotto alla fine del lavoro, per spiegare l'eventuale esistenza di due isomeri nel 1,2-dibromoetano. Paternò, per la prima volta in letteratura, disegnò due conformeri del 1,2-dibromoetano, e immaginò un processo che oggi definiremmo di rotazione cineticamente ristretta, ipotizzando che questo portasse alla possibilità di separare i due isomeri. Oggi sappiamo che i due conformeri del 1,2-dibromoetano energeticamente stabili sono quelli "alternati" e che si interconvertono molto rapidamente, mentre la rotazione cineticamente ristretta è inducibile soltanto a temperature estremamente basse, e rivelabile per esempio con tecniche di NMR a bassa temperatura.

Il grande valore del lavoro di Paternò sta nel fatto che egli per primo applicò la teoria del carbonio tetraedrico allo studio dei composti organici saturi. Infatti, Kekulé, Dewar e Koerner si erano occupati soltanto della struttura del benzene, e ad essa avevano applicato i modelli tetraedrici. A causa di questo lavoro pionieristico si potrebbe dire che Paternò abbia preceduto Van't Hoff e Le Bel nella scoperta del carbonio tetraedrico e della stereoisomeria. Ma ciò è vero solo in parte. In realtà, senza nulla togliere al lavoro di Paternò, che è estremamente brillante e affronta il problema della isomeria su basi nuove, i modelli tetraedrici usati da Paternò erano quelli di Kekulé, e la loro applicazione non risolse il problema dei presunti isomeri del dibromoetano.

Nel suo lavoro, Paternò non accenna all'origine di questi modelli, anzi li dà per scontati. Egli, nel discutere i modelli presentati, non rivendica nessuna novità per quanto riguarda l'uso del carbonio tetraedrico, ma al contrario si rifà ad ipotesi che dice essere ben note, poste a fondamento di quelli che egli chiama i "principi fondamentali della teoria della costituzione dei composti organici". D'altra parte, se Paternò avesse voluto introdurre per la prima volta questi modelli, egli avrebbe dovuto presentare la teoria che lo aveva portato a proporli e si sarebbe scontrato con la difficoltà di ipotizzare valenze direzionali in oggetti (gli atomi), la cui

esistenza non era stata ancora dimostrata fino in fondo. I modelli spaziali apparivano a quel tempo un'astrazione ed erano dunque altamente speculativi. Di conseguenza, il lavoro di Paternò finì per essere dimenticato per circa un secolo. Sembra che Van't Hoff ne sia venuto a conoscenza, ma soltanto dopo aver pubblicato il suo lavoro sulla stereoisomeria (Van't Hoff, 1876).

Cannizzaro guardava con estremo interesse ai tentativi del suo allievo, e nella sua introduzione al lavoro di Paternò cita i modelli presentati, anch'egli dandoli per scontati. In quella sede, Cannizzaro dedica all'argomento una lunga e dettagliata relazione introduttiva, e spiega lucidamente il problema teorico che stava dietro alla determinazione del numero di isomeri del dibromoetano (Cannizzaro 1869). E' da rimarcare la nota di prudenza con cui Cannizzaro conclude la sua introduzione, a proposito della proposta di Paternò: "Il signor Paternò persevererà nel suo lavoro e spera di riuscire ad accumulare risultati sufficienti per rispondere al quesito: se la diversa posizione relativa dei due atomi eguali riuniti nei due atomi di carbonio possa dar luogo a composti isomeri". "L'argomento è di tale importanza fondamentale per la teoria dei composti del carbonio che merita lo studio perseverante forse anche di più anni" (Cannizzaro, 1869).

In effetti quei lavori furono quasi dimenticati perché l'ardita ipotesi di Paternò non aveva risolto il problema affrontato. In apparenza, la teoria del carbonio tetraedrico era stata applicata per spiegare il caso degli isomeri del dibromoetano, ed aveva fallito. Gli isomeri erano due, non tre come teoretizzato, ed anche se oggi sappiamo il sottile perché di quell'apparente fallimento (e cioè la bassa barriera energetica alla rotazione interna), la teoria fu allora bocciata sulla base di una previsione errata.

Nel 1875, Van't Hoff pubblicò la famosa "La Chimie dans l'Espace", in cui attribuisce l'attività ottica all'esistenza di isomeri spaziali (stereoisomeria), ed ammette che l'ipotesi del carbonio tetraedrico sta alla base della sua teoria. Il motivo del successo di Van't Hoff e Le Bel risiede nel fatto che essi applicarono con successo la teoria per risolvere un problema fondamentale della chimica organica, e cioè l'esistenza degli isomeri ottici.

Gli esempi di attività ottica si erano andati accumulando fin dai tempi di Pasteur, e costituivano una tipica anomalia. Nel 1873 era apparso il lavoro di Wislicenus sull'isomeria dell'acido lattico (Wislicenus, 1873) e il giovane Van't Hoff offrì la spiegazione che serviva.

La teoria di Van't Hoff e Le Bel introdusse il concetto di atomo di carbonio asimmetrico, che sta alla base della moderna stereochimica, ed ebbe il merito di chiarire quali erano le strutture che "a priori" potevano presentare isomeria ottica. Quando i chimici organici si resero

conto che l'ipotesi del carbonio tetraedrico permetteva di spiegare accuratamente la struttura dei composti organici, incluso quella degli isomeri ottici, superando quindi un test estremamente fine ed esauriente, dovettero finalmente accettarla a base della loro scienza. Ancora una volta, fu il carattere predittivo della teoria a determinarne il successo e l'affermazione.

Ai nostri giorni, il lavoro di Paternò appare ben fondato e lucido. Se si dovesse rifarlo, occorrerebbe aggiungere soltanto delle misure di NMR a bassa temperatura per misurare l'altezza della barriera rotazionale nel dibromoetano. Non sono molti i lavori di 140 anni addietro cui toccherebbe la stessa sorte. Questo, assieme a quanto esposto in precedenza, ci porta ad apprezzare la statura scientifica di Emanuele Paternò, chimico siciliano vissuto a cavallo fra il XIX e il XX secolo.

Bibliografia

- ANSCHUT R., 1929. *Augustus Kekulé*; Verlag Chemie, Berlin.
- BACH T., 1998. *Stereoselective Intermolecular [2 + 2]-Photocycloaddition Reactions and Their Application in Synthesis*. *Synthesis*: 683–703.
- BUCHI G., INMAN C.G., LIPINSKY E.S., 1954. *Light-catalyzed Organic Reactions. I. The Reaction of Carbonyl Compounds with 2-Methyl-2-butene in the Presence of Ultraviolet Light*. *Journal American Chemical Society*: 76, 92.
- CANNIZZARO S., 1869. *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche.*, 5 : 115-116.
- CANNIZZARO S., 1869. *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche.*, 5 : 208- 211.
- CIAMICIAN G., 1886. *Sopra una trasformazione da chinone a idrochinone*. *Rend. R. Acc. Lincei*: 2, 22.
- CIAMICIAN G., SILBER P., 1900. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 33, 2911; 1901, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34, 1530.
- CIAMICIAN G., SILBER P., 1907. *Problemi di chimica organica*, *Rivista di Scienze* 1, 44 -66.
- CIAMICIAN G., SILBER P., 1915. *Azione chimica della luce*, 24: 17.
- KEKULÉ A., 1882. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Erlangen, Stuttgart.
- KOERNER W., 1869. *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*, 5 : 212-256.
- LE BEL J.A., 1874. *Sur le relations entre les formules atomiques des corps organiques*, *Bull. Soc. Chim.* 22: 337.

- PATERNÒ E., 1869. *Intorno all'azione del percloruro di fosforo sul clorale*, Giornale di Scienze Naturali ed Economiche, 5 :117-122.
- PATERNÒ E., 1886, 1893. *Origini e sviluppo della crioscopia*, Gazz. Chim. It., 16: 262; Gazz. Chim. It. 23: 35.
- PATERNÒ E., 1913, Gazz. Chim. It., 43, 501.
- PATERNÒ E., 1920. Gazz. Chim. It., 50, 1.
- PATERNÒ E., 1909. *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce*, Gazz. Chim. It. 39, 237.
- PATERNÒ E., CHIEFFI G., 1909. Gazz. Chim. It. 39: 237; 39, 341, 449; 39: 415.
- TURRO N. J., 1972. *Organic Photochemistr.*, Acc. Chem. Res. 5, 92.
- VANT'HOFF J.H., 1875. *La Chimie dans l'Espace*, Paris.
- VANT'HOFF J.H., 1876. Ber. 9, 1888.
- WISLICENUS J., 1873. *Uber die isomere der mielsaure*, Ann. Chem. Pharm. 77: 334.