

## Expresión estérica del eritreno

por

**Adolfo Melón**

En una nota que publiqué en los *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, tomo XIV, páginas 198-210, año 1916, inicié algunas consideraciones trigonométricas sobre las fórmulas en el espacio de los compuestos del carbono. Es éste un matiz de la Estereoquímica bastante desatendido, yo creo que demasiado, aunque no he de caer en ponderarlo sobremanera, pues quizás el entusiasmo que por tal tema siento me ofusque hasta creerlo de importancia excepcional, cuando es lo posible que no pase de ser un tema más o menos curioso.

En aquella breve nota comencé comprobando por camino propio el valor del ángulo que en el tetraedro regular forman dos rectas baricentrovértices, o sea las gráficas de dos valencias. Es de  $109^{\circ}28'$ .

Continuaba en ella con un razonamiento de índole muy elemental, y que conduce a la determinación para todos los casos, de la distancia que separa dos vértices en el estereoesquema de una parafina, alcanzando (el lado del tetraedro regular supuesto de valor 1) la fórmula general siguiente:

$$\Delta_n = \frac{\sin [109^{\circ}28' - (n-2)35^{\circ}16']}{\sin 35^{\circ}16'}.$$

Según esta fórmula, la distancia que separa dos vértices, uno de cada tetraedro, en el estereoesquema etánico es:

$$\Delta_2 = \frac{\sin 109^{\circ}28'}{\sin 35^{\circ}16'},$$

y

$$\begin{aligned}\log \Delta_2 &= \log \sin 70^{\circ}32' - \log \sin 35^{\circ}16' \\ &= 0,212972 = \log 1,632946.\end{aligned}$$

I

Inicio esta nota con el caso del etileno. Según la interpretación estérica de Van't Hoff, el enlace doble consiste en la fusión de dos vértices de un tetraedro con dos del otro, o sea en la coincidencia de dos aristas. Configuración semejante no permite suponer rotación de tetraedros, y constituye una entidad que se puede considerar como rígida. Por lo tanto, contrariamente al caso del etano, la elección de parejas de vértices para apreciar su distancia no puede ser, como en aquél, indiferente, y habrá los casos de vértices *cis*, o del mismo lado, y de vértices *trans*, o de lados distintos. Que son los casos determinantes de la isomería etilénica, de los antiguos *aloisómeros*, de Michäel, tan definitivamente incluidos en la Estereoquímica por Wislicenus.

La posición *cis* ha sido también designada posición planosimétrica, y la *trans* centrosimétrica. A este respecto, Hantzsch avisa la conveniencia de una revisión de la nomenclatura de isómeros geométricos del etileno. Los tales prefijos, *cis* y *trans*, son de un gran uso, y a él me atengo.

PRIMER CASO. *Vértices cis.*

En la figura 1.<sup>a</sup> se trata de determinar la distancia AE. Sea G el punto medio de la arista común CD. Es evidente que los cuatro vértices A, B, E, F, y el punto G están en un plano, que es plano de simetría del esquema.

En el triángulo rectángulo AGD, se tiene:

$$AG = AD \cos GAD,$$

y como  $GAD = 30^\circ$ , por ser ADC un triángulo equilátero, y  $AD = 1$  por convención, se puede escribir:

$$\begin{aligned} \log AG &= \log \cos 30^\circ \\ &= 1,937531 = \log 0,866026. \end{aligned}$$

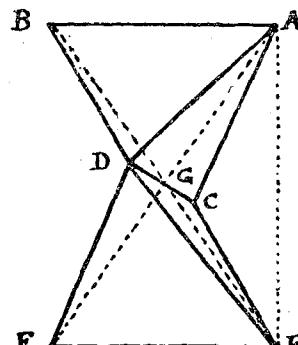


FIG. 1.<sup>a</sup>

Este valor de la mediana del triángulo-cara, en un tetraedro regular de arista 1, ha de ser de gran uso en las determinaciones posteriores.

Puesto que  $AG = BG$  se tienen así conocidos los tres lados del triángulo.

gulo AGB, y se le puede aplicar la fórmula del semiperímetro para determinar el valor del ángulo GAB. Se tiene:

$$\operatorname{sen} \frac{GAB}{2} = \sqrt{\frac{(p - AB)(p - AG)}{AB \cdot AG}} = \sqrt{\frac{0,183013}{0,866026}},$$

y

$$\begin{aligned} \log \operatorname{sen} \frac{GAB}{2} &= \frac{1}{2} (\log 0,183013 - \log 0,866026) \\ &= 1,662475 = \log \operatorname{sen} 27^{\circ}22'; \end{aligned}$$

luego:  $GAB = 54^{\circ}44'$ .

Por la condición de isósceles del tal triángulo AGB, sus tres ángulos son así conocidos, y el ángulo  $AGB = 70^{\circ}32'$ ; y como B, G, E son puntos en línea recta, el valor del ángulo externo AGE también es conocido; es el suplemento, o sea  $AGE = 109^{\circ}28'$ .

Como se ve, este valor es idéntico al del ángulo de valencias; sin duda para tales ángulos existe una deducción geométrica que evidencia su igualdad; no me he detenido en buscarla por creerla bastante ajena al caso, pero de la que podrá aceptarse como comprobante la deducción trigonométrica expresa.

El isósceles AGE es así ya resoluble. Se tiene:

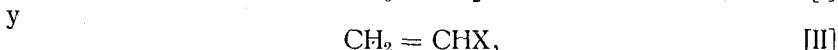
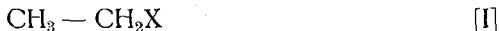
$$AE = AG \frac{\operatorname{sen} 109^{\circ}28'}{\operatorname{sen} \frac{180^{\circ} - 109^{\circ}28'}{2}},$$

y

$$\begin{aligned} \log AE &= \log 0,866026 + \log \operatorname{sen} 70^{\circ}32' - \log \operatorname{sen} 35^{\circ}16' \\ &= 0,150503 = \log 1,414174. \end{aligned}$$

La distancia AE, que separa dos vértices *cis* en el étileno es, pues, inferior, y bastante, a la  $\Delta_2$ , que separa dos vértices en el etano.

Este resultado es interpretable. De dos compuestos:



el átomo o grupo X se encuentra en (I) a una distancia de cualquier hidrógeno del primer carbono calculada en 1,632946, y en el (II) a una distancia del átomo de hidrógeno en posición *cis* de 1,414174. Todas las demás cir-

cunstancias iguales, se comprende qué habrá de ser mayor la facilidad en (II) que en (I) de una eliminación de HX, y, por lo tanto, se aparenta más inmediata posibilidad de crearse un enlace triple a partir del compuesto (II), que la de crearse un enlace doble a partir del compuesto (I).

Esta observación es rigurosamente confirmada por la experiencia cuando X es átomo de halógeno. La formación del etileno, a partir del cloruro de etilo, no es tan inmediata como la del acetileno a partir del cloruro de etenilo.

#### SEGUNDO CASO. *Vértices trans.*

En la figura 1.<sup>a</sup> se trata de determinar la distancia AF.

Es ya un problema mucho más inmediato. Basta considerar el triángulo rectángulo AEF, y en él se tiene:

$$AF = \frac{AE}{\cos EAF},$$

y

$$\begin{aligned}\log AF &= \log 1,414174 - \log \cos 35^{\circ}16' \\ &= 0,238561 = \log 1,732052.\end{aligned}$$

Valor muy elevado, pero ya previsto, y que justifica la dificultad de reacciones entre vértices *trans*, de no haber una migración previa a la *cis* forma.

II

Dos enlaces dobles en una cadena pueden apoyar sobre un mismo carbono, y es el caso del aleno. Pueden apoyar sobre carbonos contiguos, es el caso del eritreno. Y pueden hallarse más distantes, y la trascendencia de esta duplicación funcional va debilitándose.

El caso del aleno, para este asunto de distancias de vértices, presenta muy secundario interés. Se trata de un estereoesquema que se puede considerar como rígido, ya que sus dos enlaces, por ser dobles, son por aristas; en él se percibe que no hay posibilidades de distancias diferentes. En efecto: en la figura 2.<sup>a</sup> se ve que las aristas AB y GH, en cuyos extremos radican los cuatro vértices

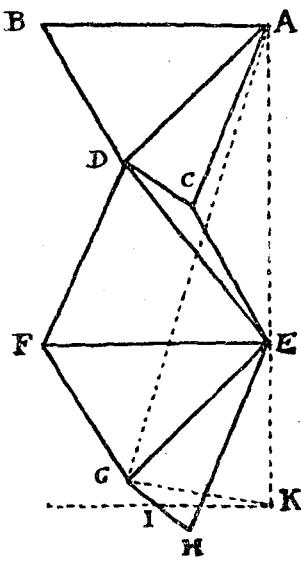


FIG. 2.<sup>a</sup>

disponibles, están en dos direcciones perpendiculares, y en las que los segmentos que tales aristas determinan se cruzan por sus puntos medios. Y así, las distancias AG, AH, BG y BH tienen el mismo valor.

El problema de determinar la distancia AG puede orientarse de este modo: Por el punto I, punto medio de GH, y correspondiente al plano ABEF, se traza en este mismo plano una paralela a AB, y en la que se toma el segmento IK =  $\frac{1}{2}$  AB. Los puntos A, E, K, están así en línea recta.

Uniendo K con el vértice G se forma un triángulo rectángulo isósceles, pues GI =  $\frac{1}{2}$  AB = IK, por construcción; en él se tiene:

$$GK = \frac{IK}{\cos 45^\circ},$$

y

$$\begin{aligned}\log GK &= \log 0,5 - \log \cos 45^\circ \\ &= 1,849485 = \log 0,707106.\end{aligned}$$

Uniendo A con G, y en el triángulo rectángulo AGK, son así conocidos ambos catetos, pues AK = AE + EK; pero EK =  $\frac{1}{2}$  AE, luego:

$$AK = \frac{3}{2} AE = \frac{3}{2} 1,414174 = 2,121261.$$

Por lo tanto:

$$\operatorname{tg} GAK = \frac{GK}{AK},$$

y

$$\begin{aligned}\log \operatorname{tg} GAK &= \log 0,707106 - \log 2,121261 \\ &= 1,522891 = \log \operatorname{tg} 18^\circ 26';\end{aligned}$$

por fin:

$$AG = \frac{GK}{\operatorname{sen} GAK},$$

y

$$\begin{aligned}\log AG &= \log 0,707106 - \log \operatorname{sen} 18^\circ 26' \\ &= 0,349522 = \log 2,236258.\end{aligned}$$

Esta gran distancia puede interpretar el desconocerse en absoluto derivados trimetilénicos a dos enlaces dobles en el anillo, o sean ciclopriadieno y derivados, cuya formación exigiría la fusión de los vértices A y G, o sea la anulación de la considerable distancia que los separa.

### III

A la fórmula  $C_4H_6$  corresponden asociaciones del carbono muy variadas: cadenas a dos enlaces dobles contiguos o alternos; cadenas a enlace triple terminal o céntrico; ciclo tetratómico a un enlace doble; ciclos triatómicos de cadena adjunta con enlace doble, bien en el ciclo en dos posibles posiciones, bien en la cadena.

En resumen: estos ocho hidrocarburos:

- |     |   |                      |
|-----|---|----------------------|
| [1] | $CH_3 - CH = C \approx CH_2$                        | butadieno 1,2.       |
| [2] | $CH_2 = CH - CH = CH_2$                             | butadieno 1,3.       |
| [3] | $CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$                         | butino 1.            |
| [4] | $CH_3 - C \equiv C - CH_3$                          | butino 2.            |
| [5] | $CH = CH$<br>        <br>$CH_2 - CH_2$              | ciclotetreno.        |
| [6] | $CH$<br>  <br>$CH_2 > CH - CH_3$<br>CH              | metilciclopropeno 2. |
| [7] | $CH_2$<br> <br>$CH > C . CH_3$<br>CH                | metilciclopropeno 1. |
| [8] | $CH_2$<br> <br>$CH_2 > C = CH_2$<br>CH <sub>2</sub> | metenilciclopropano. |

El eritreno es de fórmula  $C_4H_6$ ; luego habrá de responder a una de estas ocho estructuras.

No es un hidrocarburo cíclico; su aptitud extremada a la saturación, dando  $C_4H_6X_4$ , hace excluir para su estructura los números 5, 6, 7 y 8.

No es un hidrocarburo acetilénico; de ser verdadero, manifestaría tendencia a la formación de acetiluros, que no se acusa; luego hay que descartar la estructura 3. De ser bisustituido daría la reacción general Favorsky, sometido a  $140^\circ$  en presencia del sodio, y esta reacción no la da tampoco; luego el esquema 4 es a excluir.

No es hidrocarburo alénico, pues también daría la reacción Favorsky; así, que tampoco responde a la estructura 1.

No queda posible para el eritreno sino la estructura 2, o sea la cadena a dos dobles enlaces en carbonos contiguos; es, pues, el butadieno 1, 3.

En efecto: a las aptitudes e ineptitudes reaccionales de esta estructura responde experimentalmente el eritreno.

A tal estructura corresponde una interpretación estérica única. Los carbonos 1 y 2 enlazan a la manera etilénica ya estudiada, constituyendo el ditetraedro rígido, llamado abreviadamente O, figura 3.<sup>a</sup> Prolongada

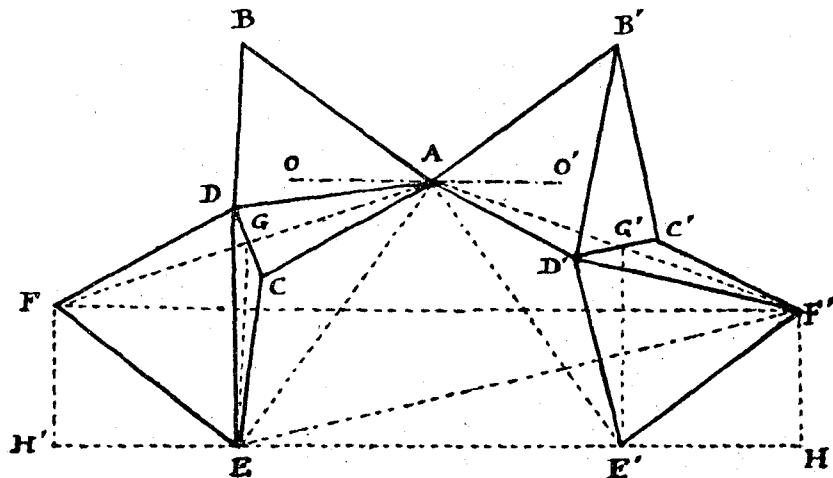


FIG. 3.<sup>a</sup>

la valencia OA un segmento  $AO' = OA$ , se puede suponer, siguiendo a von Baeyer, colocado en  $O'$  el baricentro del carbono 3; y sobre éste, un enlace etilénico reúne al carbono 4. Puesto que el enlace etánico 2-3 es móvil en giro alrededor de  $OO'$ , el estereoesquema es único, como lo es el cuerpo que responde a la estructura lineal acordada.

Es lo esencial no perder de vista que el eritreno es, pues, constituido por dos entidades ditetraédricas rígidas O y O' en giro libre alrededor de la recta  $OO'$ , que reúne los baricentros de los carbonos 2 y 3.

Supóngase, en primer término, que la entidad O permanece fija, y la O' gira. La recta  $E'F'$  engendra un tronco de cono, cuya base mayor será un círculo, de radio  $O'E'$ , y la base menor uno, de radio  $O'F'$ . Los puntos  $E'$  y  $F'$ , en cualquier posición del giro, determinan una generatriz del tal tronco de cono. Considérense las distancias de  $E'$  y  $F'$  a un vértice E de la entidad ditetraédrica O que se supone fija. Estas distancias, en cualquier caso, y la generatriz correspondiente, constituyen un triángulo  $EE'F'$ .

En tal triángulo, el ángulo  $E'$  siempre es el mayor. Su valor decrece desde la posición de giro expresada en la figura 3.<sup>a</sup> hasta la posición antípoda expresada en la figura 4.<sup>a</sup>, para la que corresponde el valor más

pequeño; desde ésta vuelve a crecer otra vez hasta alcanzar la posición de la figura 3.<sup>a</sup> Pues bien: su valor mínimo es de 90°, figura 4.<sup>a</sup>; en efecto, es el caso en que E, A, E' están en línea recta. Luego en el triángulo EE'F' a mayor ángulo E' se opondrá lado mayor EF'; por lo tanto:

$$EF' > EE'.$$

Se comprende que la misma consideración es posible si la entidad O'

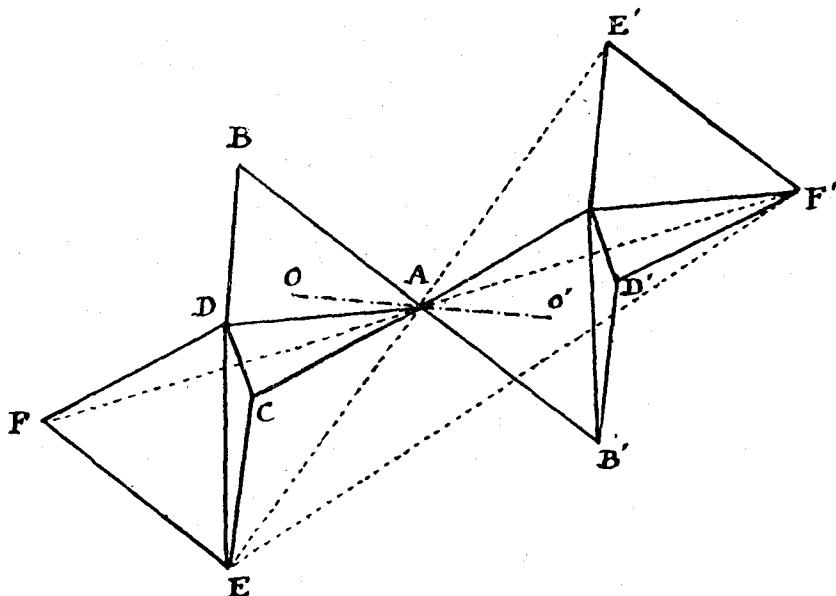


FIG. 4.<sup>a</sup>

permanece fija, y la O es la móvil; en tal caso, con respecto a E' se tendrá igualmente:

$$E'F' > E'E..$$

Y, por fin, como en tales supuestos anteriores están comprendidas todas las posibilidades de posición, las deducciones son legítimas para el giro de ambas entidades.

Con respecto al vértice F, las consideraciones son las mismas. En la figura 3.<sup>a</sup>, el ángulo FE'F' alcanza el máximo valor, y en la figura 4.<sup>a</sup> el mínimo, pero superior a 90°; luego en todo caso:

$$FF' > FE'.$$

Y si  $O'$  permanece fijo se tiene igualmente:

$$F'F > F'E.$$

Y, por fin, lo mismo para el giro simultáneo de ambas entidades.

Luego en el estereoesquema eritrénico, sus cuatro vértices terminales, y en virtud del giro alrededor de la valencia central, crean cuatro círculos en planos paralelos, los dos interiores iguales y de mayor radio, los dos exteriores iguales y de radio menor. Los cuatro vértices son así, individualmente considerados, de dos categorías distintas; vértices *endo*, o del interior de la configuración, los  $E$  y  $E'$ ; y vértices *exo*, o de la parte de afuera, los  $F$  y  $F'$ .

A estas dos distintas categorías corresponden tres parejas de individualidades definidas: la pareja de vértices *endo*, la de vértices *exo* y las parejas *endo-exo*, identificables en una sola por la simetría de la molécula.

Antes de toda otra deducción, se precisa el estudio cuantitativo de distancias para cada pareja de vértices, y en cada una, para los casos extremos máximo y mínimo de sus valores.

PRIMER CASO. *Vértices endo*. Distancia mínima (fig. 3.<sup>a</sup>)

Se trata de determinar la distancia  $EE'$ .

Puede orientarse el problema del siguiente modo:

En el triángulo isósceles  $EAE'$  el valor de sus lados iguales está ya determinado: es la distancia que separa los vértices *cis* en el etileno; basta conocer un ángulo para poder resolverlo.

El ángulo  $GAB$  también es ya conocido, es de  $54^{\circ}44'$ ; pero el  $BAO$ , del isósceles  $ABO$ , cuyo valor en  $O$  es el ángulo de valencias,  $109^{\circ}28'$ , valdrá  $35^{\circ}16'$ ; luego

$$OAG = 54^{\circ}44' - 35^{\circ}16' = 19^{\circ}28'$$

Igual valor es el de  $O'AG'$ .

Los ángulos iguales  $GAE$  y  $G'AE'$  son del valor, ya determinado,  $35^{\circ}16'$ ; luego, en resumen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ángulo } OAG = 19^{\circ}28' \\ \text{» } O'AG' = 19^{\circ}28' \\ \text{» } GAE = 35^{\circ}16' \\ \text{» } G'AE' = 35^{\circ}16' \end{array} \right\} = 109^{\circ}28',$$

y

$$EAE' = 180^{\circ} - 109^{\circ}28' = 70^{\circ}32'.$$

En el triángulo EAE', del cual sus tres ángulos son así ya conocidos, se tiene

$$EE' = \frac{1,414174 \operatorname{sen} 70^\circ 32'}{\operatorname{sen} 54^\circ 44'},$$

y

$$\begin{aligned} \log EE' &= 1,414174 + \log \operatorname{sen} 70^\circ 32' - \log \operatorname{sen} 54^\circ 44' \\ &= 0,212997 = \log 1,633040. \end{aligned}$$

Se observa que este valor es próximamente mayor en  $10^{-4}$  que el que expresa la distancia  $\Delta_2$  de dos vértices en el etano, diferencia debida al cálculo aproximado, y que, prácticamente, se trata de valores iguales.

Distancia máxima (figura 4.<sup>a</sup>)

Es evidente que se trata de un valor doble al que separa dos vértices *cis* en el etileno:

$$EE' = 2 \times 1,414174 = 2,828348$$

SEGUNDO CASO. *Vértices endo-exo*. Distancia mínima (fig. 3.<sup>a</sup>)

Determinar la distancia EF'.

El método directo consiste en resolver el triángulo EAF', del que se conocen el ángulo A y sus lados. Un camino indirecto, elegido por ser muy útil para el caso posterior, es el siguiente: Bajar desde F' una perpendicular a EE', y en el triángulo rectángulo E'F'H se tiene

$$\begin{aligned} E'H &= E'F' \cos F'E'H \\ F'H &= E'F' \operatorname{sen} F'E'H; \end{aligned}$$

y como el ángulo F'E'H es igual al B'AO', o sea de valor  $35^\circ 16'$ , se puede escribir:

$$\begin{aligned} \log E'H &= \log \cos 35^\circ 16' = \log 0,816473 \\ \log F'H &= \log \operatorname{sen} 35^\circ 16' = \log 0,577382, \end{aligned}$$

y

$$EH = 1,633040 + 0,816473 = 2,449513.$$

En el triángulo rectángulo EHF' se tiene:

$$\operatorname{tg} F'EH = \frac{0,577382}{2,449513} = \operatorname{tg} 13^\circ 16',$$

y

$$EF' = \frac{HF'}{\operatorname{sen} 13^\circ 16'} = 2,516000$$

Distancia máxima (fig. 4.<sup>a</sup>)

En el triángulo rectángulo  $EE'F'$  se tiene

$$\operatorname{tg} E'EF' = \frac{E'F'}{EE'},$$

y

$$\log \operatorname{tg} E'EF' = -\log 2,828342 = \log \operatorname{tg} 19^{\circ}28'.$$

Por lo tanto:

$$EF' = \frac{E'F'}{\operatorname{sen} 19^{\circ}28'},$$

y

$$\log EF' = 0,477219 = 3,000193.$$

TERCER CASO. *Vértices exo.* Distancia mínima (fig. 3.<sup>a</sup>)

Determinar la distancia  $FF'$ .

El método indirecto anterior tiene aquí su ventaja; en lugar de la operación laboriosa de determinar  $FF'$  en el triángulo  $AFF'$ , del que se conocen el ángulo  $A$  y sus lados, basta la consideración siguiente:

$$\begin{aligned} FF' &= HH' = EE' + 2E'H = 1,633040 + 2 \times 0,816473, \\ FF' &= 3,265986. \end{aligned}$$

Distancia máxima (fig. 4.<sup>a</sup>)

Es evidente que  $FF'$  es cuatro veces el valor de la mediana del triángulo-cara del tetraedro regular. Este valor es ya conocido, y determinado en el caso de los vértices *cis* del etileno. Se tiene:

$$FF' = 4 \times 0,866026 = 3,464084.$$

En resumen. El cuadro de valores es el siguiente:

	Mínimos	Máximos
Vértices endo. ....	1,633040	2,828348
— endo exo ....	2,516000	3,000193
— exo. ....	3,265986	3,464084

Cada pareja, en las posiciones diversas del giro de las entidades  $O$  y  $O'$ , puede alcanzar valores de distancia de sus vértices incluidos entre los máximos y mínimos correspondientes. Se observa, desde luego, que la pareja *exo* es de una individualidad muy neta e inconfundible; su valor mínimo es superior a todos los restantes del cuadro.

En cambio, entre las dos parejas primeras existe una zona común, la de valores comprendidos entre 2,516000 y 2,828348. Esto justifica la posibilidad teórica de identificar ciertos derivados eritrénicos; a partir de los diderivados, suponer idénticos aquéllos en que dos radicales sustituyentes iguales X, X, inserten en los vértices *endo* E, E', y *endo-exo* de carbonos distintos E, F' y EF. Pues como la estructura del compuesto *diendo*,  $\text{XCH : CH . CH : CHX}$ , puede distanciar a los radicales X en su giro, un valor de la zona común expresa, y como el mismo valor puede distanciarlos en el compuesto *endoexo*,  $\text{XCH : CH . CH : CHX}$ , parece razón suficiente para identificar tales derivados.

En una consideración cualitativa de las dos distintas condiciones *endo* y *exo* de los vértices terminales, este motivo de identificación de derivados no podría percibirse, pero en la cuantitativa a que se han sometido se echa de ver bien pronto.

De cuanto antecede aparecen legítimas las probabilidades de existencia de:

- a) Dos monoderivados eritrénicos,  $\text{XCH : CH . CH : CH}_2$ , distintos por ocupar, en uno de ellos, el radical X vértice interior o *endo*, y en el otro, vértice exterior o *exo*.
  - b) Un monoderivado de fórmula  $\text{CH}_2 : \text{CX . CH : CH}_2$ .
  - c) Dos diderivados  $\text{XCH : CH . CH : CHX}$ , según que los radicales X estén en posición *diendo*, 1-4, o *exoendo* identificable, 1'-4, o bien en posición *diexo* 1'-4'.
  - d) Seis diderivados expresables así: 1-2 (trans), 1'-2 (cis), 1-3, 1'-3, 1-1' y 2-3.
  - e) Un solo triderivado  $\text{X}_2\text{C : CH . CH : CHX}$ , pues sea 4 ó 4' el lugar que ocupe el tercer radical X, siempre podrá constituir con el mismo X del primer carbono las parejas identificables 1-4 y 1-4'.
  - f) Seis triderivados siguientes: 1-2-3 (trans), 1'-2-3 (cis), 1'-2-4', 1-2-4, 1-1'-2 y 1-1'-3.
  - g) Un solo tetraderivado  $\text{X}_2\text{C : CH . CH : CX}_2$ .
  - h) Cuatro tetraderivados: 1-2-3-4, 1'-2-3-4', 1-1'-2-3 y 1-1'-2-4 = 1-1'-2-4'.
  - i) Tres pentaderivados, según que el átomo de hidrógeno restante al hidrocarburo sea *endo*, *exo* o bien pertenezca al carbono 2.
  - j) Un único hexaderivado  $\text{X}_2\text{C : CX . CX : CX}_2$ .
- En total, un mismo radical X debe dar lugar a *veintisiete* derivados del eritreno, clasificables así:

Monoderivados.....	3
Diderivados .....	8
Triderivados .....	7
Tetra derivados .....	5
Pentaderivados.....	3
Hexaderivados.....	1

Desde luego, en la polisustitución para radicales distintos, las posibilidades de derivados diferentes crecen de un modo extraordinario.

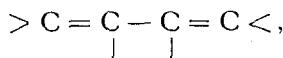
La fórmula plana del eritreno es de mucha menos trascendencia en orden a las derivaciones posibles. Como es sabido, deja prever *dos* monoderivados, *cuatro* di, *cuatro* tri, *cuatro* tetra, *dos* penta y *un* hexaderivado; en total, *diez y siete*.

Aun más; dentro ya de la estereoquímica, atendiendo las posiciones *cis* y *trans*, no se alcanza sobre ello sino a explicar un nuevo diderivado y un tri; en total, *diez y nueve*.

Es precisa la ampliación estereoquímica *endo* y *exo*, mencionada en esta nota, para alcanzar en deducción, que es de esperar ha de juzgarse legítima, la cifra apuntada de *veintisiete*.

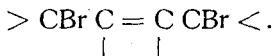
#### IV

##### La cadena del eritreno



presenta una particularidad experimental, manifiesta por Griner en su memorable síntesis de las eritritas (1893).

Consiste en que si se dispone 1 mol. del citado hidrocarburo en solución clorofórmica fría, a contacto de 1 mol. de bromo, tiene lugar la previsible adición de la totalidad del halógeno; pero no es que se trate de la simplificación de un enlace etilénico y de la persistencia del otro, sino de la adición de un átomo de bromo a cada carbono extremo, y de la formación de un enlace etilénico entre ambos carbonos interiores; así,



A tal cadena corresponden dos estereoisómetros geométricos *cis* y *trans*. Y, en efecto, el resultado de la reacción es una mezcla equimó-

lecular de ambas formas, de separación muy fácil, pues por debajo de 50° el dibromuro *cis* es sólido.

Estereoquímica de esta reacción. Supóngase que los átomos de bromo insertan sobre los vértices *cis* del lado de acá del plano del dibujo, o sea sobre los vértices D y D' de los tetraedros terminales (fig. 3.<sup>a</sup>) A la vez los vértice D y D' de los tetraedros céntricos se fusionan; para lo cual el

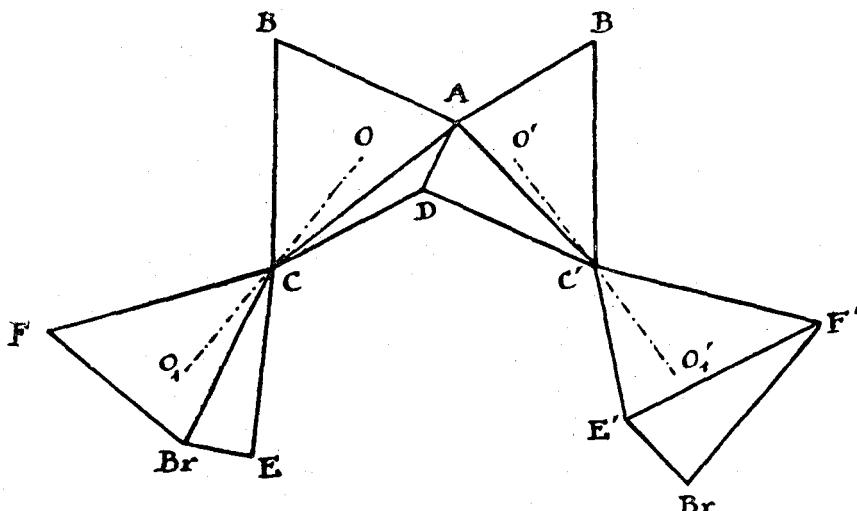


FIG. 5.<sup>a</sup>

ángulo llano OO' se transforma en un ángulo de 70°32', o sea que AO gira sobre el punto A un ángulo de 54°44', y O'A del mismo modo.

En mi nota, ya citada, se atendía este caso como el caso más simple de ciclización, y se incluía en la fórmula general

$$T_n = \frac{180^\circ}{n} - 35^\circ 16',$$

que para  $n = 2$  es  $T_2 = 90^\circ - 35^\circ 16' = 54^\circ 44'$ .

He aquí el estereoesquema resultante (fig. 5.<sup>a</sup>)

Los giros de los tetraedros terminales alrededor de las rectas CO<sub>1</sub> y C'O'\_1 identifican las posiciones de sus tres vértices Br, E, F y Br', E', F'; luego no hay lugar privilegiado para la situación de los átomos de bromo; el estereoesquema es único; desaparecieron los lugares *endo* y *exo*; no hay posible más que un solo dibromuro de eritreno *cis*.

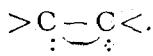
Si los átomos de bromo insertaran en D y C', o sea en vértices *trans*,

uno de cada lado del plano del dibujo, los D y C' de los tetraedros céntricos fusionarían, creándose el enlace etilénico por idéntico giro que en el caso anterior. El estereoesquema resultante sería análogo, pero los tetraedros terminales insertos en *trans*-posición; y como persistirían con su aptitud de giro, tampoco presentarían vértices singulares, y el esquema sería único, como lo es el dibromuro de eritreno *trans*.

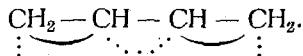
Esta aclaración es necesaria; ella demuestra que, no obstante las categorías *endo* y *exo*, pretendidas establecer para los vértices terminales, los resultados de la reacción Griner son independientes de tal ampliación, y se grafican en perfecto acuerdo con la realidad experimental.

Tal reacción Griner fué para Thiele (1899) sugerión felicísima que le condujo a sus ideas hoy tan en boga respecto al enlace etilénico.

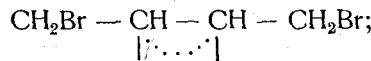
Según ellas, las segundas valencias del tal enlace no se autosaturan sino parcialmente; ciertas porciones  $\alpha$ , del valor unidad de cada valencia, se reúnen, y ciertas porciones  $1-\alpha$  quedan libres a cada carbono. El enlace etilénico,  $>C=C<$ , propuesto por Kekulé en el alborear de las fórmulas estructurales (1858), ha pasado por Thiele a esta expresión:



Desde luego, para las más inmediatas deducciones de tal idea, es precisa una ampliación; la de que  $\alpha$  y  $1-\alpha$  deben ser iguales. En efecto: para Thiele el eritreno es



El enlace curvo 2-3 es la saturación de dos porciones, supóngase  $1-\alpha$ ; valor igual al de las valencias parciales libres de los carbonos 1 y 4. La reacción Griner se evidencia así de un modo notable; los dibromuros responderán al esquema:



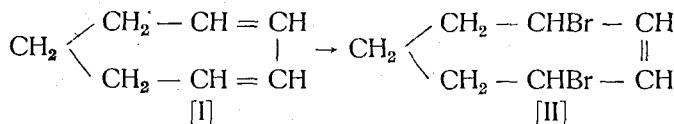
en el cual las valencias parciales libres tendrán el valor  $\alpha$ .

Si  $\alpha > 1-\alpha$ , este nuevo enlace doble habría de manifestarse más débil, por ser mayores sus posiciones libres de valencia, que cada uno de los enlaces dobles primitivos del eritreno. Si  $\alpha < 1-\alpha$  aquél se comportaría como entidad más resistente que cada uno de éstos. No hay dato experimental que influya en favor de uno u otro supuesto. Tal nuevo doble enlace tiene, y sin discrepancias de grado, todas las aptitudes funcionales

que se perciben en cada uno de los dos primitivos del eritreno; luego es igual a éstos, y, por lo tanto,  $a = 1 - a$ , o sea  $a = \frac{1}{2}$ .

Este valor es absolutamente preciso para incorporar con éxito el esquema bencénico a las ideas de Thiele. En otro caso, de  $a \neq 1-a$  no se hubiera hecho sino amenguar, pero no suprimir la gran objeción al esquema Kekulé-Cooper; la identidad de los ortoderivados 1-2 y 1-6.

La reacción Griner se ha generalizado mucho; las ideas de Thiele han tenido con ello una confirmación brillante. Un ejemplo típico se percibe en la síntesis de la atropina por Willstätter (1901). A partir de la suberona, y en once fases, se llega al hidrotropilideno o cicloheptadieno 1-3 [I]; este cuerpo, dispuesto en condición reaccional conveniente, cumple la reacción Griner, asociando  $\text{Br}_2$  con transposición, y dándose el dibromo 1-4-ciclohepteno 2 [II]



Pero no es menos cierto que pesan sobre las ideas de Thiele datos contrarios muy rotundos. Por ejemplo, el caso del ciclohexadieno 1-3, que debiera presentar, como el hidrotropilideno, la aptitud a la hemisaturación, con la transposición consiguiente; y que, sin embargo, según las experiencias de Harries, Antoni, Zelinsky y Gorski, se manifiesta siempre entidad tetravalente, dándose en todas las técnicas un tetrabromuro, que funde a 184°.

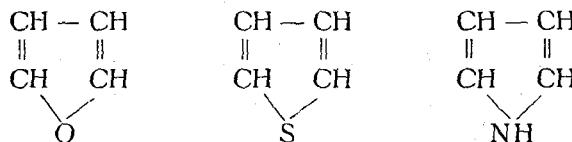
Otro caso, el del ciclotetreno 1-3-5-7 de Willstätter y Waser (1911). Este cuerpo, que se alcanza accesoriamente en los ensayos de síntesis de la pseudopelletierina, es de una analogía estructural formidable con el benceno; y contra todo lo previsto, y muy en particular contra las ideas de Thiele, no es un núcleo; sus enlaces dobles se manifiestan al bromo; luego en él no existe esa entidad de apariencia saturada por las hemivalencias curvas, que para el benceno constituye tan feliz concepción.

Por fin, y este es el caso cuya meditación ha dado origen a esta nota, se sabe que el butanodial, supuesto en forma dienólica



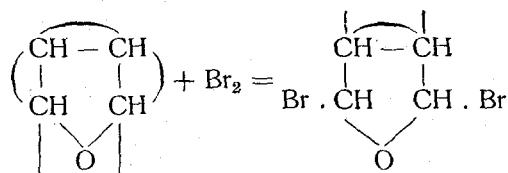
y lo mismo las dicetonas  $\gamma$ , y los aldehidos  $\gamma$  cetónicos, destilados en presencia de del anhídrido fosfórico, calentados con sulfuro de fósforo, o con

solución alcohólica de amoníaco, dan lugar respectivamente a los heterociclos pentagonales, furfurano, thiofeno y pirrol:



Estos heterociclos son sencillamente resultados de saturación del resto eritrénico — CH : CH . CH : CH — por oxígeno, azufre e imidógeno.

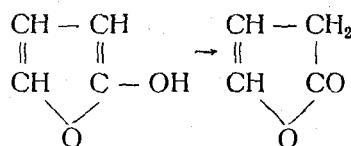
En las ideas de Thiele caben dos interpretaciones. Que se supongan libres las hemivalencias de los carbonos  $\alpha$ , con lo que se justificaría para ellos la reacción Griner:



Pero ésta es, desde luego, a rechazar; tal reacción no tiene lugar nunca; en todos los procesos de hemisaturación se cumple entre carbonos  $\alpha$  y  $\beta$ , desapareciendo de modo efectivo un enlace doble de sus fórmulas clásicas, dihidrofurfurano, pirrolina, etc.

O bien que tales hemivalencias se autosaturaran como en puente, con lo que la reacción Griner sería imposible, y así tales heterociclos aparentarían una saturación de verdaderos núcleos.

Pero el furfurano no es un núcleo: es un ciclo insaturado. Sus enlaces dobles se acreditan como los enlaces dobles de una olefina; muy en particular a los procesos de oxidación, precisamente a ellos, que son los que, al no darse, afirman más que nada la condición experimental de los núcleos. Hay derivados furfuránicos, como el ácido piromúcico, que asocian  $\text{Br}_4$  con extremada facilidad. Los derivados oxhidrídicos del furfurano, que pudieran suponerse análogos a los fenoles, no son conocidos; cuando se intentan, se da la transposición enólica, y aparecen lactonas etilénicas:



Luego al no ser núcleo, la segunda interpretación a base de las ideas de Thiele, que tan por núcleo lo estima, no es aceptable, y rechazada la primera por no dar jamás adiciones  $\alpha\alpha$ , no queda en las hemivalencias curvas interpretación apropiada para el furfurano.

En cambio, el thiofeno es un núcleo. Los halógenos le sustituyen y no le adicionan; es insensible a los agentes de oxidación. Se deja nitrar y sulfonar como el benceno mismo. Un nitrothiofeno es reducido por el método Béchamp en una amina fenólica, la thiofenina, cierto que no diazable; salvo esto, la analogía con el núcleo típico, el benceno, no puede ser más completa.

No tan enérgicamente, pero sin duda, también el pirrol se manifiesta núcleo. Su más curioso dato es que los halógenos le sustituyen intensamente sin adicionarse, caso del yodol. Los oxidantes tenues no le atacan; en cambio, como en el benceno, transforman en los derivados pirrólicos las cadenas laterales en carboxilos.

De orígenes sintéticos tan paralelos, he aquí tres heterociclos franca-mente escindidos en categorías. Pero la cadena eritrénica es innegable, como lo de que por vértices terminales de esta cadena tiene lugar la inserción del átomo o grupo típico.

Tales vértices son en esta nota definidos de dos condiciones bien dis-tintas: los vértices *endo* o *endo-exo*, y las vértices *exo*.

No supongo imperdonable mi atrevimiento de creer que las esenciales diferencias que separan al furfurano del thiofeno y del pirrol pudieran ra-dicar en la distinta condición de los vértices terminales a los que se inser-tan los átomos de oxígeno, azufre y grupo amidógeno.

Y atendiendo que los vértices *exo* son siempre los más distanciados, con lo que su saturación por oxígeno daría un estereoesquema muy abierto, o sea más cadena, menos núcleo, podrá suponerse que el furfurano es un óxido de eritreno 1'-4', a la manera de un óxido etilénico con enlaces dobles, manera de gran concordancia con el matiz reaccional de tal hete-rociclo.

Y el thiofeno podrá ser la saturación por azufre de los vértices *endo*, creándose así una entidad estérica más cerrada, más resistente, más núcleo.

Y el pirrol, la saturación por amidógeno de una pareja de vértices *endo-exo*, identifiable por su distancia, y para ciertas posiciones, a una pareja *endo*; pero fuera de éstas, creando una entidad estérica interme-dia entre las dos extremas, claro que siempre más contigua a la thiofénica, como corresponde a su condición nuclear, si, pero no fuerte.

Esto es, al correr de pluma, salvo los cálculos, que han sido objeto de

revisões detenidas, lo que me permito pensar, como ampliación muy atendible, sobre la expresión estérica del eritreno. Ya he indicado que fué la meditación sobre las distintas aptitudes reaccionales de los mono-heterociclos a pentágono lo que encauzó mis ideas hacia el estudio de la porción común que tales presentan, el residuo eritrénico; a él me incitaron en seguida las brillantísimas ideas de Thiele, con las que bien pronto pude ver que los tales heterociclos no reciben una explicación total y perfecta.

Dándome cuenta, lo que jamás pierdo de vista, de mi insignificancia científica, pero como concesión a mis entusiasmos, nunca dormidos, por esta modalidad trigonométrica de las fórmulas a tetraedros, me atrevo a presentar esta nota a la opinión de las más altas personalidades de la ciencia química española.