

XXXV.—Estudio estereoquímico comparativo de los cuerpos, oxi-exano-2-5 y Dimetilfurfurano-1-4.

POR ANGEL DEL CAMPO Y CERDÁN.

Durante los estudios que recientemente hube de hacer con motivo de la publicación de mis anteriores artículos referentes á Estereoquímica (*), adquirí el convencimiento de que un detenido examen podía conducir á encontrar la explicación de algunos hechos, considerados hasta ahora por los químicos, ya como inexplicables por la citada teoría, ya en abierta contradicción con ella.

Y es que, á mi juicio, para poder aplicar la Estereoquímica á la interpretación de determinados fenómenos, es preciso huir del carácter elemental con que frecuentemente se la estudia, pues de lo contrario se encuentran las mismas divergencias entre la teoría y los hechos que cuando se trata de encajar en una hipótesis determinada un cierto fenómeno en cuyo estudio no han sido tenidos en cuenta todos los factores capaces de ejercer en él alguna influencia.

Uno de los casos en que se verifica algo de lo dicho, y de cuya explicación he de ocuparme en la presente nota, es el que se refiere al hecho práctico de que el oxi-exano-2-5 es menos estable que el dimetilfurfurano-1-4.

Químicos tan autorizados como Behal afirman (**), basándose únicamente en medidas de distancias entre átomos de carbono etánica ó eténicamente enlazados, que el hecho en cuestión carece de explicación satisfactoria.

(*) *De Re Estereoquímica*, Ann. Soc. Esp. Fis. y Quim., Abril, 1909, y Marzo, 1910.

(**) *Traité de Chimie Organique d'apres les Theories Modernes*, 2.^a edición, tomo 2.^o, págs. 592-593.

Yo creo, sin embargo, haber llegado á una conclusión opuesta considerando más complejo el problema, y no perdiendo de vista los siguientes principios de capital importancia en Estereoquímica:

1.º Los sistemas atómicos, capaces de accionar entre sí, se atraen según la recta que une sus centros de gravedad, con la cual deben coincidir las respectivas líneas de fuerza.

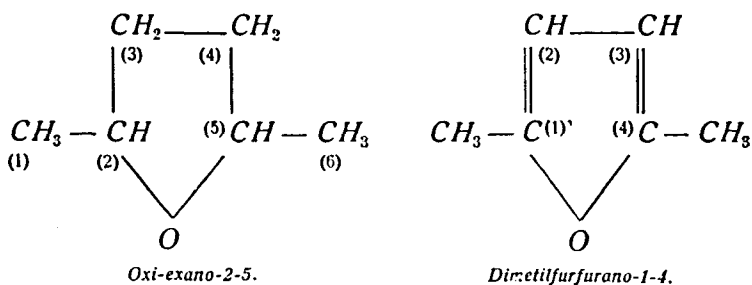
2.º La posición del centro de gravedad de un sistema no es, en general, la misma cuando está formado por un sólo átomo que cuando está constituido por varios, y la importancia de esta variación está bien probada con los trabajos de *Guye*.

3.º La mayor *estabilidad* de un compuesto corresponde á la posición *favorecida*, ó sea aquélla en que la *tensión* de sus líneas de fuerza es *mínima*.

4.º Esta *tensión* se mide por el ángulo que forma la dirección que tiene cada una de las citadas líneas en el compuesto, con la que tendría si no existiera causa alguna *deformadora* en la molécula.

* * *

Dicho esto, recordaré que las fórmulas esquemáticas planas que se atribuyen á los dos cuerpos de que me voy á ocupar, son los siguientes:



Para su estudio estereoquímico, se puede admitir en ambos cuerpos la existencia de un núcleo cíclico, y los grupos

CH_3 considerarlos como formando parte del átomo de carbono del núcleo, al cual están unidos.

La gran simetría de ambos esquemas, con respecto á una recta que, pasando por el vértice O del pentágono, fuera perpendicular al lado opuesto, permite, además, reducir el estudio á dos átomos de carbono en cada uno; así, pues, estudiaré los átomos (5) y (4) del *oxi-exano* y los (4) y (3) del *dimetilfurfurano*.

Estudio del oxi-exano-2-5.

Atomo de carbono núm. (5).

Es indudablemente, este átomo, el más difícil de estudiar de los cuatro.

Podemos representarlo por la figura 1.^a, donde aparecen una multitud de líneas necesarias para el razonamiento y los cálculos; supongamos que el átomo de carbono número (5) ocupa el punto O , y sea $ACED$ el tetraedro regular *directo*

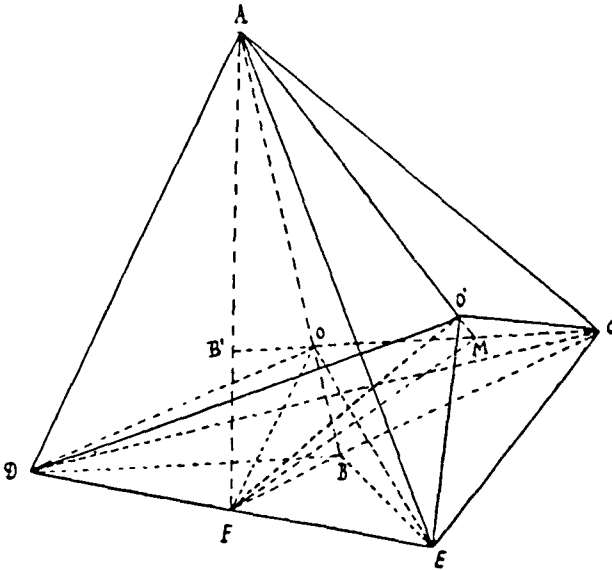


Figura 1.^a

tor (*) que pasa por los *extremos* de las líneas de fuerza OA , OC , OD , OE ; en el vértice A podemos suponer la masa de un átomo de H , y el vértice C , el centro de gravedad del grupo CH_3 , puesto que el esquema ha de representar al grupo molecular, $>CH-CH_3$.

Tenemos, por tanto, que en O actúa una masa igual á 12 (peso atómico del C .); en A , una masa igual á 1 (peso atómico del H), y en C , una masa igual á 15 (peso molecular del grupo CH_3). Por consiguiente, el centro de gravedad del grupo $>CH-CH_3$, no estará en O , y su posición es muy fácil de fijar, según los más elementales principios de la Mecánica.

En efecto; componiendo primero las fuerzas que actúan en O y C (12 y 15 respectivamente), tendremos que su resultante, que valdrá 27, estará aplicada al punto M de la recta CO ; y este punto distará de O una magnitud igual á

$$\frac{15}{27} \text{ de la magnitud } CO; \text{ la magnitud } CO = DO = AO = OE$$

la tomaremos como unidad, por lo tanto $MO = \frac{15}{27} =$
 $= 0,555555. [\alpha]$

Componiendo ahora las fuerzas que actúan en M y en A (27 y 1 respectivamente), resultará que su resultante, que valdrá 28, estará aplicada en el punto O' de la recta AM á una distancia de M igual á $\frac{AM}{28}$.

Este punto O' será, pues, el centro de gravedad del grupo molecular estudiado, y como consecuencia las líneas de fuerza que actuarán para unirse á los grupos vecinos, no serán OA , OD , OC , y OE , sino $O'A$, $O'C$, $O'D$, y $O'E$; la simple inspección visual de la figura, da á conocer cómo han variado los ángulos que forman entre si, y bueno será recor-

(*) *De Re Stereoquímica.*—A. Campo. Anales de Soc. de Fis. y Quím., Marzo, 1910, pág. 133.

dar que en el caso del centro de gravedad en O , valen $109^\circ 28' 16''{,}4$. [α']

El valor de los nuevos ángulos puede ser encontrado con ayuda de la Trigonometría, y á continuación expongo el camino que yo he seguido para conseguirlo, sin pretender que sea el único, ni el mejor, pues atento tan sólo al fin que perseguía, no me he detenido en meditaciones de orden matemático y he utilizado el primer procedimiento que se me ocurrió.

*
* *

Angulo DO'E.—Este ángulo es evidentemente doble del $FO'E$ y éste puede deducirse resolviendo el triángulo rectángulo $O'FE$, en el cual conviene conocer los catetos FE y FO' .

Cálculo de FE.—Empezaremos por calcular FB :

En el triángulo rectángulo BAF , se tiene que,

$$FB = AB \times \text{tg } FAB$$

$$AB = \frac{4}{3} \text{ (Puesto que } OA = 1 \text{ y } OB = \frac{1}{3} OA) \text{ } [\alpha'']$$

$$FAB = FAC - OAC = 54^\circ 44' 8''{,}2 - 35^\circ 15' 51''{,}8 = \\ = 19^\circ 29' 16''{,}4 \quad [1]$$

El valor de FAC se deduce por ser la mitad del suplemento del AFC , que según nos enseña la Geometría es igual á $70^\circ 31' 43''{,}6$.

El valor de OAC , es la mitad del suplemento de AOC , que vale, según sabemos, $109^\circ 28' 16''{,}4$. [α']

Luego $FB = 0,471841$. [2]

Ahora, en el triángulo rectángulo FBE , se verifica

$$FE = FB \times \text{tg. } EBF$$

FB — lo acabamos de calcular.

$$EBF, = \frac{1}{2} DBE = \frac{1}{2} 120^\circ = 60^\circ.$$

Resulta, pues,

$$FE = 0,817254..... \quad [3]$$

Cálculo de FO'.—Esta recta puede deducirse del triángulo $FO'M$, en el cual podemos conocer FM , resolviendo antes el triángulo rectángulo $FB'M$; el lado MO' , por ser, según antes dijimos, igual á $\frac{MA}{28}$, y poder deducir MA del triángulo MOA ; y el ángulo FMO' por ser igual á la suma del FMB' y el OMA de cada uno de los triángulos auxiliares citados, que están evidentemente en el plano FAC de simetría del tetraedro.

Triángulo FB'M.—En este triángulo conocemos $B'F=FB$ ya calculado [2]; $B'M = B'O + OM$;

$$\text{pero} \quad B'O = OB = \frac{1}{3} \quad \text{V. } [\alpha']$$

$$\text{y} \quad OM = 0,555555 \quad \text{V. } [\alpha]$$

$$\text{luego} \quad B'M = 0,888888..... \quad [4].$$

$$\text{Ahora bien,} \quad B'F = B'M \times \text{tg. } B'MF,$$

$$\text{de donde} \quad B'MF = 27^\circ 56' 21''..... \quad [5]$$

En el mismo triángulo se verifica que

$$B'F = FM \times \text{sen. } B'MF,$$

$$\text{de donde} \quad FM = \frac{B'F \quad \text{V. } [2]}{\text{sen } B'MF \quad \text{V. } [5]}.$$

Resultando una vez hechos los cálculos, que

$$FM = 1,0075..... \quad [6]$$

Triángulo OAM .—Conocemos en él,

$$OA = 1$$

$$OM = 0,555555 \quad V. [\alpha]$$

$$AOM = AOC = 109^\circ 28' 16'', 4 \quad V. [\alpha']$$

y se verifica evidentemente,

$$\begin{aligned} \frac{AMO + OAM}{2} &= 90^\circ - \frac{AOM}{2} = 90^\circ - 54^\circ 44' 8''.2 = \\ &= 35^\circ 15' 51''.8 \end{aligned} \quad [7]$$

y también,

$$\operatorname{tg} \frac{AMO - OAM}{2} = \cot \frac{AOM}{2} + \frac{OA - OM}{OA + OM}$$

de donde el cálculo logarítmico deduce que

$$\frac{AMO - OAM}{2} = 11^\circ 25' 32''.5 \quad [8]$$

y, por consiguiente,

$$AMO = [7] + [8] = 46^\circ 41' 24''.3 \quad [9]$$

$$y \quad OAM = [7] - [8] = 23^\circ 50' 19''.3 \quad [10]$$

En el mismo triángulo tiene lugar que

$$\frac{AO}{\operatorname{sen} AMO} = \frac{AM}{\operatorname{sen} AOM}$$

$$\text{de donde,} \quad AM = \frac{AO \operatorname{sen} AOM \quad V. [\alpha]}{\operatorname{sen} AMO \quad V. [9]}$$

Cuya fórmula, resuelta logarítmicamente, nos da

$$AM = 1'2939 \quad [11]$$

Como $O'M = \frac{AM}{28}$, resultará

$$O'M = 0,0462 \quad [12]$$

Triángulo FMO'.—Conocemos en él

$$FM = 1,0075 \text{ V. } [6]$$

$MO' = 0,0462$, que acabamos de obtener

$$FMO' = FMB' + OMA;$$

pero $FMB' = 27^\circ 56' 21''$, V. [5]

y $OMA = 46^\circ 41' 24''$ V. [9]

luego $FMO' = 74^\circ 37' 45''$. [13]

Podemos escribir desde luego

$$\frac{FO'M + O'FM}{2} = 90 - \frac{FMO'}{2} = 52^\circ 41' 7''.5 \quad [14]$$

y también,

$$\operatorname{tg} \frac{FO'M - O'FM}{2} = \cot \frac{FMO'}{2} \times \frac{FM - MO'}{FM + MO'}$$

cuya fórmula, después de sustituir valores, aplicar logaritmos y hacer operaciones, nos da

$$\frac{FO'M - O'FM}{2} = 50^\circ 7' 21''.2 \quad [15]$$

Por lo tanto, resulta,

$$FO'M = [14] + [15] = 102^\circ 48' 28''.7 \quad [16]$$

y $O'FM = [14] - [15] = 2^\circ 33' 46''.8 \quad [17]$

Ahora bien, en el mismo triángulo se verifica

$$\frac{FM}{\text{sen } FO'M} = \frac{FO'}{\text{sen } FMO'}$$

y despejando FO' , resultará

$$FO' = \frac{FM \times \text{sen } FMO'}{\text{sen } FO'M}$$

donde sustituyendo valores y haciendo operaciones, se tiene que

$$FO' = 0,9958 \quad [18]$$

Triángulo O'FE.—Llegamos, por fin, á poseer datos suficientes para calcular $FO'E$; en efecto, el cateto FO' lo acabamos de obtener y el FE nos es conocido también [3]; por lo tanto,

$$\text{tg } FO'E = \frac{FE}{FO'}$$

Cuya fórmula, después de calculada, nos da el siguiente valor:

$$FO'E = 39^\circ 23' 30''.7 \quad [19]$$

y, por lo tanto, $2FO'E$ ó sea

$$DO'E = 78^\circ 45' 1''.4 \quad [20]$$

Ángulos A O'E y A O'D.—Estos dos ángulos son iguales y basta, por tanto, calcular uno de ellos: nos fijaremos en el $A O'E$.

Su valor puede obtenerse en el triángulo $A O'E$, en el que conocemos AE , que es igual á $2FE$, y $O'A$, puesto que es igual á AM [11] — $O'M$ [12]; el valor del lado $O'E$ se deduce fácilmente en el triángulo $O'FE$; tenemos, pues,

$$AE = 2FE = 1.634508 \quad [21]$$

$$O'A = AM = O'M = 1.2477 \quad [22]$$

$$O'B = \frac{FE}{\text{sen } FO'E [19]} = 1.2882 \quad [23]$$

Por lo tanto, podremos aplicar la fórmula,

$$\operatorname{tg} \frac{AO'E}{2} = \sqrt{\frac{(p - O'A)(p - O'E)}{p(p - AE)}}$$

siendo $p = \frac{AE + O'A + O'E}{2} = 2.085204$

que después de resuelta nos da

$$\frac{AO'E}{2} = 39^\circ 57' 38''$$

y, por tanto, $AO'E = 79^\circ 55' 16.$ [24]

Angulo A O' C.—En este triángulo nos son conocidos

$$AC = AE [21] = 1,634508$$

$$O'A = [22] 1,2477,$$

y el ángulo comprendido $O'AC$, puesto que

$$O'AC = OAC - DAM = 35^\circ 15' 51'',8 [1] - 23^\circ 50' 19'',3 [10],$$

por tanto, $O'AC = 11^\circ 25' 32'',5$ [25]

Puédese, pues, escribir

$$\begin{aligned} \frac{AO'C + ACO'}{2} &= 90^\circ - \frac{O'AC}{2} = \\ &= 90^\circ - 5^\circ 42' 46''.2 = 84^\circ 17' 13''.8 \end{aligned} \quad [26]$$

y $\operatorname{tg} \frac{AO'C - ACO'}{2} = \cot 5^\circ 42' 46''.2 \times \frac{AC - AO'}{AC + AO'}$

cuya última fórmula, una vez resuelta, nos da

$$\frac{AO'C - ACO'}{2} = 53^\circ 10' 8'' \quad [27]$$

y por consiguiente

$$A C O' = [26] - [27] = 31^{\circ} 7' 5'',8 \quad [28]$$

$$A O' C = [26] + [27] = 137^{\circ} 27' 21'',8 \quad [29]$$

Ángulos C O' E y C O' D.—Siendo ambos iguales, bastará determinar el *C O' E*.

En el triángulo *C O' E*, se conocen

$$E C = A C = A E = [21] 1,634508$$

$$O' E = [23] 1,2882$$

y *O' C* que puede ser calculado en el triángulo *A O' C* por la fórmula

$$O' C = \frac{A O' \operatorname{sen} O' A C,}{\operatorname{sen} A C O'}$$

que nos da, una vez resuelta

$$O' C = 0,47825 \quad [30]$$

El ángulo *C O' E* puede, por tanto, ser determinado aplicando la fórmula

$$\operatorname{tg} \frac{C O' E}{2} = \sqrt{\frac{(p - O' E)(p - O' C)}{p(p - C E)}}$$

siendo $p = \frac{O' E + O' C + E C}{2} = 1,700479.$

Sustituyendo valores y aplicando logaritmos, resulta

$$\frac{C O' E}{2} = 70^{\circ} 45' 22''$$

y, por lo tanto, $C O' E = 141^{\circ} 20' 44'' \dots \quad [31]$

Conocidos de este modo los ángulos que forman las líneas de fuerza del sistema estudiado, cuando el centro de gravedad del mismo pasa de O á O' , resulta muy fácil calcular la desviación que han experimentado de su primitiva posición, y, por lo tanto, la *tensión* existente en el átomo de carbono considerado; resulta, en efecto, que el valor de estos ángulos es, según los cálculos anteriores,

$$\left. \begin{array}{l} CO'E \\ CO'D \end{array} \right\} = 141^\circ 20' 44'' \quad [31]$$

$$AO'C = 137^\circ 27' 21''.8 \quad [29]$$

$$\left. \begin{array}{l} AO'E \\ AO'D \end{array} \right\} = 79^\circ 55' 16'' \quad [24]$$

$$DO'E = 78^\circ 45' 1''.4 \quad [20]$$

y debiera ser para todos si no existiera deformación alguna de

$$109^\circ 28' 16'',4 \quad [\alpha'].$$

Las mitades respectivas de los valores anteriores son:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{CO'E}{2} \\ \frac{CO'D}{2} \end{array} \right\} = 70^\circ 40' 22''$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{AO'E}{2} \\ \frac{AO'D}{2} \end{array} \right\} = 39^\circ 57' 38''$$

$$\frac{AO'C}{2} = 68^\circ 43' 40''.9 \quad \frac{DO'E}{2} = 39^\circ 22' 30''.7$$

$$\frac{[\alpha']}{2} = 54^\circ 44' 8''.2$$

Y las desviaciones de cada línea de fuerza vendrán expresadas por la diferencia entre $\frac{[\alpha']}{2}$ y la mitad del ángulo de que la línea en cuestión forme parte; pero como cada lí-

nea corresponde á tres ángulos distintos, calcularemos el valor medio que le corresponde, y así resultará lo siguiente:

Desviaciones de $O'E$ y $O'D$.

$$\left. \begin{aligned} \frac{[\alpha']}{2} - \frac{DO'E}{2} &= 15^\circ 21' 37''.5 \\ \frac{[\alpha']}{2} - \frac{AO'E}{2} &= 14^\circ 46' 30''.2 \\ \frac{CO'E}{2} - \frac{[\alpha']}{2} &= 15^\circ 55' 13''.8 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{Valor medio} \\ &= 15^\circ 21' 7''.1 \end{aligned} \quad [32]$$

Desviación de $O'C$.

$$\left. \begin{aligned} \frac{CO'E}{2} - \frac{[\alpha']}{2} &= 15^\circ 55' 13''.8 \\ \frac{DO'C}{2} - \frac{[\alpha']}{2} &= 15^\circ 55' 13''.8 \\ \frac{AO'C}{2} - \frac{[\alpha']}{2} &= 13^\circ 59' 32''.7 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{Valor medio} \\ &= 15^\circ 3' 20''.1 \end{aligned} \quad [33]$$

Desviación de $O'A$.

$$\left. \begin{aligned} \frac{CO'A}{2} - \frac{[\alpha']}{2} &= 13^\circ 59' 32''.7 \\ \frac{[\alpha']}{2} - \frac{AO'E}{2} &= 14^\circ 46' 30''.2 \\ \frac{[\alpha']}{2} - \frac{AO'D}{2} &= 14^\circ 46' 30''.2 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{Valor medio} \\ &= 14^\circ 30' 51'' \end{aligned} \quad [34]$$

Si sumamos ahora los valores de las cuatro desviaciones, obtendremos para expresión de la *tensión* de las líneas de fuerza, en el átomo de carbono núm. (5) del *oxi-exano-2-5*, el valor de

$$60^\circ 16' 25'',3 \quad [35]$$

Átomo de carbono núm. (4).

Podemos representar este átomo de carbono por la figura 2.^a, en la que los vértices *A* y *C* están ocupados por dos átomos de *H*.

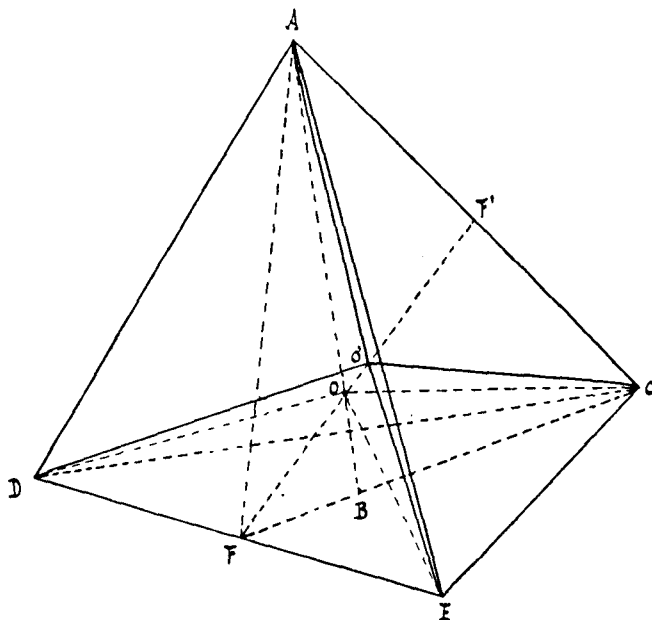


Figura 2.^a

Actúan, por lo tanto, en *O* una masa = 12, y en los vértices *A* y *C* masas = 1; el centro de gravedad del sistema $> CH_2$, representado por la figura, se encontrará en un punto, tal como *O'*, de la recta *FF'* perpendicular común a los lados *AC* y *DE* del tetraedro director, que, como en el caso anterior, es también el determinado por los extremos de las líneas de fuerza *OA*, *OC*, *OD* y *OE*.

La distancia *OO'*, será evidentemente igual á

$$\frac{2}{14} \text{ de } OF'. \quad [36]$$

Determinemos ahora el valor de los ángulos formados por las nuevas líneas de fuerza $O'A$, $O'C$, $O'D$ y $O'E$.

Angulo $DO'E$.—Este ángulo es evidentemente el duplo del $FO'E$; determinemos éste en el triángulo $FO'E$:

Conocemos $FE = 0,817254$ v. [3] y el lado FO' es muy fácil de calcular, puesto que es igual á $FO + OO'$ y FO puede deducirse en el triángulo FOB en que nos son conocidas FB y OB v. [2] y $[\alpha']$.

Haciendo operaciones, resulta,

$$FO = 0,577 \dots \quad [37]$$

$$OO' = \frac{1}{7}FO = 0,0824 \dots \quad [38]$$

$$FO' = 0,6594 \dots \quad [39]$$

y como
$$\text{Tg. } FO'E = \frac{FE}{FO'}$$
,

resulta,
$$FO'E = 51^\circ 6' 6''$$

y, por lo tanto,
$$DO'E = 102^\circ 12' 12'' \dots \quad [40]$$

Angulo $A'O'C$.—Este ángulo es el doble del $A'O'F'$; este último puede calcularse en el triángulo $F'A'O'$, donde nos son conocidos,

$$AF' = FE \text{ v. [3]}$$

y
$$O'F' = FF' - FO' = 2FO [37] - FO' [39] = 0,4946 \dots \quad [41]$$

Ahora bien,
$$\text{Tg. } A'O'F' = \frac{AF'}{O'F'}$$
,

de donde
$$A'O'F' = 58^\circ 49' 4''$$

y, por lo tanto,
$$A'O'C = 117^\circ 38' 8' \dots \quad [42]$$

Ángulos $AO'D$, $AO'E$, $CO'D$ y $CO'E$.—Siendo los cuatro iguales, bastará con calcular el $AO'E$; éste puede determinarse en el triángulo EAO' , donde se conoce el lado AE v. [21], y donde conviene conocer $O'E$ y $O'A$.

El lado $O'E$, se deduce en el triángulo ya conocido $O'FE$, donde se obtiene

$$O'E = 1.0501 \dots \quad [43]$$

El lado $O'A$, se calcula fácilmente en el triángulo $AF'O$, ya estudiado, donde resulta,

$$O'A = 0,9552 \dots \quad [44]$$

Resolviendo ahora el triángulo que necesitamos, se obtiene, aplicando fórmulas bien conocidas,

$$AO'E = AO'D = CO'D = 109^\circ 6' 12'' \dots \quad [45]$$

En resumen, los ángulos que forman las líneas de fuerza en el átomo núm. (4) son:

$$DO'E = 102^\circ 12' 12'' \quad [40]$$

$$AO'C = 117^\circ 38' 8'' \quad [42]$$

$$\left. \begin{array}{l} AO'E \\ AO'D \\ CO'D \\ CO'E \end{array} \right\} = 109^\circ 6' 12'' \quad [45]$$

Todos ellos debieran ser iguales, si el centro de gravedad estuviera en O , á

$$109^\circ 28' 16'', 4, \quad [\alpha']$$

por lo tanto, podemos calcular la desviación de las líneas de

fuerza, de un modo análogo á como se hizo en el caso del átomo de carbono, núm. (5); tendremos, pues,

$$\frac{DO'E}{2} = 51^{\circ} 6' 6''$$

$$\frac{AO'C}{2} = 58^{\circ} 34' 4''$$

$$\frac{AO'E}{2} = \frac{AO'D}{2} = \frac{CO'D}{2} = \frac{CO'E}{2} = 54^{\circ} 33' 6''$$

$$\frac{[\alpha']}{2} = 54^{\circ} 44' 8''.2.$$

Desviación de $O'A$ y $O'C$.

$$\left. \begin{aligned} \frac{[\alpha']}{2} - \frac{AO'D}{2} &= 0^{\circ} 11' 2''.2 \\ \frac{[\alpha']}{2} - \frac{AO'E}{2} &= 0^{\circ} 11' 2''.2 \\ \frac{AO'C}{2} - \frac{[\alpha']}{2} &= 3^{\circ} 49' 55''.8 \end{aligned} \right\} \text{Valor medio} = 1^{\circ} 24'$$

Desviación de $O'D$ y $O'E$.

$$\left. \begin{aligned} \frac{[\alpha']}{2} - \frac{DO'E}{2} &= 3^{\circ} 38' 2''.2 \\ \frac{[\alpha']}{2} - \frac{DO'C}{2} &= 0^{\circ} 11' 2''.2 \\ \frac{[\alpha']}{2} - \frac{DO'A}{2} &= 0^{\circ} 11' 2''.2 \end{aligned} \right\} \text{Valor medio} = 1^{\circ} 20' 2''.2$$

Sumando ahora los valores de las 4 desviaciones, obtendremos para expresión de la *tensión* de las líneas de fuerza

en el átomo de carbono núm. (4) del *oxi-exano-2-5*, el valor de

$$5^{\circ} 28' 4'',4 \quad [46]$$

Sumando, á su vez, este valor con el análogo antes obtenido, V. [35] por el átomo de C., núm. (5), resultan $65^{\circ} 44' 29'',7$; y como esto corresponderá á la mitad de la molécula, tendremos que si se admite que el átomo de O no provoca modificación alguna en la dirección de las líneas de fuerza, la desviación total experimentada por éstas en toda la molécula del *oxi-exano-2-5*, alcanzará un valor de

$$131^{\circ} 28' 59'',4 \quad [47]$$

*
* * *

Estudio del dimetilfurfurano-1-4.

Atomo de carbono núm. (4).

Tanto este átomo como el núm. (3), pueden ser representados por la misma figura, gracias á la existencia del enlace eténico, que convierte realmente el esquema estereoquímico en un esquema plano.

Convendrá recordar que, según he sostenido en artículos anteriores, la línea de fuerza que actúa como resultante de dos sencillas, en el enlace *eténico*, resulta ser igual á 1,16, suponiendo las componentes iguales á la unidad; y también que el ángulo que esta línea de fuerza forma con cualquiera de las otras dos líneas restantes, mide $125^{\circ} 15' 51'',8$ [48]

Dicho esto filjémonos ya en la fig. 3.^a como representación del átomo (4).

En el punto O, actuará una masa igual á 12 (peso atómico del C) y en A una masa igual á 15 (peso del CH_3); el centro de gravedad, vendrá á ocupar una posición O' cuya distancia del punto O (mayor que la representada en la figura) será igual á $\frac{15}{27} = 0,555555$. V. [α].

Hace falta, pues, determinar el valor de los ángulos, $DO'F'$, $DO'A$ y $AO'F'$.

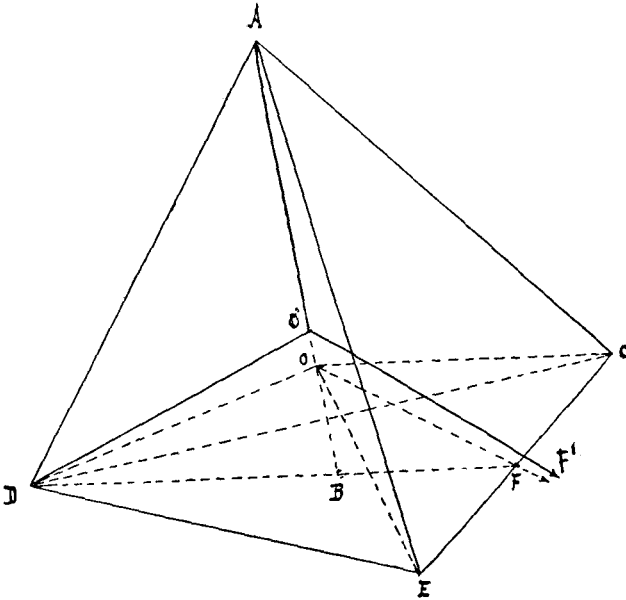


Figura 3.^a

Ángulo $DO'F'$.—Este ángulo es evidentemente igual á $DO'B + BO'F'$.

El ángulo $DO'B$ se calcula en el triángulo rectángulo $DO'B$, donde nos son conocidos DB y BO' , puesto que

$$DB = 2 BF \quad \text{v. [2]}$$

$$\text{y} \quad BO' = BO + OO' = \frac{1}{3} + \frac{15}{27} = 0,8888;$$

haciendo los cálculos convenientes, resulta

$$DO'B = 46^\circ 44' 4'' 5. \quad [49]$$

El ángulo $BO'F'$, se deduce resolviendo el triángulo (incompleto en la figura), $O'F'$ en el que conocemos

$OO' = 0,55555\dots$ „ „ $OF' = 1,16$ (resultante de OE y OC) „

y el ángulo comprendido $O'OF' = [48] 125^\circ 15' 51'', 8$.
Efectuando los cálculos llegamos á

$$BO'F' = 37^\circ 42' 57'' 1 \quad [50]$$

luego el ángulo

$$DO'F' = [49] + [50] = 84^\circ 27' 1'' 5. \quad [51]$$

Angulo AO'D.—Este ángulo es evidentemente el suplemento del $DO'B$, luego

$$AO'D = 133^\circ 15' 55'' 5. \quad [52]$$

Angulo AO'F'.—Este ángulo es el suplemento del $BO'F'$; por tanto,

$$AO'F' = 142^\circ 17' 2'', 9. \quad [53]$$

Cálculo de las desviaciones.— Resulta de los anteriores datos, lo siguiente:

ANGULOS	VALOR que tienen.	VALOR que debían tener si no hubiera variación en el centro de gravedad.
$DO'F' \dots$	$84^\circ 27' 1'', 6$	$125^\circ 15' 51'', 8$
$\frac{DO'F'}{2} \dots$	$42^\circ 13' 30'', 8$	$62^\circ 37' 55'', 9 - \frac{[48]}{2}$
$DO'A \dots$	$133^\circ 15' 55'', 5$	$109^\circ 28' 16'', 4$
$AO'F' \dots$	$142^\circ 17' 2'', 9$	$125^\circ 15' 51'', 8$

Como la línea $O'A$ no ha sufrido variación alguna, veamos las otras dos.

Desviación de $O'D$:

$$\left. \begin{aligned} DO'A - [\alpha'] &= 23^\circ 47' 39'', 1 \\ \frac{[48]}{2} - \frac{DO'F'}{2} &= 20^\circ 24' 25'', 1 \end{aligned} \right\} \text{Valor medio} = 22^\circ 6' 2'', 2$$

Desviación de $O'F'$:

$$\left. \begin{aligned} AO'F - [48] &= 17^\circ 1' 11''.1 \\ \frac{[48]}{2} - \frac{DO'F'}{2} &= 20^\circ 24' 25''.1 \end{aligned} \right\} \text{Valor medio} = 18^\circ 42' 48''.1$$

Sumando ambas desviaciones, resulta, para expresión de la *tensión* de las líneas de fuerza en el átomo (4) del *dime-tilfurfurano*, el valor

$$40^\circ 48' 50'',3. \quad [54]$$

Atomo de carbono núm. (3).

Nos sirve la misma figura representativa que antes, sin más que suponer en A una masa igual á 1 (peso del átomo de 4). La distancia OO' , será en este caso igual á $\frac{1}{13}$.

Por un camino absolutamente idéntico al seguido en el cálculo del átomo anterior, llegamos ahora á los siguientes valores:

$$DO'B = 66^\circ 31' 58'' \quad [55]$$

$$BO'F' = 51^\circ 45' 3''.1 \quad [56]$$

$$DO'F' = DO'B + BO'F' = 118^\circ 17' 1''.1 \quad [57]$$

$$AO'D = 180 - DO'B = 113^\circ 28' 2'' \quad [58]$$

$$AO'F' = 180^\circ - BO'F' = 128^\circ 14' 56''.9 \quad [59]$$

Desviaciones:

La línea $O'A$ no ha sufrido ninguna, como en el caso anterior.

Línea $O'D$:

$$\left. \begin{aligned} AO'D - [\alpha'] &= 3^\circ 59' 45''.6 \\ \frac{[48]}{2} - \frac{DO'F'}{2} &= 3^\circ 29' 25''.4 \end{aligned} \right\} \text{Valor medio} = 3^\circ 44' 35''.5$$

Línea $O'F'$:

$$\left. \begin{aligned} AO'F' - [48] &= 2^\circ 59' 5''.1 \\ \frac{[48]}{2} - \frac{DO'F'}{2} &= 3^\circ 29' 25''.4 \end{aligned} \right\} \text{Valor medio} = 3^\circ 14' 15''.2$$

Sumados ambos valores, nos resulta para *tensión* de las líneas de fuerza del átomo (3) del *dimetilfurfurano* un valor de

$$6^{\circ} 58' 50'',7. \quad [60]$$

Sumando ahora este valor con el análogo obtenido por el átomo (4) V. [54], resultará $47^{\circ} 47' 41''$; y como este número corresponde á la mitad de la molécula, al admitir, como anteriormente hicimos, que el átomo de O no produce ninguna nueva flexión en las líneas de fuerza, tendremos que la desviación total de estas líneas en la molécula completa del *dimetilfurfurano 1-4*, se eleva á

$$95^{\circ} 35' 22''. \quad [55]$$

* * *

Comparando ahora el valor [55] con el [47], veremos que, mientras en la molécula del *dimetilfurfurano-1-4* hay una *tensión* de sus líneas en fuerza correspondiente á una desviación total de $95^{\circ} 35' 22''$, en la molécula del *oxi-exano-2-5*, hay una *tensión* correspondiente á un desvío total de $131^{\circ} 28' 59'',4$; y la diferencia es tal, que no puede ser atribuída á errores de cálculo.

Ahora bien, es fundamental en esta teoría que la *mayor estabilidad* corresponde á la *mínima tensión*; luego es *forzoso* admitir que el *dimetilfurfurano-1-4* es *más estable* que el *oxi-exano-2-5*, conclusión que está de *riguroso acuerdo* con los hechos.

Por lo tanto, la estabilidad relativa de los cuerpos estudiados, lejos de ser inexplicable por la teoría Estereoquímica, ó de estar en contradicción con ella, resulta *racional* y *lógicamente* explicada por la misma; y con esta interpretación, que creo haber sido el primero en conseguir, queda probado lo que pretendía demostrar.
