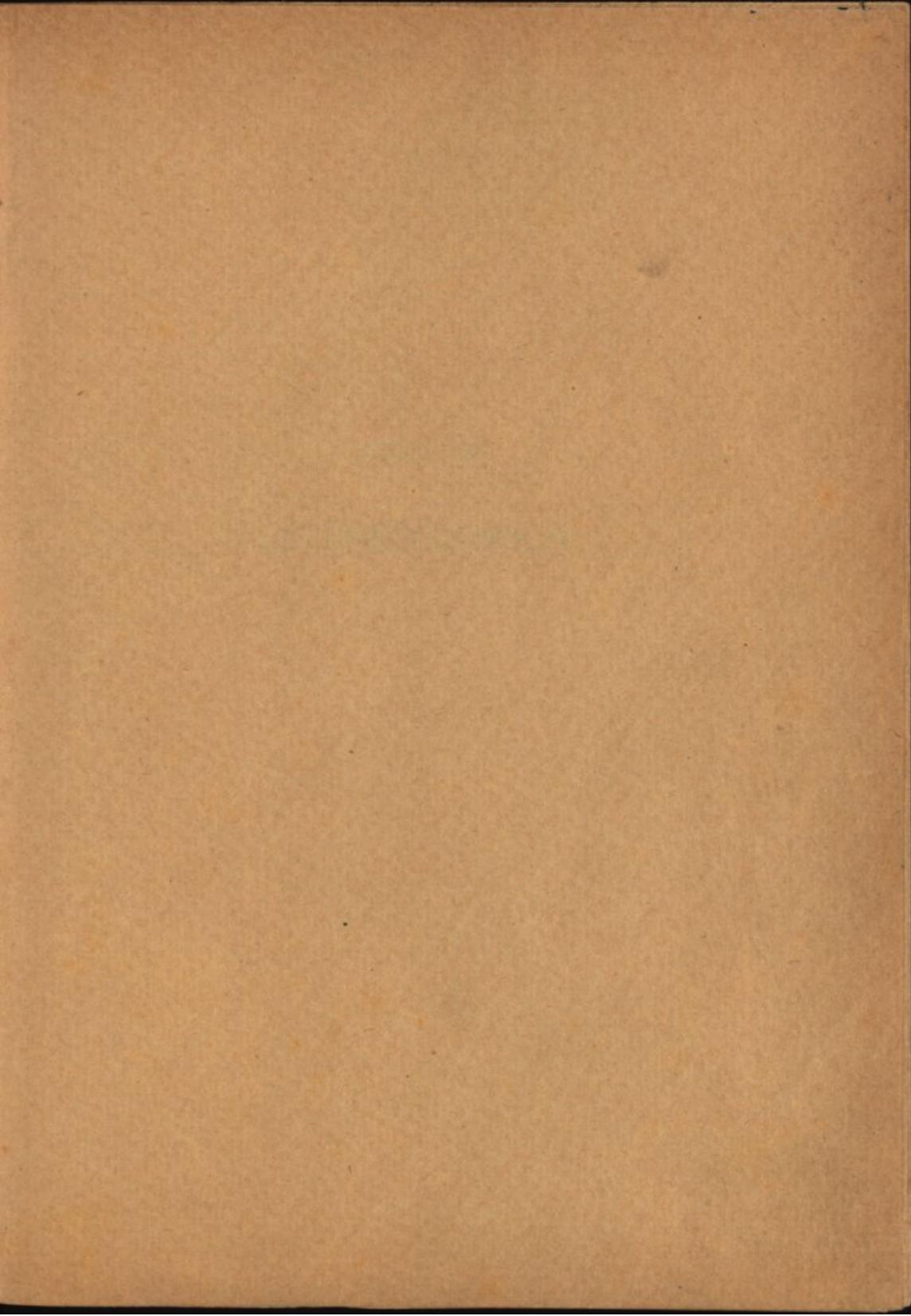
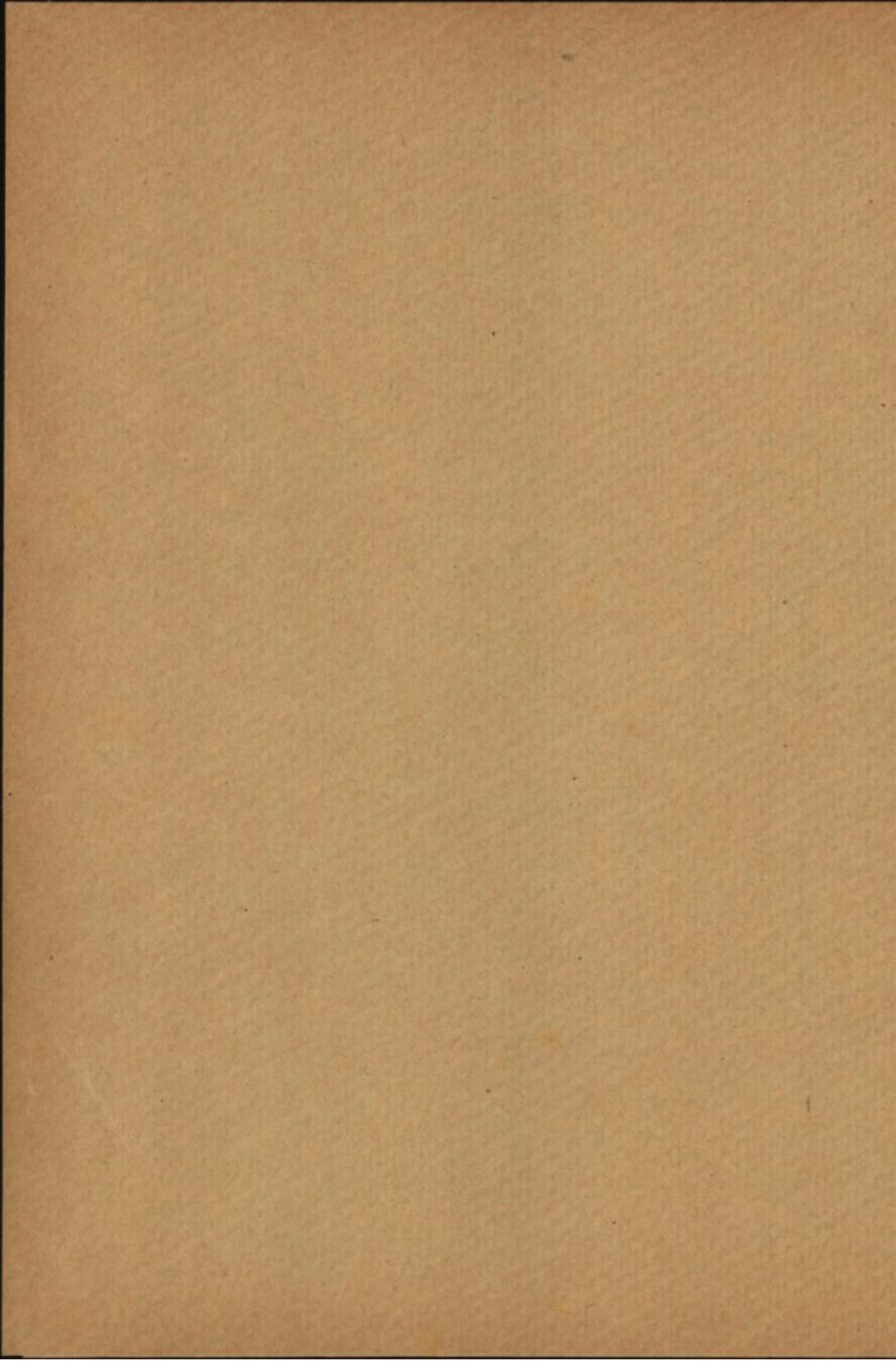




10/4





8.00

LIÇÕES DE
ESTEREOQUÍMICA

LICÕES DE

ESTRÉFOLMICA

Primeira edição (5 folhetos, xiv + 68 páginas e 48 figuras lithographadas), março, abril 1900.

Segunda edição (1 vol. de xvi + 136 páginas e 50 figuras intercaladas no texto), março, abril 1901.

A-09-419

LIÇÕES DE
ESTEREOCHIMICA

PROFESSADAS NA
CADEIRA DE CHIMICA ORGANICA DA UNIVERSIDADE

POR

ALVARO JOSÉ DA SILVA BASTO

PROFESSOR NA FACULDADE DE PHILOSOFIA NATURAL

E REDIGIDAS COM A REVISÃO DO PROFESSOR

POR

ALVARO DE MATTOS

ALUMNO DE MATHEMATICA E PHILOSOFIA NATURAL



—
SEGUNDA EDIÇÃO
—

COIMBRA
DEPOSITARIO — FRANÇA AMADO
1901

THE HISTORY OF THE

REIGN OF

CHARLES THE FIRST

BY

JOHN BURNET

OF

SCOTLAND

IN

SEVEN VOLUMES

THE SECOND

VOLUME

AND

THE SECOND PART

As lições que hoje veem a luz da publicidade tem sido ensinadas na cadeira de chimica organica, de cuja regencia me acho provisoriamente encarregado, e foram colligidas pelo meu distincto discipulo o sr. Alvaro de Mattos, com um cuidado digno de elogio.

É um trabalho muito estimavel não só por ser um documento do ensino universitario, mas ainda pelo serviço que póde prestar aos alumnos que, como a experiencia o tem mostrado, não dispensam um livro para ponto de apoio das explicações do professor.

E o presente livro, não duvido affirmá-lo, se é recommendavel pela escolha das materias, reduzidas quasi ao essencial em estereochimica, distingue-se sobretudo pelo rigor e simplicidade da

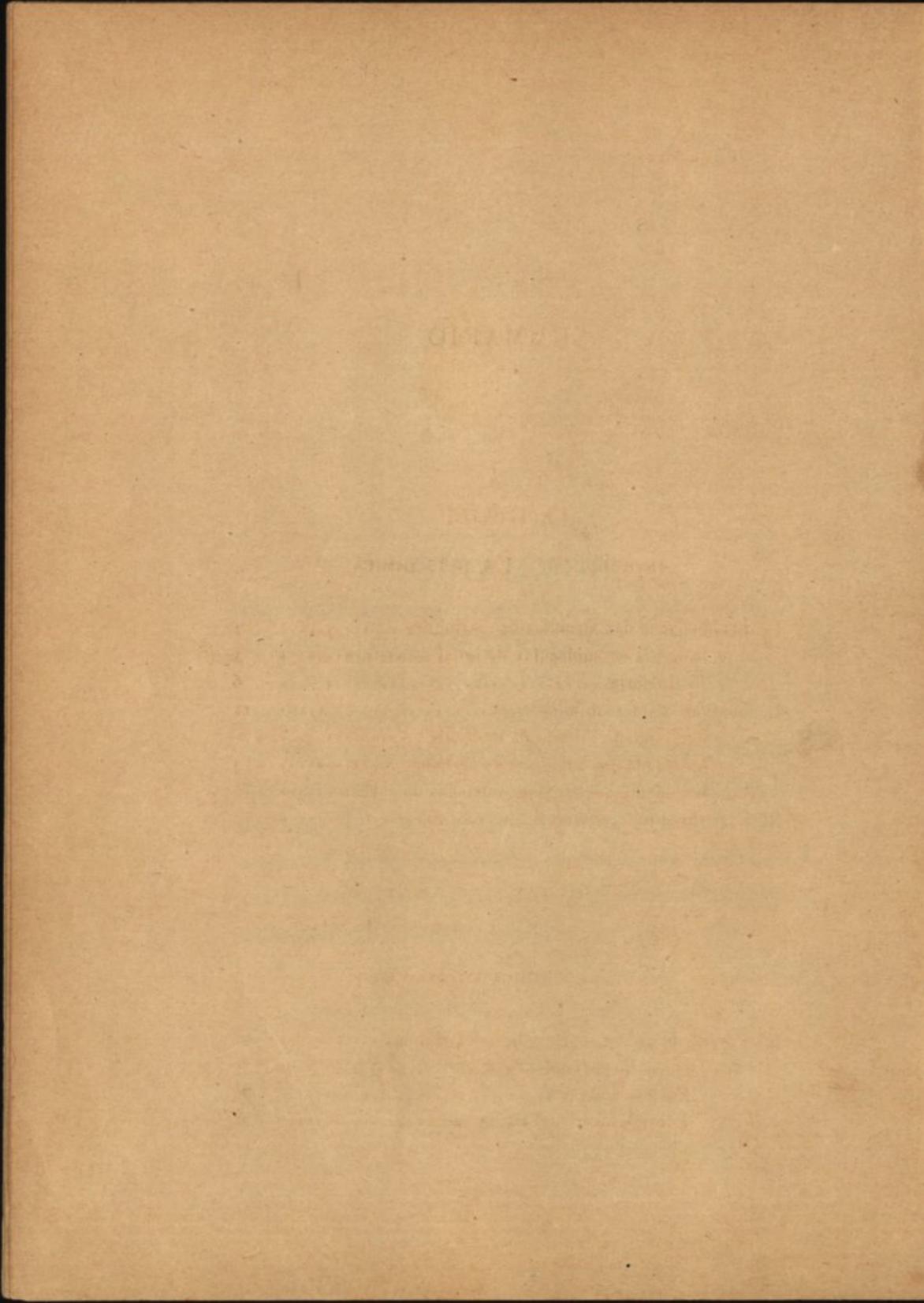
exposição que está longe de ser calcada sobre a dos livros congeneres estrangeiros.

Alem disso, embora especialmente adequadas ao ensino nas escolas superiores, estas lições podem ser uteis aos professores de instrucção secundaria que queiram dilatar o ambito das suas leituras. E até não lhes será difficil explicar nos seus cursos, por meio de modelos, a noção de isomeros com as mesmas ligações atómicas, mas differentes pela configuração da molecula.

Coimbra, abril de 1901.

ALVARO BASTO.

SUMMARIO



SUMMARIO

CAPITULO I

INTRODUÇÃO À ESTEREOCHIMICA

I	Insufficiencia das fórmulas de estructura	1
	1. Isomeria em moleculas de igual estructura.....	3
	2. Tautomeria.....	6
II	Bases da Estereochímica	12
	1. Estabilidade interna da molecula	»
	2. Igualdade das valencias do carbono	13
	3. Igualdade dos pares de valencias do carbono	16
III	Hypothese fundamental da estereochímica	17

CAPITULO II

ESTEREOCHIMICA DO CARBONO

I	Corpos de cadeia aberta e ligações simples	21
	1. Theoria do carbono asymetrico	»
	Fórmias activas	24
	Fórmias inactivas, Racemicos	28

2. Applicaçào aos phenómenos de isomeria.....	34
Eschema da ligaçào simples dos carbonos.....	34
Previsào de isomerias.....	38
Configuraçào dos estereoisómeros de carbonos asymetricos.....	44
3. Applicaçào ás reacções internas da molecula. Tensào molecular.....	48
II Corpos de cadeia aberta e ligações multiplas.....	54
1. Ligaçào dupla. (Compostos ethylenicos).....	»
Eschema da ligaçào dupla. Previsào de isomerias.....	»
Configuraçào dos isómeros ethylenicos.....	57
Applicaçào ao estudo de algumas propriedades da ligaçào dupla.....	60
2. Ligaçào tripla. (Compostos acetylenicos).....	62
Eschema da ligaçào tripla.....	»
Propriedades da ligaçào tripla.....	63
III Corpos de cadeia fechada.....	65
1. Ligações simples.....	»
2. Ligações simples e duplas.....	69

CAPITULO III

CONSTITUIÇÀO DA BENZINA

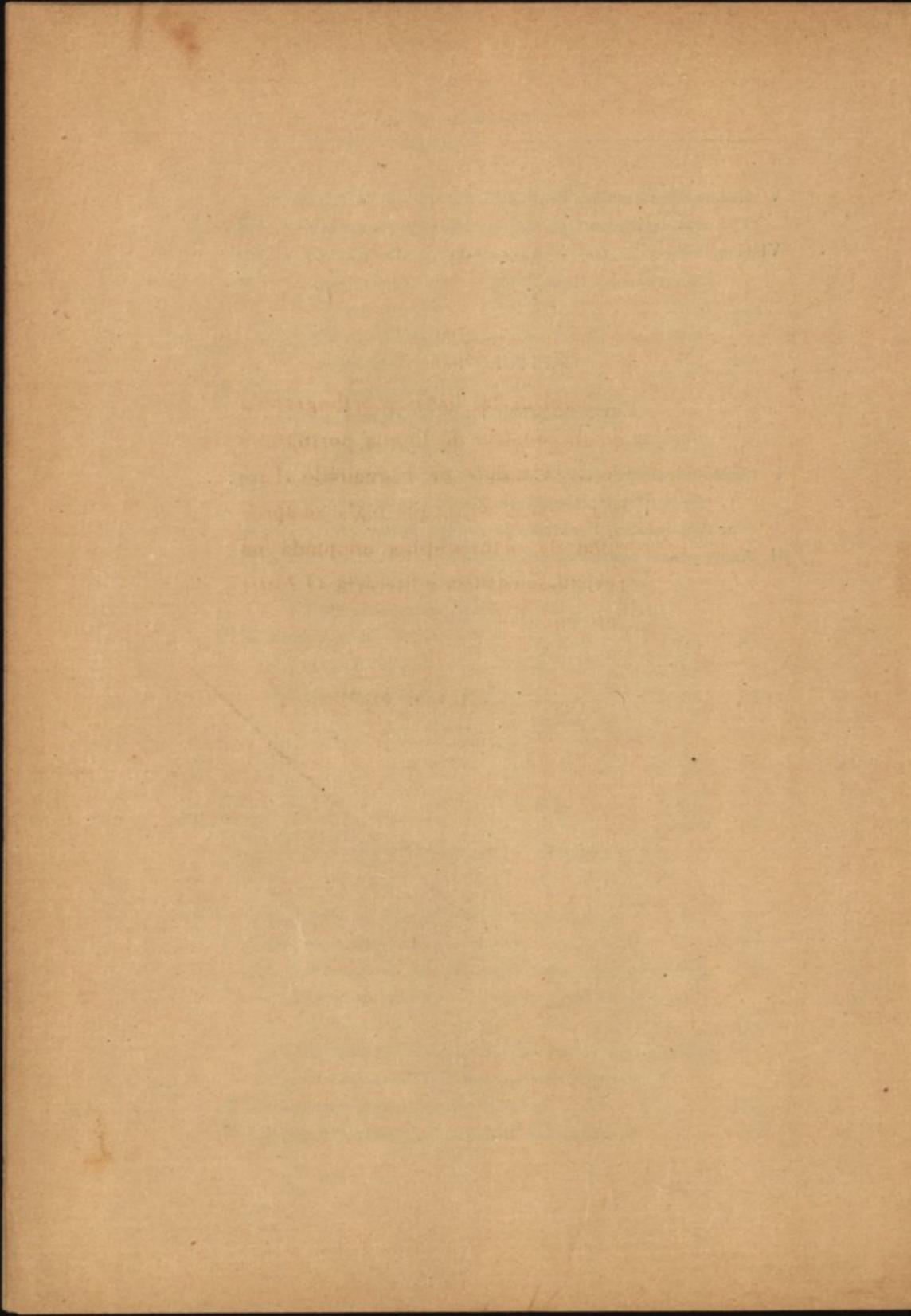
I O problema da constituiçào da benzina.....	71
II Dados experimentaes.....	72
1. A benzina dá um unico derivado monosubstituido.....	73
2. A benzina dá tres, e só tres, derivados disubsti- tuídos.....	77
3. Os productos de substituiçào da benzina não sam divisiveis em isómeros opticos inversos.....	79
III Configuraçào molecula da benzina.....	84
IV Ligaçào dos átomos, na molecula da benzina.....	86

V Exame das fórmulas. Productos de addição da benzina e seus derivados	95
VI Conclusão.....	102

CAPITULO IV

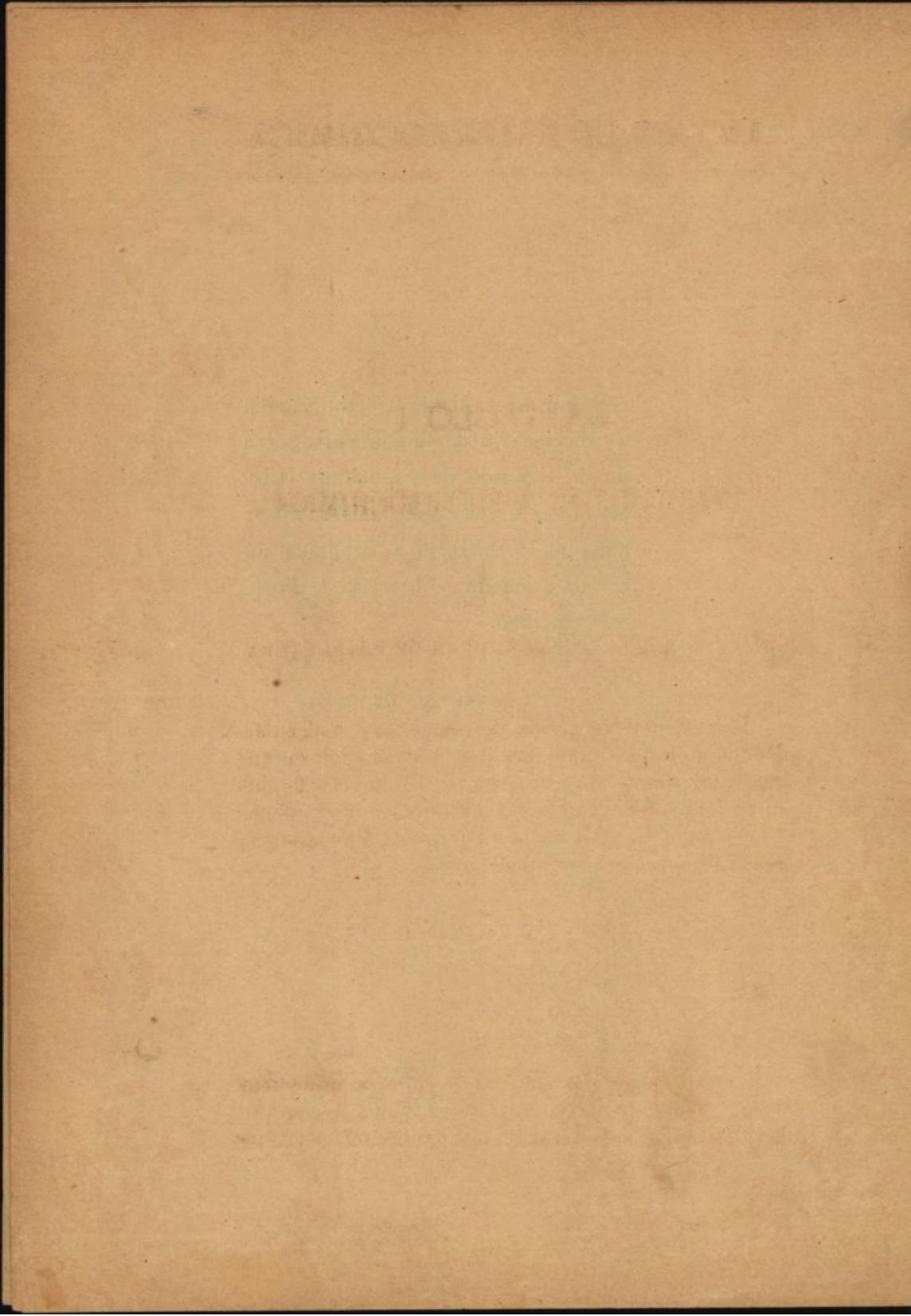
ESTEREOCHIMICA DO AZOTO

I Azoto trivalente.....	105
1. Casos de estereoisomeria. Explicação	»
2. Aplicações. Problema da configuração	108
II Azoto pentavalente	113



Segui nestas lições a orthographia do dictionario da lingua portuguesa do sr. Candido de Figueiredo (Lisbôa, 1899, 2 vol.), que mais se aproxima da orthographia adoptada na revista scientifica e literaria *O Instituto* em 1896.

ALVARO DE MATTOS.



LIÇÕES DE ESTEREOQUÍMICA

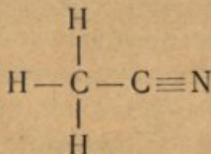
CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO À ESTEREOQUÍMICA

I

INSUFICIÊNCIA DAS FÓRMULAS DE ESTRUTURA

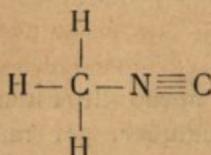
Recordemos a noção de estrutura molecular. Numa molécula qualquer, por mais complexa que seja, um átomo não está, em geral, em relação química imediata com todos os outros, mas apenas com alguns ou até com um só. Assim a experiência mostra que no etanitrilo



o átomo de azoto está em relação química imediata apenas com um dos átomos de carbono. A essa relação química, cuja natureza nós ignoramos por com-

pleto, embora corresponda a determinados factos que permitem pô-la em evidencia, dá-se o nome de *valencia*. Ora estabelecer a *estructura* é determinar a maneira como os atomos se ligam uns aos outros pelas suas valencias.

Não vá porém julgar-se que os atomos, que não estão directamente ligados pelas suas valencias, não exercem acções uns sobre os outros; ha pelo contrario diversos factos a provar a existencia dessas acções, que escapam todavia á theoria da *estructura*. Mas, imperfeita como é, a theoria da *estructura* permite explicar dum modo claro e simples a maior parte das isomerias dos compostos do carbono. Um exemplo nitido e singelo de corpos diferentes pela *estructura* é o do ethananitrilo, ha pouco indicado, e da methylcarbamina



dois compostos de propriedades bem diversas.

É costume, por commodidade, desenvolver as fórmulas de *estructura* num plano e dizer que essas fórmulas sam planas, mas podemos deformá-las arbitrariamente sem que desapareça o que nellas ha de essencial. Não devemos pois confundir com a realidade a apparencia de distribuição relativa dos atomos que ellas indicam: a representação por fórmulas de *estructura* é apenas formal; constitue um processo mnemonico para mostrar que sam satisfeitos os postulados da theoria da *valencia* e para auxiliar a comprehensão da maneira de reagir dos compostos.

Isto posto, ha duas ordens de factos em desacordo com a theoria da estructura ou pelo menos que ella é insufficiente para explicar:

1.º Casos ha em que a mesma estructura corresponde a corpos differentes (*Isomeria em moleculas de igual estructura*).

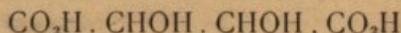
2.º Noutros casos, menos numerosos e importantes, o mesmo corpo parece admittir estruturas differentes (*Tautomeria*).

Vamos examinar estas duas ordens de factos e esboçar a interpretação que se lhes tem dado.

1. ISOMERIA EM MOLECULAS DE IGUAL ESTRUCTURA

Ha muito tempo que se conhecem corpos com a mesma estructura e propriedades diversas.

O exemplo mais antigo que a chimica regista está ligado ao nome de Pasteur (1): é o do acido tartarico



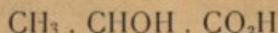
que se conhece sob varias fórmulas isomericas.

A natureza destas fórmulas, neste caso e em muitos outros que successivamente se foram descobrindo,

(1) Os interessantes trabalhos com que Pasteur inaugurou a sua brilhante carreira scientifica encontram-se nos *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris* de 1848 por deante (*O Instituto*, Coimbra, 1896, vol. 43.º, p. 29 e 366, publicou um bello artigo de Sousa Gomes sobre esses primeiros estudos de Pasteur). A sua obra classica, *Recherches sur la dissymétrie mo-*

ficou por muito tempo occulta sob a denominação de *isomeria physica* (1), attribuindo-se as diferenças dos isómeros a diferentes complexos de moléculas iguaes. Hoje sabe-se dum modo positivo, em virtude das modernas determinações de pesos moleculares, que tal explicação é falsa; embora as propriedades sejam diversas o peso molecular é o mesmo.

Embora tivesse precusores (2) como Kekulé (1861) Butlerow (1863), Paterno (1869), foi J. Wislicenus (3) (1869 a 1873), depois da descoberta dum isómero do ácido lactico



inexplicavel pela diferença de estructura, quem affirmou dum modo nitido a insufficiencia das fórmulas planas: os factos obrigam a explicar a diferença das moléculas com a mesma estructura, por uma diferente *distribuição dos átomos no espaço*, ou por outras palavras por uma diferente *configuração da molécula*.

A nota de Wislicenus, chimico de nomeada, teve

leculaire des produits organiques naturels, Paris, 1861, reproduz as duas lições magistraes proferidas ante a Sociedade chimica de Paris em 20 de janeiro e 3 de fevereiro de 1860. Como a edição está esgotada póde consultar-se a traducção allemã: *Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften*, n.º 28 (1891).

(1) Designação introduzida por L. Carius *Liebig's Annalen der Chemie* (126) p. 216 (1863).

(2) Sobre a historia da estereoquímica, póde lêr-se o tratado de Bischoff und Walden, *Handbuch der Stereochemie* Frankfurt a. M. 1894.

(3) Johannes Wislicenus, memorias mais importantes: *Liebig's Annalen der Chemie* (166) p. 3 (1873), (167) p. 343 (1873).

a grande importancia de ter chamado a atenção para o problema. Mas como fazer ideia da posição relativa dos átomos nas moléculas dos compostos do carbono, isto é, da constituição da molécula no sentido exacto da palavra? A solução da questão chegaram, quasi ao mesmo tempo e independentemente um do outro, van't Hoff(1) e Le Bel(2) (1874), apresentando a hypothese fundamental da *estereoquímica* ou *química no espaço*.

Berthelot(3) ensaiou explicar as isomerias não comprehendidas na theoria da estructura por differenças nos movimentos atomicos, fazendo intervir na representação completa dos compostos chimicos a noção dos movimentos rotatorios e vibratorios de que estão animados cada átomo em particular e cada grupamento atomico na molécula. Essa tentativa não teve exito, principalmente pela falta dum modo preciso de formulação. Ha a tal respeito uma engenhosa observação de van't Hoff. Como nota este celebre professor da Universidade de Berlim, qualquer explicação apoiada na consideração dos movimentos atomi-

(1) Chimico de origem hollandesa, cujas idéias foram pela primeira vez expostas numa brochura hollandesa (Setembro, 1874). Edições recentes: — «*Stereochimie*, nouvelle édition de *Dix années dans l'histoire d'une théorie* par J. H. van't Hoff rédigée par W. Meyerhoffer». Paris, 1892 — *Die Lagerung der Atome im Raume* von J. H. van't Hoff zweite Auflage. Braunschweig, 1894. — *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie* von J. H. van't Hoff zweites Heft. Braunschweig, 1899 (Traduções em francês e inglês).

(2) *Bulletin de la Société chimique*, (Novembro, 1874). Os trabalhos deste chimico francês foram compilados em 1891 pela casa editora Gauthier Villars.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, (1875) XXIII, p. 338.

cos exige que o phenomeno a explicar desapareça no zero absoluto, pois que a essa temperatura, segundo se crê, cessam por completo os movimentos atomicos e moleculares. Portanto se a isomeria fosse devida a diferenças de movimentos atomicos, deveria haver deminuição progressiva das diferenças observadas entre os isomeros com o abaixamento de temperatura, o que a experiencia não confirma.

2. TAUTOMERIA

Succede ás vezes que um corpo, aparentemente determinado, funciona ora com uma estructura ora com outra, segundo as reacções que se consideram. Como tambem ás vezes um corpo de estructura determinada, e parecendo unico, apresenta uma configuração ou outra conforme as circumstancias.

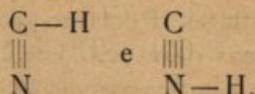
Por outras palavras, contra a actual theoria da constituição molecular, parece haver corpos sem estructura e configuração determinadas.

Mais tarde, e sobretudo a proposito dos estereoisomeros do azoto, examinaremos varios casos de tautomeria de configuração. Agora esboçaremos a tautomeria de estructura, cuja interpretação de resto é commum a todos os phenomenos do mesmo genero.

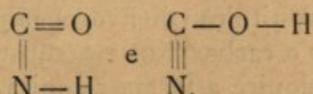
Não faltam exemplos de tautomeros de estructura.

Assim podemos com igual fundamento attribuir ao acido cyanhydrico duas fórmulas de estructura diferentes. Embora a maior parte das reacções aproximem esse corpo dos nitrilos ha algumas que o tornam comparavel ás carbylaminas, poisque, por exemplo, os derivados metallicos desse acido (cyane-

tos) dam logar uns a nitrilos e outros a carbylaminas. Sômos assim conduzidos ás duas fórmulas tautomeras:

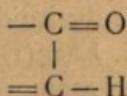


O acido cyanico apresenta-nos outro exemplo de tautomeria; preveem-se as seguintes constituições

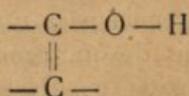


Conhecem-se derivados (isocyanatos e cyanatos) destes dois isomeros, embora se conheça um unico acido cyanico a que podemos attribuir uma ou outra estrutura.

Mas os casos melhor estudados referem-se a corpos que numas reacções parecem ter na sua estrutura o grupo

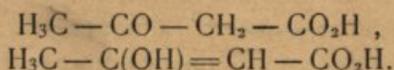


e noutras apresentam a constituição tautomera



apezar de se conhecerem sob uma unica modificação. Á primeira estrutura dá-se o nome de forma *cetonica*, por causa do radical CO e á outra o de forma *enolica* das terminações *ena* e *ol*.

Assim o acido acetylacetico apresenta as duas constituições tautomeras



Neste caso como nos outros, em regra, só depois de substituir o atomo de hydrogenio por um radical é que desaparece a dualidade de estrutura. Por exemplo, neste último caso, o acido reveste a fôrma enolica, pela substituição do hydrogenio por um grupo negativo, como o carboxylo; se a substituição se fizer por alchylos adquire a fôrma cetonica.

As duas fôrmas vizinhas podem distinguir-se quimicamente pela acção de certos reagentes como o chloreto ferrico, ou ainda por processos physicos baseados nas relações existentes entre a constituição e varias constantes physicas.

Ao interpretar os phenomenos de tautomeria, vê-se que a difficuldade, em regra, está em fixar a posição dum atomo de hydrogenio, e que desaparece logo que este seja substituído. Foi provavelmente este facto que levou C. Laar (1) a admittir nas substancias tautomeras um atomo de hydrogenio muito movel oscillando entre duas posições de equilibrio. Em presença dum tautomero, um reagente pôde actuar exclusivamente sobre uma das fôrmas, ou sobre ambas, mas com preferencia para uma dellas.

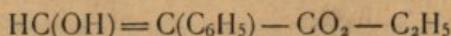
Laar não fez mais do que renovar uma ideia anteriormente introduzida por Kekulé para explicar,

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XVIII, (1885), p. 648; XIX (1886), p. 730.

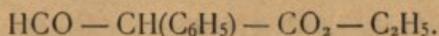
nos derivados disubstituidos da benzina, a falta dum certo isomero de estructura previsto pela theoria. Mas a explicação não teve exito.

Admitte-se hoje que, geralmente, um corpo tautomero é uma mistura de dois isomeros em equilibrio chimico, isto é, que estam em via continua de transformação reciproca. Esboçada pela primeira vez por Butlerow (1), esta explicação apoia-se actualmante num conjuncto importante de investigações experimentaes de Knorr, W. Wislicenus, Claisen e outros chimicos notaveis.

Um primeiro facto interessante é o ter-se conseguido obter para certos corpos, embora muito raros, duas fórmulas isomericas vizinhas semelhantes ás que parecem existir reunidas em muitos tautomeros. Tal é o caso do ester formylphenylacetico, semelhante ao ester acetylacetico e de que se conhecem dois isomeros com a estructura



e

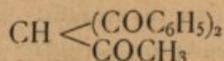


Mas os factos mais concludentes sam os que dizem respeito á possibilidade de transformação reciproca de certos isomeros de maneira a formarem misturas em equilibrio chimico sob determinadas condições. É o que Knorr e outros prováram com rigor.

A elevação de temperatura é um dos processos mais frequentes para obter uma mistura no estado de equilibrio chimico por meio de transformação par-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, 1876 (189) p. 77.

cial dum dos isómeros. Por exemplo a acetyldibenzoylmethana



existe isolada abaixo de 80°, conhecendo-se igualmente a sua forma enólica nas mesmas condições de temperatura; porém acima de 110° qualquer dos isómeros se converte numa mistura tautómera das duas formas, predominando a forma enólica.

Taes misturas, obtidas artificialmente, apresentam os caracteres das combinações tautómeras.

Crê-se pois que os tautómeros propriamente ditos são misturas dessa natureza, mas em que a transformação se exerce provavelmente já á temperatura ordinária.

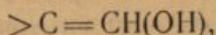
Desta maneira de comprehender a tautomeria resulta que o phenomeno só póde ter lugar nos líquidos ou sólidos em solução; não se conhecem substancias tautómeras no estado gázo, mas suppõe-se que nos gases teria lugar o mesmo que nos tautómeros líquidos ou dissolvidos. No estado sólido uma das duas formas é que corresponde ao equilibrio, e só podem coexistir á temperatura de transformação (1). Nos líquidos ou corpos dissolvidos, o equilibrio desloca-se pouco a pouco com a temperatura, e uma mistura póde existir num largo intervallo de temperatura.

Ha um grupo de factos que se teem approximado,

(1) Embora no estado sólido corresponda uma ou outra forma ao equilibrio, deve exceptuar-se o caso em que as duas formas constituam crystaes mixtos, o que não tem sido observado mas se não deve excluir.

não sem razão, dos phenomenos de tautomeria, e de que vamos dizer uma palavra.

Certos corpos apresentam-se sempre sob uma forma de estructura determinada, apesar de se prever uma segunda forma de estructura isomera muito vizinha, mas que é desconhecida, embora realizavel nos derivados. Suppõe-se neste caso que a segunda forma é instavel e que, quando se prepara, se transforma na primeira. Assim se comprehende a regra de Erlenmeyer: Os alcooes que teem o oxhydroly ligado a um carbono ethylenico,



em geral sam instaveis e transformam-se, no momento de formação, em aldehydes



Todavia conhecem-se esterres daquelles alcooes. Muitos casos desta natureza teem sido considerados, pouco rigorosamente, como typicos de tautomeria.

É bom notar, com Knorr, que o phenomeno a que vimos de referir-nos se pôde considerar como caso limite de tautomeria, o caso em que um dos componentes da mistura tautomera é uma quantidade extremamente pequena.

II

BASES DA ESTEREOQUÍMICA

I. ESTABILIDADE INTERNA DA MOLECULA

Este princípio, a que já nos referimos, afirma que *os átomos duma molécula têm posições médias fixas*. É uma consequência da noção de isomeria e do facto, tantas vezes observado, dum radical complexo ser transportado integralmente duma molécula para outra.

É necessário contudo saber-se que a palavra estabilidade tem aqui um sentido especial. O princípio quer dizer o seguinte: a molécula dum dado corpo, em determinadas condições, é caracterizada por uma determinada ligação dos seus átomos e por uma configuração média determinada.

É certo que a constituição duma molécula pôde ser mais ou menos estável no sentido mecânico da palavra. Pôde a molécula mudar de configuração ou de estrutura sob a acção de causas diversas, tão pequenas ás vezes que se diz que a mudança é espontânea: o que tem levado a duvidar do princípio da estabilidade interna da molécula. Com o andar do nosso estudo comprehender-se-ha melhor o princípio, e ver-se-ha que, apesar de certas dificuldades, o conjunto dos factos tende a confirmá-lo.

2. IGUALDADE DAS VALENCIAS DO CARBONO

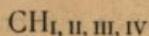
As quatro valências do átomo de carbono são equivalentes: tal é o princípio de que hoje se dá uma exacta demonstração de ordem química. A importância deste princípio está no facto de ficar excluída a hypothese de se explicarem as novas isomerias por diferenças nas valências.

Se as quatro valências do carbono são idênticas, não deve existir senão um derivado monosubstituído da metana. Effectivamente só é conhecido, por exemplo, um chloreto de methylo, apesar de ter sido preparado por muitos processos diversos. Em todo o caso esses factos dispersos não eram concludentes, por isso que restava sempre uma dúvida: não se dará o caso dum dos átomos de hydrogenio ser mais facilmente substituível do que os restantes, ou não haverá apenas um átomo de hydrogenio capaz de ser substituído?

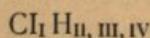
Esta dúvida fica resolvida pela demonstração de L. Henry (1) que, fazendo a substituição successivamente de cada um dos quatro átomos de hydrogenio da metana pelo grupo (NO_2), obteve quatro nitromethanas, cuja identidade verificou experimentalmente.

(1) *Bull. acad. roy. de Belgique* (3) XII, n.º 12 (1886), *Zeitschrift für physikalische Chemie* I, (1887) p. 198 — *Bull. acad. roy. de Belgique* (3) XV, n.º 2 (1888), *Zeitschrift für physikalische Chemie* II (1888) p. 553.

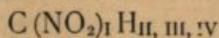
Consideremos a fórmula da methana



donde partimos para obter o iodeto de methylo. A substituição pelo iode dá-se num dos hydrogenios que designaremos por H_{I} ; o iodeto de methylo será pois representado por

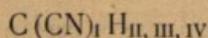


que, pela acção do nitrito de potassio, conduz ao derivado

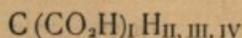


que é a primeira nitromethana.

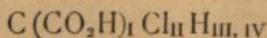
O iodeto, pela acção do cyaneto de potassio, converte-se no nitrilo



que a agua, a temperatura elevada, transforma no acido acetico



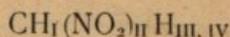
Este acido, pela acção do chloro, soffre a substituição dum hydrogenio qualquer dando acido monochloroacetico



que o nitrito de potassio converte no acido mononitroacetico.

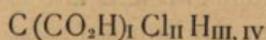
Passando para o sal correspondente de sodio,

misturando com cal sodada e calcinando, o carboxylo é substituído por um átomo de hydrogenio, obtendo-se uma segunda nitromethana

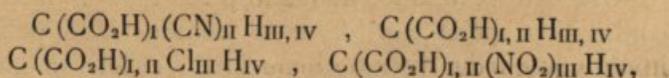


identica á primeira, segundo os trabalhos de Henry.

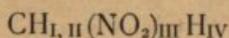
Para obter a terceira, parte-se do acido monochloroacetico



que dá successivamente:

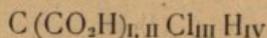


e finalmente a terceira nitromethana

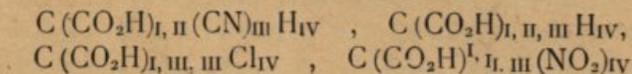


identica ás duas primeiras.

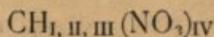
Finalmente de



obtem-se successivamente como ha pouco,



e por fim



que é a quarta nitromethana, identica ás tres primei-

ras. Ficou assim demonstrada a equivalencia dos quatro atomos de hydrogenio.

3. IGUALDADE DOS PARES DE VALENCIAS DO CARBONO

Assim como o principio anterior equivale a admitir que a methana fornece um só derivado monosubstituido, assim tambem o que se trata de estabelecer se reduz ao seguinte: a methana fornece um só derivado disubstituido.

Ora este resultado, abonado por todos os factos conhecidos, pôde considerar-se demonstrado pelas investigações de Henry que mostrou effectivamente a identidade dos seis derivados imaginaveis.

III

HYPOTHESE FUNDAMENTAL DA ESTEREOCHIMICA

Os principios estabelecidos levam naturalmente á seguinte hypòthese, que é a concepção fundamental da estereochimica:

As quatro valencias do carbono estam dirigidas para os vertices dum tetraedro regular, cujo centro é occupado pelo atomo de carbono e cujos vertices sam occupados pelos quatro atomos de hydrogenio ou por quaesquer outros atomos ou radicaes univalentes.

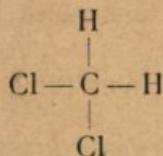
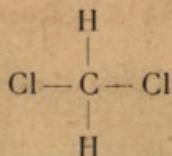
Digamos duma vez para sempre, que ao fallarmos em posição dum atomo queremos dizer a posição do seu centro de gravidade.

Do principio da estabilidade interna resulta que as quatro valencias teem posições médias fixas.

Do facto de serem equivalentes as quatro valencias que irradiam do atomo de carbono, é natural concluir que estam symmetricamente distribuidas no espaço. Ora só existem dois modos possiveis duma tal distribuição, a saber: 1.º as quatro valencias existem num plano, interceptando-se em angulos de 90º; 2.º as quatro valencias estam dirigidas para os vertices dum tetraedro regular.

O terceiro principio permite decidir entre os dois arranjos. Basta notar que o primeiro levaria a dois

derivados dissubstituídos, como mostram as figuras:



o que é inadmissível.

Mas as pessoas que não acharem clara aquella alternativa, podem estabelecer o arranjo tetraédrico do modo seguinte. Da existencia dum só derivado dissubstituído resulta que a extremidade de cada valencia, ou, o que é o mesmo, cada atomo de hydrogenio ha-de distar igualmente dos outros tres: porque se um atomo H_I distasse desigualmente de H_{II} e H_{III} , substituindo primeiro H_I e H_{II} e depois H_I e H_{III} por atomos de chloro, deveriam obter-se derivados dissubstituídos differentes, contra o facto experimental referido. Ora para realizar essa equidistancia, tres atomos ham de ocupar necessariamente os vertices dum triangulo equilatero, devendo o quarto formar com esses tres um tetraedro regular.

A configuração da molecula da methana é pois a dum tetraedro regular.

A marcha seguida para estabelecer este resultado é a que seguiu van't Hoff, apoiando-se nas noções chemicas de isomeria e de valencia.

A marcha seguida por Le Bel é baseada em considerações de mecanica molecular.

Terminada a introdução com estas noções, passamos propriamente ao estudo da estereoquímica do carbono, onde trataremos successivamente das fórmulas estereoquímicas dos differentes compostos do

carbono, pela seguinte ordem:

- 1.º Compostos de cadeia aberta e ligações simples;
- 2.º Compostos de cadeia aberta e ligações múltiplas;
- 3.º Compostos de cadeia fechada.

E em seguida trataremos, embora mais rapidamente, dos isómeros estereochímicos devidos ao átomo de azoto, que já hoje têm muita importância.

As considerações estereochímicas não só prevêem isómeros que escapam à teoria da estrutura (a esses isómeros com a mesma estrutura dá-se o nome de *estereoisómeros*) e cuja existência a observação verifica, mas interpretam ainda muitos factos, que doutro modo parecem ficar sem explicação.

CAPITULO II

ESTEREOCHIMICA DO CARBONO

I

CORPOS DE CADEIA ABERTA E LIGAÇÕES SIMPLES

I. THEORIA DO CARBONO ASYMETRICO

A applicação do eschema tetraedrico da molecula da methana vae permittir-nos introduzir uma noção, que simplificará a previsão de isomerias por meio das fórmulas estereochimicas dos differentes compostos.

A molecula da methana, representada por um tetraedro regular (fig. 1), possui seis planos de syme-

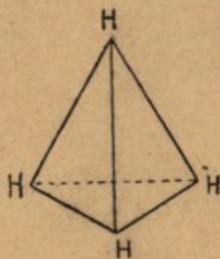


Fig. 1

tria, que passam por cada uma das arestas e pelo meio da aresta opposta.

Substituindo na metana um átomo de hidrogênio por um grupo univalente X, a simetria química da molécula baixa (3 planos de simetria — fig. 2).

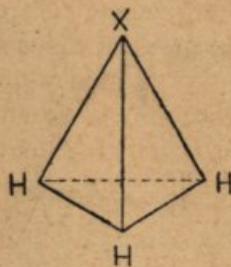


Fig. 2

É provável que também diminua a simetria geométrica, mas, quando não dissermos expressamente o contrário, suporemos o tetraedro regular: este esquema é suficiente para o problema das isomerias. Essa fórmula, qualquer que seja X, não tem isômeros.

Substituindo um segundo hidrogênio pelo radical univalente Y, a simetria química baixa de novo, ficando reduzida a um único plano de simetria que passa pela aresta XY (fig. 3). Ainda neste caso a fór-

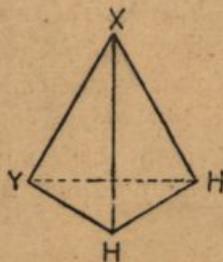


Fig. 3

mula prevê um só derivado, o que está de acordo com a experiência.

Finalmente, substituindo tres hydrogenios pelos radicaes X, Y, Z, desaparecerám os planos e o centro de symetria: teremos o que se chama uma molecula asymetrica ou dissymetrica.

Demonstra-se em geometria que um corpo dissymetrico não é sobreponivel á sua imagem num espeelho plano (exemplo: a mão esquerda e a direita). A demonstração faz-se pela decomposição em tetraedros, porque a propriedade é evidente para este polyedro. É o que resulta com effeito da inspecção da fig. 4.

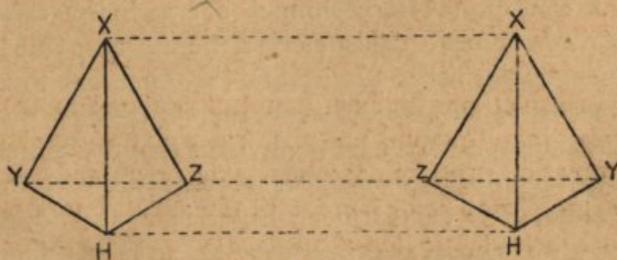


Fig. 4

Vemos pois que a applicação do eschema tetraedrico prevê, no caso do corpo CHXYZ, a existencia de dois isomêros que a theoria da estrutura não podia prevêr, porque a estrutura de ambos é a mesma. Como tal resultado provem da asymetria molecular, e esta deriva da existencia dum carbono ligado a quatro grupos differentes, convem designar esse carbono por um nome especial. Denomina-se *carbono asymetrico*. Tem pois logar o seguinte resultado:

I. Todo o corpo com um carbono asymetrico pôde existir sob duas fórmulas isomericas com a mesma estrutura, mas de configurações differentes.

FÓRMAS ACTIVAS

Em crystallographia, uma fôrma desprovida de planos e centro de symetria e a sua imagem num espelho plano dizem-se *enantiomorphicas* (1) (de *έναντιος*, *vis-à-vis* de, opposto, e *μόρφη*, fôrma). São, na verdade, duas fôrmas não sobreponiveis; a uma chama-se *direita* e à outra *esquerda*. Estas denominações estendem-se aos dois isomeros dissymetricos inversos.

A concepção estereochimica não se limita a prever o phenomeno da isomeria; vae até ao ponto de se pronunciar sobre a sua natureza. Com effeito nos isomeros ordinarios a differença manifesta-se em quasi todas as propriedades tanto physicas (ponto de fusão, ponto de ebullicão, densidade, solubilidade, etc.) como chemicas. Pelo contrario na isomeria a que dá origem o carbono asymetrico deve haver concordancia na maior parte das propriedades, em virtude da identidade das distancias atomicas.

A divergencia deve apparecer somente nas propriedades que podem apresentar uma differença correspondente á que offerece um objecto e a sua imagem num espelho plano. E effectivamente só ha a notar sob o ponto de vista physico, as differenças de poder rotatorio e de fôrma crystallina, e sob o ponto de vista chimico, as differenças de acção dos dois isomeros sobre um mesmo corpo activo (2)✓

(1) Esta designação foi introduzida por Naumann.

(2) Precisamos de recordar diversas noções. Sabe-se da physica que a luz é considerada como um movimento vibratorio das

1.º *Diferença de poder rotatorio.* Como os dois isómeros são dissimétricos devem ser opticamente activos no estado líquido ou gasoso, assim como em dissolução e, como são inversos um do outro, devem ter poderes rotatorios iguaes e de signaes contrarios. Effectivamente a experiencia tem confirmado em absoluto estes resultados.

Como esta é a differença mais sensível que as duas fórmulas isoméricas apresentam, dá-se-lhes muitas vezes o nome de *isómeros ópticos*, ou *antipodas ópticos*, e a este género de isomeria o nome de *isomeria óptica*.

2.º *Diferença de fôrma crystallina.* As fórmulas que os dois isómeros apresentam no estado sólido são em geral dissimétricas, mas enantiomórficas uma da outra. Na verdade um aggregado qualquer de moléculas dissimétricas não pôde formar um todo symétrico.

3.º *Diferença de acção sobre o mesmo corpo activo.* Supponhamos os dois isómeros combinados com um

moléculas do ether. Essas vibrações, que são de extrema frequência, executam-se normalmente á direcção de propagação (raio de luz); podem supôr-se rectilíneas. Num raio de luz natural, por exemplo num raio solar, a direcção da vibração, sempre normal ao raio, está constantemente a mudar de orientação. Ha aparelhos (*polarizadores*) que permitem tornar fixa a direcção de vibração; o raio diz-se então *polarizado*, e o plano normal á direcção da vibração denomina-se *plano de polarização*.

Algumas substancias quando atravessadas por um raio de luz polarizada, fazem gyrar dum certo angulo o plano de polarização; ha aparelhos (*analysadores*) para medir essa rotação; as substancias que possuem esta propriedade (*poder óptico* ou *rotatorio*) dizem-se *ópticamente activas*, e distinguem-se, conforme o sentido do desvio, em *directas* e *esquerdas*, ou ainda em *dextro-*

mesmo corpo activo, representado na fig. 5 em me-

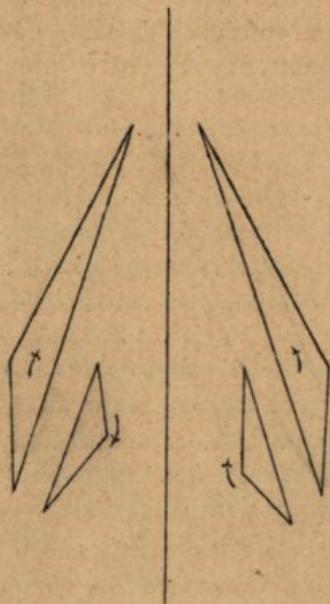


Fig. 5

nores dimensões. Succede que os corpos assim obti-

gyras e levogyras. O desvio do plano de polarização é proporcional: 1.º ao comprimento l da camada atravessada; 2.º á riqueza $p\%$ da solução considerada. Reduzindo o angulo observado α a um comprimento atravessado de 1 decimetro para uma concentração de 1 gr. de substancia activa em 1 cc. de solução, isto é, em $1 \times d$ gr. desta solução, sendo d a densidade da solução, obter-se-ha o *poder rotatorio especifico* da substancia:

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{p l d}$$

Esta grandeza depende ainda da temperatura, da natureza do

dos divergem na maior parte das propriedades, exactamente como os isómeros ordinários. E, realmente, os dois corpos obtidos não são, como o mostra a figura, a imagem um do outro num espelho plano.

Podemos resumir o que acabámos de dizer neste princípio:

II. As duas formas dissimétricas que pôde revestir um corpo com um carbono assimétrico apresentam em geral as mesmas propriedades físicas e químicas; differem comtudo pelo que respeita á acção da luz polarizada, á forma crystallina e á acção química dos corpos activos.

É claro que a existencia do carbono assimétrico se reconhece pela simples inspecção da fórmula de estrutura. São innumeráveis os corpos que apresentam a isomeria óptica. Um caso simples é por exemplo

dissolvente e da cor da luz. Costuma referir-se á luz amarela do sódio e designa-se pelo symbolo $[\alpha]_D$ (risca D de Fraunhofer).

Demonstra-se que todo o meio opticamente activo é dissimétrico, e inversamente. Portanto, dado um corpo activo, a dissimetria ha-de ter uma das seguintes origens: — ou a disposição dos átomos na molecula (*dissymetria molecular*) — ou a disposição das moleculas no corpo (*dissymetria crystallina*).

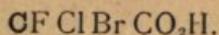
Nos casos de dissimetria molecular a actividade óptica não desaparece com a mudança do estado de aggregação (*fusão, vaporização e dissolução*). Ex.: a camphora ordinaria.

Inversamente os corpos dotados de dissimetria crystallina perdem geralmente a sua actividade logo que deixem o estado solido. O benzyló só é activo no estado crystallino. O sulfato de estrychnina é activo no estado crystallino e amorfo,

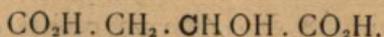
o da fluorchlorobromomethana



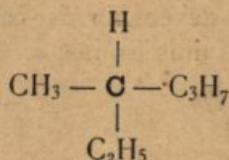
que foi preparada por meio do derivado do acido acetico



Outro exemplo classico é o do acido malico



Nas paraffinas tambem se preveem casos de isomeria estereoquímica. O exemplo mais simples seria o da heptana C_7H_{16} :



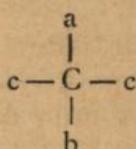
que todavia não foi ainda preparada.

São fundamentaes os principios enunciados, e por tal maneira a experiencia os tem confirmado, que são considerados absolutamente independentes de qualquer consideração estereoquímica.

FÓRMAS INACTIVAS. RACEMICOS

É para notar o seguinte facto: quando nos laboratorios se prepara um corpo com um carbono asymetrico, partindo dum corpo symetrico, por exemplo

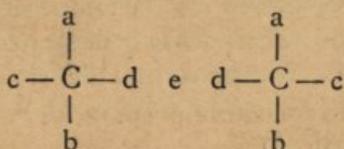
do corpo



obtem-se sempre um corpo inactivo.

Os chimicos van't Hoff e Le Bel mostraram que o apparecimento usual da fórma inactiva é devido á producção simultanea da fórma direita e da fórma esquerda, em quantidades iguaes.

É o que resulta do seguinte raciocinio. Supponhamos que no corpo $Cabc_2$ substituamos c por d . Cada um dos grupos c da molecula, sendo, como é, symetrico do outro, será substituido com igual facilidade, e portanto devem formar-se em quantidades equimoleculares os dois isomeros



Portanto a preparação dum corpo dissymetrico exige a separação das fórmas inversas, o que nem sempre é facil por causa da grande similhança de propriedades dos dois isomeros. A difficuldade augmenta quando esses isomeros, em vez de constituirem uma mistura, se unem molecula a molecula de maneira a formarem uma combinação, como succede geralmente.

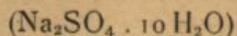
Essas combinações bimoleculares das duas fórmas dissymetricas inversas sam chamadas *racemicos*, do

nome do acido que se obtem pela combinação molecular dos acidos tartaricos direito e esquerdo.

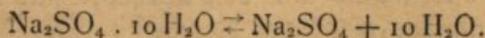
Discutiui-se em tempo se os racemicos seriam verdadeiras combinações. Não resta hoje a menor dúvida de que se trata de combinações moleculares. Assim o acido racemico é menos soluvel que a mistura dos dois acidos tartaricos e fórma-se com desenvolvimento de calor; além de que se tem determinado o seu peso molecular pelos processos physicos.

A proposito notaremos que não ha character algum que distinga os compostos chamados moleculares das combinações atomicas. A pouca estabilidade com que se tem argumentado nada prova, pois que tambem é possível em compostos atomicos. A unica distincção está, se assim podemos dizer, na difficuldade de explicar a estrutura dos compostos moleculares perante a variabilidade da valencia entre limites estreitos, hoje admittida.

Uma noção que importa estabelecer a respeito dos compostos moleculares é a da temperatura de transformação ou de decomposição desses compostos: tal é, por exemplo, a temperatura de 33° para o sal de Glauber. Com effeito da solução aquosa de Na_2SO_4 separa-se o hydrato



ou o sulfato anhydro conforme se opéra abaixo ou acima de 33°; tem-se verificado, de resto, que a essa temperatura, conforme o sentido em que ella varia, se dá a reacção



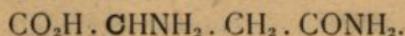
Os corpos inactivos, com um carbono asymetrico,

que se preparam nos laboratorios, podem repartir-se segundo esta noção em tres grupos:

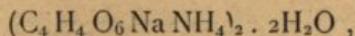
1.º Corpos, e são estes os mais numerosos, que praticamente se apresentam sempre como racémicos. A sua temperatura de transformação está muito longe das temperaturas ordinarias.

Nestes corpos a solubilidade do racemico é menor que a da mistura. Temos um exemplo no acido tartarico racemico.

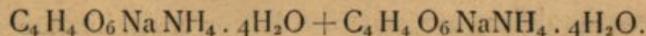
2.º Corpos que nas condições ordinarias se apresentam como misturas e não como racemicos; são muito menos numerosos. A solubilidade do racemico é maior que a da mistura inactiva. Tal é, por exemplo, o caso da asparagina



3.º Corpos que acima duma certa temperatura se comportam como racemicos, e como misturas abaixo dessa temperatura. Conhecem-se tres ou quatro corpos deste genero. Tal é o caso, por exemplo, dos tartaratos duplos de sodio e ammonio. Acima de 28º separa-se da solução o racemato:



e abaixo de 28º separa-se a mistura dos dois tartaratos



Em solução aquosa o acido racemico soffre uma decomposição parcial nos dois acidos tartaricos, decomposição que augmenta com a diluição, o que é revelado pelos methodos physicos para a determinação dos pesos moleculares.

Podemos pois enunciar este princípio:

III. Um corpo com um carbono asymetrico póde em geral existir sob uma terceira fôrma inactiva, a que se dá o nome de *fôrma racemica*.

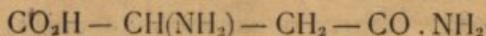
Mas o racemico é um polymero e não um isomero do corpo em questão.

Posto isto, vamos indicar rapidamente os processos de desdobraimento applicaveis aos differentes casos, e que se reduzem a tres, devidos a Pasteur.

1.º *Methodo physico*: separação espontanea por simples crystallização. Este methodo, de grande interesse theorico por permittir a separação sem intervenção da vida, applica-se somente nos poucos casos em que a fôrma inactiva, á temperatura a que se opéra, é uma mistura. Em taes casos a solução deixa formar ao lado uns dos outros crystaes das duas especies, separaveis á simples vista ou com o auxilio da lupa.

O methodo é muito restricto, porque a temperatura de transformação da maior parte dos racemicos é muito distante das temperaturas ordinarias.

Como exemplo, temos a asparagina inactiva



que a qualquer temperatura dá por crystallização as duas variedades dissymetricas.

2.º *Methodo chimico*: separação, por crystallização, dos compostos que os dois isomeros dissymetricos formam com um mesmo corpo activo. Esses compostos, como sabemos, teem propriedades differentes (solubilidade, etc.), o que torna facil a sua separação.

Por exemplo, neutralizando a solução do acido tartarico racemico por uma base organica activa (um *alcaloide* por exemplo), tal como a cinchonina, e provocando a separação, obtem-se primeiro o sal que corresponde ao acido tartarico esquerdo, que se pôde isolar pela eliminação da base.

3.º *Methodo physiologico*: este processo, que é chronologicamente o primeiro, funda-se na facilidade differente com que as duas fórmulas dissymetricas inversas sam atacadas pelos organismos vivos.

Assim o *penicillium glaucum*, cultivado numa solução de racemato de ammonio adicionada dum fragmento de phosphato de ammonio, destroe o tartarato direito e deixa o esquerdo.

Outro exemplo: o agente da fermentação alcoolica, isto é o *saccharomyces cerevesiae*, ataca a glycose inactiva, destruindo a fórmula direita, e deixando a glycose esquerda.

O mesmo effeito é muitas vezes produzido por fermentos soluveis ou *enzymas*, isto é, por certas substancias organicas, segregadas pelas cellulas, e que, em determinadas condições, tem a propriedade de provocar reacções chimicas sem entrarem na composição dos productos definitivos resultantes. Isso não deve admirar-nos: assim Buchner (1) obteve das cellulas, que constituem o fermento alcoolico, uma enzima (*zymase*) que produz essa fermentação.

É provavel que em ultima analyse o methodo tenha por base a differença de propriedades dos compostos obtidos pela combinação dos dois isomeros

(1) Ed. Buchner, Alkoolische Gährung ohne Hefezellen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXX, (1897), p.



inversos com o mesmo corpo activo. A diferença de toxicidade das fórmulas direita e esquerda, observada por Chabrié (1), deve ter a mesma origem.

Passaremos agora a examinar as consequências da teoria do carbono asymétrico (2).

2. APLICAÇÃO AOS PHENOMENOS DE ISOMERIA

X

ESHEMA DA LIGAÇÃO SIMPLES DOS CARBONOS

Começaremos pela fórmula estereoquímica da ethana.

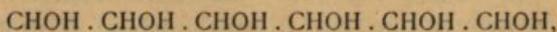
A aplicação da hypothese fundamental á molecula da ethana



leva-nos a admittir, como notou van't Hoff, o eschema

(1) *Bulletin de la Société chimique*, (3) IX, p. 290.

(2) A respeito da noção de carbono asymétrico faremos a seguinte nota. É preferível dizer que ha actividade optica quando as ligações na molecula forem taes que haja dissymetria, o que é mais geral do que a noção dada. Com effeito ha compostos, como a inosite



com isomeros activos sem que a sua fórmula seja caracterizada por um carbono unido a quatro radicaes diferentes; neste caso a actividade está em relação com a desappareição dos elementos de symetria. (Nota de Ph. A. Guye e M. Gautier, *Précis de Stéréochimie* par A. Hantzsch, p. 19.) Mas o melhor é chamar asymétrico ao carbono ligado a quatro grupos diferentes pela sua composição ou pela sua estructura ou ainda pela sua configuração.

da fig. 6 em que os dois tetraedros estam dispostos

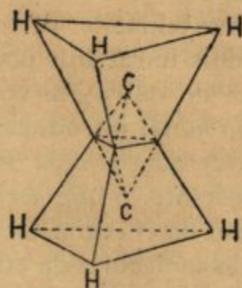


Fig. 6

de modo que o vertice dum occupa o centro do outro; os seis vertices livres sam occupados pelos atomos de hydrogenio.

Por commodidade, e porque em geral não resulta dahi inconveniente algum, modifica-se este esquema imaginando os dois tetraedros afastados até ficarem só com um vertice commum; deste modo as linhas que unem o centro de cada tetraedro ao vertice commum constituem uma recta unica, a que se dá o nome de *eixo* dos dois carbonos (fig. 7).

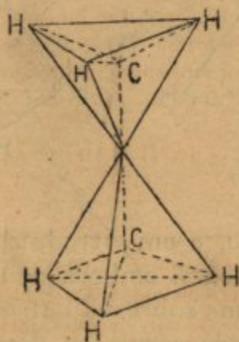


Fig. 7

Resta fixar a posição dos tetraedros, visto que po-

*

demos imaginar-lhes um sem número de posições relativas diferentes em volta do eixo.

Isso todavia não se tem feito; pelo contrário tem-se admittido que os dois tetraedros podem gyrar independentemente um do outro em volta do eixo: é o *princípio da ligação movel* introduzido por Le-Bel.

Não se quer dizer que os dois tetraedros estejam em movimento constante, o que seria contra o principio da conservação da energia. Ora tambem se não deve admittir que as moléculas da ethana (e o mesmo se diz dos seus derivados) não tenham todas a mesma configuração; aliás teriamos a possibilidade dum genero de isomeria que ainda não foi observado, como mostram as fig.^{as} 8 e 9 para o caso do chloreto d'ethylena

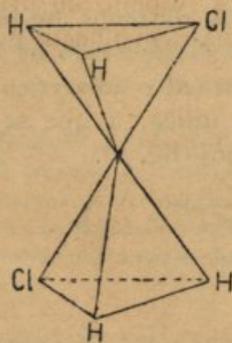
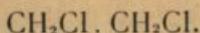


Fig. 8

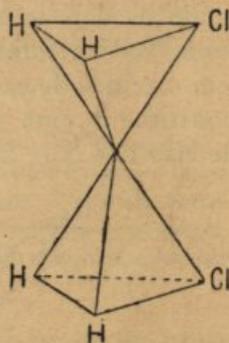


Fig. 9

Por tal motivo, e em virtude das acções que os átomos ou os radicaes, embora não directamente ligados, exercem uns sobre os outros, admite-se geralmente que a cada corpo em determinadas condições exteriores corresponde uma posição determinada de equilibrio estavel entre todas as que se podem

conceber: é a *posição vantajada* ou *favorecida* (J. Wislicenus) (1).

Desta maneira o principio da ligação movel é meramente formal. Serve para exprimir ora o desconhecimento que temos da posição de equilibrio, ora a mudança que póde soffrer essa posição por effeito da substituição de certos radicaes, etc. Porque na verdade a determinação da posição favorecida é em geral uma cousa difficil e quasi sempre incerta; no caso do chloreto d'ethylena admite-se que a posição vantajada é a representada pela fig. 8, a fim de explicar a facil formação de acido chlorhydrico a partir desse composto.

É facil estender a notação indicada aos homologos da ethana ou dos seus derivados.

Assim a fórmula da propana obter-se-ha imaginando um terceiro tetraedro collocado a respeito do segundo como este o estava a respeito do primeiro (fig. 10). É claro que os dois eixos não ficam no pro-

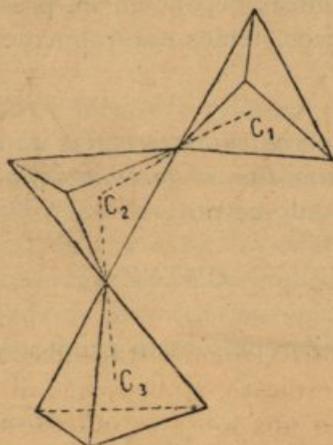


Fig. 10

(1) *Abhandlungen der mathematisch-physischen Klasse der*

longamento um do outro; mas fazem entre si um ângulo de $109^{\circ}28'$, que é o ângulo de duas valências do carbono.

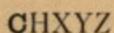
Em geral uma cadeia de átomos do carbono, unidos por ligações simples, será representada por uma cadeia de tetraedros unidos sucessivamente por um vértice. É fácil de ver que os eixos (linhas correspondentes às ligações simples dos carbonos sucessivos) formam uma linha polygonal. Os carbonos intermédios ficam com duas valências livres e os extremos com tres. Satisfazendo essas valências com radicaes univalentes, obter-se-ha o esquema geral dum composto saturado e de cadeia aberta, á parte a escolha da posição avantajada.

PREVISÃO DE ISOMERIAS

Como nos compostos de que tratamos as isomerias estereoquímicas dependem da presença de carbonos asymetricos, temos naturalmente que estudar diversos casos:

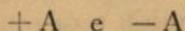
1.º Caso: *corpos cujas fórmulas de estrutura revelam a existencia dum só carbono asymetrico.*

Tal é o caso do corpo



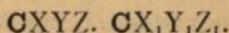
em que X, Y, Z representam grupos symetricos. Já

foi estudado a proposito da theoria geral do carbono asymetrico, reconhecendo-se que podia existir sob duas fórmulas activas



que se convertem uma na outra trocando entre si o lugar de dois radicaes (A representa o valor absoluto do poder optico).

2.º Caso: *corpos de dois carbonos asymetricos*



Se considerarmos somente um dos carbonos asymetricos, vê-se que este corpo pôde existir sob duas fórmulas isomericas. Attendendo depois ao segundo carbono asymetrico, preveem-se duas fórmulas isomericas para cada uma das precedentes. Ao todo quatro isomeros

$$N = 4 = 2^2.$$

Para fazermos ideia das relações entre estes isomeros o melhor é empregar os modelos estereochimicos de fios metallicos ou de cautchu. Para os usos ordinarios, não querendo recorrer ás representações em perspectiva, de que a fig. 11 offerece um exemplo, podem empregar-se representações num plano por um methodo de projecção apropriado.

As fórmulas de projecção de Fischer (1) sam das

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXIV, p. 2684.

mais vulgarizadas. Consideremos a fig. 11 e collo-

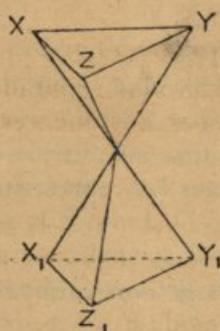


Fig. 11

quemos X, Y e X₁, Y₁ no plano do desenho ao lado dos carbonos: conduzamos os grupos Z, Z₁ ao mesmo plano por meio de rotações convenientes: obter-se-hia o primeiro dos quatro symbols:

1. ^o	2. ^o	3. ^o	4. ^o
Z	Z	Z	Z
X C Y	Y C X	X C Y	Y C X
X ₁ C Y ₁	X ₁ C Y ₁	Y ₁ C X ₁	Y ₁ C X ₁
Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁

O segundo deduz-se do primeiro considerando asymetrico só o carbono superior, e portanto trocando entre si as posições de X e Y. O terceiro e o quarto obtem-se respectivamente do 1.^o e 2.^o, considerando asymetrico o carbono inferior.

Uma outra notação é suggerida pelo seguinte principio de ordem experimental devido a Guye:

O poder optico dum corpo com varios carbonos asymetricos é igual á somma algebrica

dos efeitos opticos de cada carbono asymetrico, como se o resto da molecula fosse inactivo.

Chamando A e B ás rotações opticas devidas aos dois carbonos considerados separadamente, teremos as seguintes expressões dos poderes opticos dos isomeros indicados

$$\begin{array}{ll} 1.^{\circ} & A + B \\ 2.^{\circ} & -A + B \\ 3.^{\circ} & A - B = -(-A + B) \\ 4.^{\circ} & -A - B = -(A + B). \end{array}$$

Tanto as fórmulas de Fischer, como as dos poderes opticos, mostram que os quatro isomeros sam todos activos e alem disso enantiomorphicos dois a dois, a saber: 1 com 4, e 2 com 3.

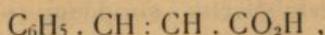
Temos pois que um corpo com dois carbonos asymetricos póde revestir as seguintes fórmulas isomericas:

$$\begin{array}{l} \text{fórmulas activas, e} \\ 4 = 2^2 \\ \frac{2^2}{2} = 2 \end{array}$$

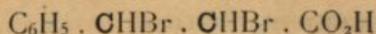
fórmulas inactivas ou racemicas.

Devemos ainda dizer que entre os isomeros, que não sam antipodas opticos, ha differenças da mesma ordem que entre os isomeros ordinarios ou de estrutura.

Como exemplo de corpos com dois carbonos asymetricos, citemos um derivado do acido cinnamico



a saber o acido dibromocinnamico



que existe sob quatro formas obtidas por Liebermann.

3.º Caso: *corpos de n carbonos asymetricos.*

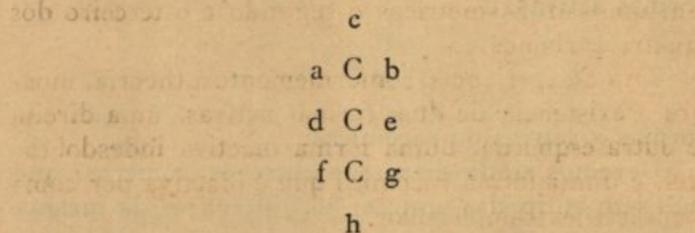
Por um raciocínio paralelo se vê immediatamente que neste caso o número de isómeros activos é de

$$N = 2^n$$

e portanto o número de racêmicos é de

$$N' = \frac{2^n}{2} = 2^{n-1}$$

As notações planas podem applicar-se a qualquer caso. Para escrever as fórmulas de Fischer é necessário primeiro imaginar os eixos dos diferentes carbonos deslocados até ficarem todos em linha recta. Assim a fórmula



representa um corpo com tres carbonos asymetricos.

4.º Caso: *carbonos asymetricos iguaes.*

As regras estabelecidas supõem que os carbonos asymetricos da molecula sam diferentes, pelo menos por um dos quatro grupos ligados a cada carbono. Ora um caso particular interessante é o da identidade dos carbonos asymetricos.

Consideremos, por exemplo, o corpo

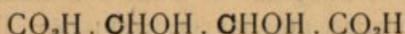


Introduzindo esta hypothese nas fórmulas de projecção, vê-se pelo exame do primeiro isomero que a sua molecula adquiriu um plano de symetria, normal ao eixo dos carbonos. O mesmo se diz do quarto isomero.

Por esse facto os dois isomeros tornam-se inactivos e sobreponiveis, mas esta fórma inactiva é indesdobravel, ao contrário do que succede com as fórmulas racemicas.

Vê-se pois que neste caso o número de isomeros baixa.

O exemplo classico é o do acido tartarico



em que sam asymetricos o segundo e o terceiro dos quatro carbonos.

Ora a experiencia, conformemente á theoria, mostra a existencia de duas fórmulas activas, uma direita e outra esquerda, duma fórma inactiva indesdobravel, e duma fórma racemica que é inactiva por compensação extramolecular.

As mesmas conclusões nos revela a notação dos poderes opticos. Sendo, no caso em questão,

$$A = -B ,$$

teremos:

- | | |
|-------------|----------------|
| 1.º isomero | $A + B = 0$ |
| 2.º » | $-A + B = -2A$ |
| 3.º » | $A - B = +2A$ |
| 4.º » | $-A - B = 0$ |

Segundo trabalhos de Fischer (1), de que nos limitamos a indicar os resultados, a relação segundo a qual baixa o número de isomerias é em geral a seguinte:

$$\begin{aligned} 1.^\circ \text{ caso: } n = 2k & \quad N = 2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1} \\ 2.^\circ \text{ caso: } n = 2k + 1 & \quad N = 2^{n-1} \end{aligned}$$

designando n o número de carbonos asymetricos e N o número de isomeros activos.

Nota-se que a existencia de carbonos asymetricos se traduz pela symetria da fórmula de estrutura, como se observa, por exemplo, na fórmula do acido tartarico.

CONFIGURAÇÃO DOS ESTEREOISOMEROS DE CARBONOS ASYMETRICOS

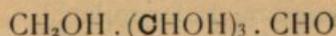
A theoria prevê a configuração dos isomeros possiveis dum corpo. Qual é porém a configuração dum dado isomero? Eis o problema que se trata de resolver.

Actualmente não ha criterio algum que permita decidir entre as configurações de dois antipodas opticos.

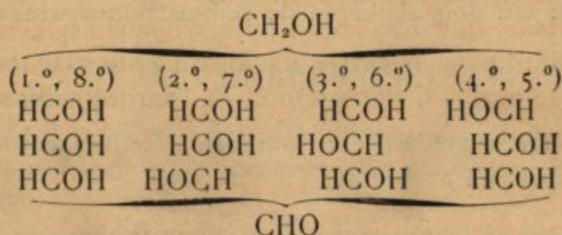
Quando porém se trata de determinar a configuração de isomeros não enantiomorphicos, é possivel resolver o problema estudando as reacções differencias dos isomeros.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXIV, p. 1839; XXVII, p. 3208.

Para dar uma ideia do methodo a empregar, exemplificaremos com as *pentoses* (grupo de açúcares a que tam notavelmente anda ligado o nome de Fischer):



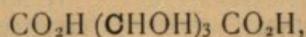
Consideremos os quatro typos de pares de antipodas opticos:



Estes quatro typos sam effectivamente representados pela *arabinose*, *ribose*, *xylose* e *lyxose*, sendo cada um destes corpos conhecido apenas sob uma das fôrmas possiveis, á excepção da arabinose de que teem sido estudadas as fôrmas direita e esquerda.

Vamos vêr como as propriedades por exemplo da arabinose permittem determinar a qual destas configurações ella corresponde.

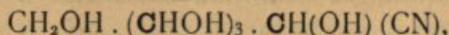
Em primeiro logar sabe-se que a arabinose dá por oxydção um acido glutarico activo



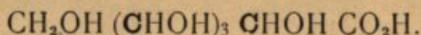
o que exclue já os typos (1.º, 8.º) e (3.º, 6.º) que levariã a um acido de constituição symetrica e portanto inactivo e indesejavel.

Em segundo logar a arabinose, tratada pelo acido

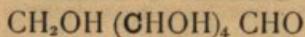
cyanhydrico, dá o nitrilo



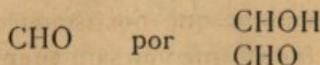
que, pela acção da agua a temperatura conveniente, produz dois isómeros da fórmula



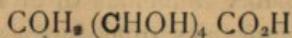
Estes isómeros sob acção dum reductor convertem-se em dois açúcares de seis carbonos, duas hexoses:



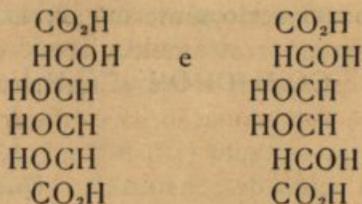
que são a glicose e a mannose. Reduz-se tudo a substituir na arabinose



Ora a glicose e a mannose dão por oxidação dois ácidos activos (saccharico e mannosaccharico) correspondentes à fórmula

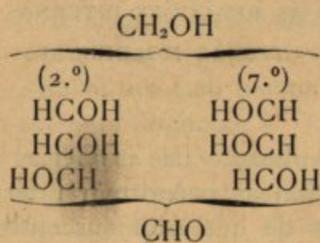


Este resultado exclue a configuração do tipo (4.º, 5.º) que levaria aos dois ácidos



um apenas dos quaes é activo.

Por exclusão de partes conclue-se que a configuração da arabinose é uma das seguintes:



que realmente se prestam a explicar a produção de dois ácidos activos.

Não é possível, como já dissemos, indicar qual destas configurações pertence á forma direita ou esquerda.

É necessário notar que nos isómeros com vários carbonos assimétricos, que não são enantiomórficos, se dá muitas vezes *transposição molecular*, de maneira a converterem-se na forma mais estável.

Além disso os corpos activos podem, sob a acção do calor e ainda em outras circumstancias, perder o seu poder rotatório e converter-se na forma inactiva, que resulta da união das duas formas activas inversas. É o phenomeno da *racemização* que algumas vezes póde ter logar espontaneamente. O ácido tartárico direito, a 160°, transforma-se em ácido racémico e em ácido inactivo indissociável.

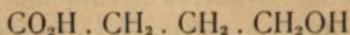
Os phenomenos intramoleculares, exactamente como nas investigações sobre a estrutura, falseam muitas vezes a determinação da configuração.

3. APLICAÇÃO ÀS REACÇÕES INTERNAS DA MOLECULA TENSÃO MOLECULAR

Além da explicação das isomerias, as considerações estereochímicas permitem interpretar muitas transformações de que são susceptíveis os corpos formados por uma cadeia de átomos de carbono, transformações verdadeiramente incompreensíveis à face da teoria da estrutura.

Vamos citar alguns exemplos.

1.º Sabe-se que as reacções internas duma molecula são mais fáceis entre grupos que sob o ponto de vista da teoria da estrutura parecem distantes, do que entre grupos próximos. É assim que, nos ácidos oxybutíricos, é justamente quando os grupos CO_2H (carboxilo) e CH_2OH estão aparentemente mais afastados, isto é no caso



que mais facilmente se produz o anhydrido, que nestes casos é designado pelo nome de *lactona*. Esta observação é geral.

As fórmulas de estrutura das paraffinas não dão uma ideia exacta das distancias relativas dos átomos: o primeiro parece mais próximo do segundo que do terceiro, e assim por diante.

Ora não é assim. Na representação por tetraedros, os eixos consecutivos dos carbonos, longe de constituírem uma linha recta, dão lugar, como vimos, a uma linha polygonal.

Segundo o principio da ligação movel uma das configurações possíveis é aquella em que a linha polygonal é plana e convexa. Como esta hypothese explica muito bem diversas propriedades dos respectivos compostos, é de crer que seja essa a sua configuração avantajada ou estavel, ou pelo menos a configuração adquirida sob certas influencias.

Suppondo regulares os tetraedros, as distancias do primeiro aos quatro restantes, medidas de centro a centro (1), estam, como é facil de calcular (fig.^s 12 e 13) na relação dos seguintes numeros:

$$1 : 1,02 : 0,67 : 0,07$$

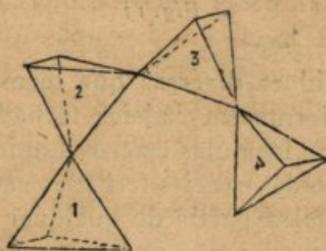


Fig. 12

que dam ideia approximada das distancias relativas dos grupos. Prevê-se assim a dificuldade das reacções entre os grupos proximos 1 e 2 (posição α),

(1) Deve entender-se da seguinte fórma: designando por S o vertice livre interior do primeiro tetraedro e por C₂, C₃, C₄, C₅, os centros dos restantes tetraedros, as distancias indicadas sam SC₂, SC₃, SC₄, SC₅. (Veja-se van't Hoff, *Stéréochimie*, p. 119). A medição pôde ainda fazer-se doutra maneira. Designando por S₁, S₂, S₃, S₄ os successivos vertices communs dos tetraedros, e

difficuldade que diminue com os grupos 1 e 3 (posição β), e se converte em facilidade e espontaneidade com os grupos 1 e 4 (posição γ) ou 1 e 5 (posição δ).

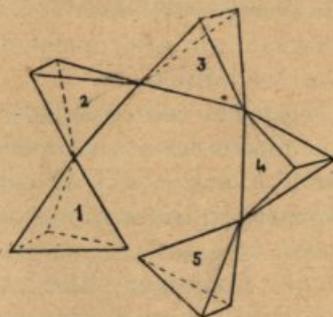


Fig. 13

2.º As aptidões diversas que tem as cadeias lineares para formarem cadeias fechadas é também explicável pelas fórmulas estereochímicas.

A formação das cadeias fechadas não é com efeito igualmente fácil a partir de qualquer cadeia linear. As cadeias fechadas não podem formar-se sem um desvio no ângulo das valências, isto é, dos eixos, ou, continuando a supor a regularidade dos tetraedros, o que é mais cómodo, sem que os eixos sofram uma flexão nos vértices de união dos tetraedros.

Sendo $109^{\circ}28'$ o ângulo dos eixos, teremos para

por S_5 o vértice do quinto tetraedro mais próximo de S , tem-se :

$SS_1 = 1$ ($SS_1 = \text{unidade}$)	0,612
$SS_2 = 1,633$	1 ($SS_2 = \text{unidade}$)
$SS_3 = 1,661$	1,022
$SS_4 = 1,089$	0,667
$SS_5 = 0,111$	0,068

valor da flexão de cada eixo na trimethylena (fig. 14) considerada como triangulo equilatero,

$$\frac{1}{2}(109^{\circ}28' - 60^{\circ}) = 24^{\circ}44',$$

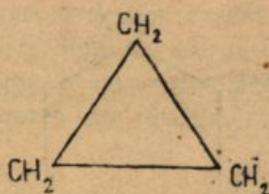


Fig. 14

na tetramethylena (fig. 15)

$$\frac{1}{2}(109^{\circ}28' - 90^{\circ}) = 9^{\circ}44',$$

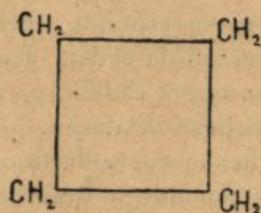


Fig. 15

na pentamethylena (fig. 16)

$$\frac{1}{2}(109^{\circ}28' - 108^{\circ}) = 0^{\circ}44',$$

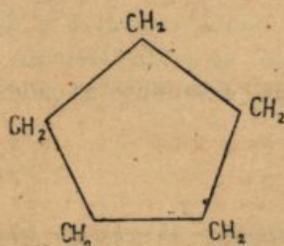


Fig. 16

na hexamethylena (fig. 17)

$$\frac{1}{2}(109^{\circ}28' - 120^{\circ}) = -5^{\circ}16'.$$

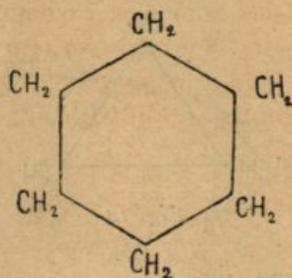


Fig. 17

O menor desvio corresponde à pentamethylena: é uma ligeira contracção da cadeia. Em seguida vem a hexamethylena em que a cadeia, para se fechar, tem de sofrer uma pequena dilatação.

É claro que a flexão que soffrem os eixos de união dos carbonos corresponde a uma certa energia potencial com tendencia a libertar-se.

v. Baeyer⁽¹⁾ deu o nome de *tensão* a esse estado energetico da molecula de cadeia fechada, proveniente da flexão dos eixos de união dos carbonos.

A experiencia confirma estas deducções. A estabilidade augmenta até á pentamethylena onde é maxima. A cadeia menos estavel é a da trimethylena que, por exemplo, se pôde destruir pela acção do acido bromhydrico, enquanto as cadeias da tetrame-

(1) *Theoria das tensões* — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XVIII (1885), p. 2277.

thylena e hexamethylena não sam atacadas ou sam atacadas difficilmente por esse acido.

Póde apresentar-se um argumento contra este modo de vêr: succede com effeito que sam mais frequentes as cadeias com seis carbonos do que com cinco. Todavia esta objecção não tem grande importancia, por isso que a maior parte dos corpos em C_6 teem ligações duplas que modificam a paridade dos compostos.

II

CORPOS DE CADEIA ABERTA E LIGAÇÕES MULTIPLAS

I. LIGAÇÃO DUPLA. (COMPOSTOS ETHYLENICOS)

ESHEMA DA LIGAÇÃO DUPLA. PREVISÃO DE ISOMERIAS

A applicação da hypothese fundamental levou van't Hoff a adoptar para eschema representativo da ligação dupla de dois carbonos uma figura formada de dois tetraedros, tendo communs os vertices correspondentes ás valencias que se entresaturam, isto é, dois tetraedros unidos por uma aresta. Supõe-se além disso os tetraedros collocados de fórma que os planos que passam pela aresta commum e pelos centros de gravidade dos atomos de carbono estam no prolongamento um do outro (*plano axial*).

A saturação dos vertices livres por hydrogenio

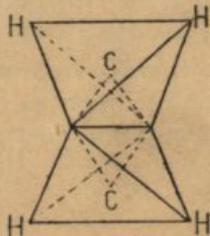


Fig. 18

leva-nos á fórmula estereochimica da ethylena (fig. 18).

Dada a regularidade dos tetraedros, é evidente que os vertices livres estam com os carbonos no mesmo plano perpendicular á aresta commum.

Por outras palavras, a configuração da molecula da ethylena é plana, o que é confirmado pela inactividade optica dos derivados da fórmula



A noção do plano molecular suggere uma representação plana cujo uso é de extrema commodidade.

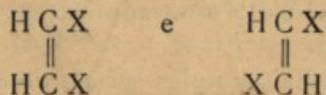
Assim a fórmula da ethylena será



Esta configuração mostra a possibilidade da existencia de ismeros estereochimicos nos derivados ethylenicos.

Com effeito os derivados dissubstituidos, em que a substituição se faz em fuis diferentes, podem obter-se sob duas fórmulas isomericas, da mesma estrutura, mas de configurações não sobreponiveis, conforme a substituição tem logar do mesmo lado da ligação dupla (modificação *cis*) ou de lados oppostos (modificação *trans*).

Designando X um grupo univalente teremos os dois eschemas:



Esta isomeria designa-se sob o nome de isomeria *ethylenica* ou *geometrica*.

Tem pois logar o seguinte resultado:

I. Os derivados ethylenicos, em que cada carbono está unido a dois grupos diferentes entre si, podem existir sob duas fôrmas estereoisomericas.

Quanto á natureza da isomeria ethylenica, resulta da comparação das propriedades dos isomeros que as diferenças sam da mesma ordem que nos isomeros de estructura, o que era de prevêr dada a desigual distancia dos mesmos grupos nas duas moleculas. Além disso, como as configurações sam planas, existe um plano de symetria, que é o proprio plano de figura; portanto devem os isomeros excluir a actividade optica.

Dahi este outro principio:

II. Os isomeros ethylenicos sam opticamente inactivos, e apresentam diferenças da mesma ordem que os isomeros ordinarios ou de estructura.

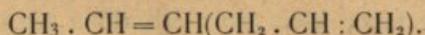
É por isso que durante muito tempo se considerou a isomeria ethylenica como um caso de isomeria de estructura; mas, após estudos mais profundos, reconheceu-se a impossibilidade de tal interpretação e a necessidade de representar esses corpos por formulas de estructura idênticas; foi van't Hoff, primeiro, e, mais tarde, Le Bel que applicaram a estereochimica á questão.

O exemplo mais simples seria o da dimethylethylene symetrica

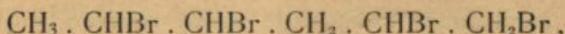


que todavia só é conhecida sob uma das duas fórmulas estereoisoméricas possíveis.

Prepararam-se, por exemplo, as duas modificações da methylallylethylene

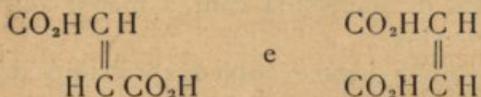


Este corpo, saturado pelo bromo, transforma-se neste outro



que encerra ³quatro carbonos asymetricos. Na verdade é conhecido sob varias fórmulas isoméricas.

O exemplo classico é porém o dos acidos fumarico e maleico, fórmulas isoméricas ha muito conhecidas, a que se attribuem as configurações seguintes:



por motivos de que fallaremos já.

CONFIGURAÇÃO DOS ISOMEROS ETHYLENICOS

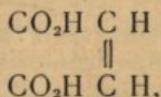
Qual é pois das configurações precedentes, por exemplo, a do acido fumarico? ou duma maneira geral: que configuração corresponde a um dado isomero ethylenico? Eis o problema que se trata de resolver.

Como anteriormente, ainda aqui se recorre ás propriedades differenciaes dos isomeros tomando por base a seguinte hypothese: — Quando dois grupos

actuaem um sobre o outro no interior da molecula, devem occupar posições vizinhas—. Suppõe-se, é claro, como ao estabelecer as fórmulas de estructura, que os grupos que não reagem conservam as suas respectivas posições.

Para se fazer ideia do methodo a seguir, vamos dar um exemplo, procurando resolver o problema no caso particular dos acidos fumarico e maleico.

Em primeiro lugar sabe-se que o acido maleico dá muito facilmente um anhydrido interno pela eliminação duma molecula de agua, reacção a que o acido fumarico se presta difficilmente. Segundo a hypothese enunciada, o acido maleico deve ter a configuração.



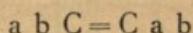
o que está de harmonia com o menor afastamento dos carboxylos.

Em segundo lugar resulta dos trabalhos de Kekulé e Anschütz que o permanganato de potassio, em solução aquosa diluida, actua sobre os acidos fumarico e maleico, produzindo isomeros do acido tartarico; recordemos incidentemente que o emprêgo dum oxydante energico faria romper a ligação dupla que assim é apenas desdobrada, seguindo-se a hydratação. O acido maleico (1) dá origem á forma inactiva indesdobravel e o acido fumarico (2) produz o acido racemico.

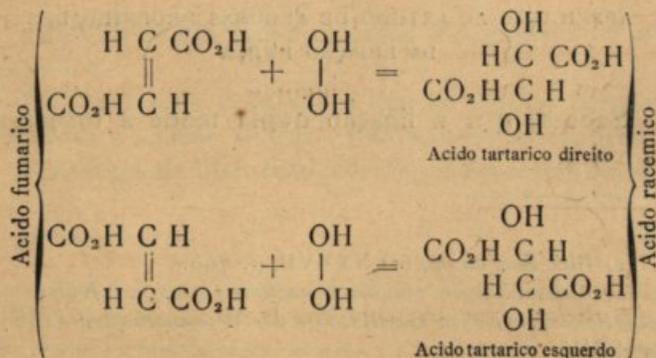
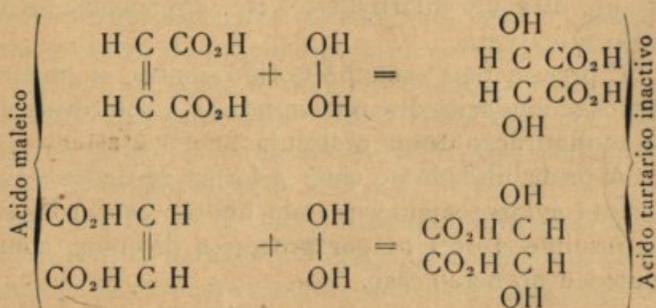
(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XIV, p. 713.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XIII, p. 2150.

Este resultado é geral, isto é, tem lugar todas as vezes que um composto não saturado se transforma por adição em uma combinação saturada de estrutura symetrica e com dois carbonos asymetricos; taes sam os corpos do typo



Como as configurações das diversas fórmulas dos ácidos tartáricos são conhecidas, somos levados à determinação da configuração dos ácidos maléico e fumarico como se vê pelas reacções seguintes:



Vê-se portanto, Le Bel (1), J. Wislicenus (2), que um derivado ethylenico conduz por saturação a uma fôrma inactiva, indesdobravel ou racemica, segundo considerarmos a modificação *cis* ou *trans*.

A solução do problema envolve porém, em geral, uma incerteza proveniente das migrações possíveis, durante as reacções estudadas, dos atomos no interior da molecula. Demais o phenomeno das transposições moleculares dá-se com extrema frequencia nos derivados ethylenicos, por isso que, sendo desigualmente estaveis, offerecem tendencia a transformar-se na fôrma mais estavel.

Assim o acido maleico, á temperatura de 150°, ou mesmo espontaneamente, pela simples presença do bromo, do acido chlorhydrico, etc., transforma-se no acido fumarico.

É preciso pois estar prevenido contra os phenomenos secundarios que podem falsear a determinação da configuração duma molecula.

A probabilidade de obter a fôrma verdadeira augmenta evidentemente quando houver concordancia de resultados obtidos por processos diversos, como succedeu no nosso caso.

APPLICAÇÃO AO ESTUDO DE ALGUMAS PROPRIEDADES
DA LIGAÇÃO DUPLA

Sabe-se que a ligação dupla tende a tornar-se

(1) *Bul. Soc. chim.*, (2) XXXVII, p. 300.

(2) *Abhandlungen der mathematisch-physischen Klasse der königlich sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften* (1887). Band XIV.

simples, a desdobrar-se; é uma propriedade facil de explicar.

A ligação dupla, dando logar a uma tensão resultante das flexões dos eixos correspondentes ás valencias que se entresaturam, cria em cada vertice common dos dois tetraedros uma tendencia á ruptura, que deverá realizar-se sob a acção de forças relativamente pouco energicas.

Sam interessantes os trabalhos publicados a este respeito por A. Naumann (1890)(1), apoiados nas seguintes bases:

1.^a «As direcções de attracção (direcções das valencias) do atomo de carbono sam dirigidas para os vertices dum tetraedro regular, cujo centro coincide com o centro de gravidade do atomo de carbono»;

2.^a «A attracção é maxima quando as direcções de attracção coincidem com a linha de união dos centros de gravidade (linha dos centros de gravidade) de dois atomos ligados entre si. Se porém as direcções de attracção se desviam da linha dos centros da gravidade, só actuará na ligação dos atomos a componente da attracção total segundo a direcção daquella linha».

Admitte-se em todos os casos a regularidade do tetraedro.

Os resultados relativos á ligação dupla, comparada com a ligação simples, reduzem-se ao seguinte:

As forças de attracção, correspondentes ás valen-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXIII, p. 477. «Considerações estereochimico-mecanicas sobre as ligações simples e multiplas dos atomos e sua conversão reciproca.»

cias que terminam num vertice e avaliadas segundo a linha dos centros de gravidade dos atomos, teem os seguintes valores:

na ligação simples.....	1,0000
» dupla... ..	0,5774

E portanto o valor total da força da attracção dum atomo de carbono para outro é:

na ligação simples .	$1 \times 1,0000 = 1,0000$
» dupla...	$2 \times 0,5774 = 1,1548$

Vê-se que a estereochimica leva a considerar a ligação dupla como mais forte do que a ligação simples.

É preciso uma força maior que 0,5774 para desdobrar a ligação dupla e maior que a unidade para romper a ligação simples. Em igualdade de condições é pois mais facil desdobrar a ligação dupla do que romper a ligação simples.

A conversão da ligação simples em ligação dupla é attribuida ao grande desvio dos dois atomos da posição de equilibrio.

2. LIGAÇÃO TRIPLA (COMPOSTOS ACETYLENICOS)

ESHEMA DA LIGAÇÃO TRIPLA

Assim como a ligação simples de dois atomos de carbono é representada por dois tetraedros com um vertice commum e a ligação dupla por dois tetraedros com dois vertices communs, é natural indicar

a ligação tripla por dois tetraedros com tres vertices communs, isto é, juxtapostos por uma face (fig. 19).

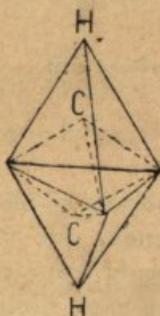


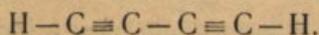
Fig. 19

Como a linha dos centros de gravidade passa pelos vertices a saturar pelo hydrogenio, segue-se que a configuração da molecula da acetylena é rectilinea, ficando excluida a existencia de estereoisomeros acetylenicos.

PROPRIEDADES DA LIGAÇÃO TRIPLA

São bem conhecidas as propriedades explosivas da acetylena comprimida além de duas atmosferas, e especialmente das combinações polyacetylenicas.

Citemos por exemplo o grande poder explosivo do sal de prata correspondente á diacetylena



A explicação do facto resulta immediatamente da consideração da tensão molecular proveniente da

flexão axial. Na opinião de v. Baeyer a flexão para cada eixo é, na ethylena, de

$$\frac{1}{2} 109^{\circ}28' = 54^{\circ}44',$$

tornando-se na acetylena em

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

dahi uma tensão, molecular maior na acetylena do que na ethylena, tensão que representa a energia accumulada na molecula e que explica o seu caracter endothermico e a sua explosibilidade.

Segundo Naumann, a força de attracção para uma unica unidade de ligação é:

na ligação tripla..... 0,3333:

e portanto a força total da attracção entre dois atomos de carbono tem por valor:

na ligação tripla.... $3 \times 0,333 = 1,0000$.

Dos numeros obtidos resulta, que é necessario vencer a mesma força, igual á unidade, para separar, nas direcções dos centros de gravidade, dois carbonos ligados simples ou triplamente, força que no caso da ligação dupla attingia o valor 1,1548.

A passagem da ligação tripla para a ligação dupla, exige uma força disruptiva maior que 0,333.

De modo que, em igualdade de condições, é mais facil passar da ligação tripla para a ligação dupla do que desdobrar esta ligação.

A formação da ligação tripla explica-se do mesmo modo que a formação da ligação dupla.

III

CORPOS DE CADEIA FECHADA

I. LIGAÇÕES SIMPLES

Segue-se do que ficou dito precedentemente que as polymethylenas devem ser representadas por um anel de tetraedros unidos dois a dois por um vertice. Para fazer ideia da configuração de taes corpos basta examinar a fórmula da trimethylena.

A molecula deste corpo é representada por tres tetraedros cujos centros estam num plano (*plano annular*), que contem tambem uma aresta de cada tetraedro, a aresta interna. As arestas externas dos tetraedros, que correspondem aos vertices livres, sam perpendiculares ao plano annular.

Portanto na trimethylena os hydrogenios estam

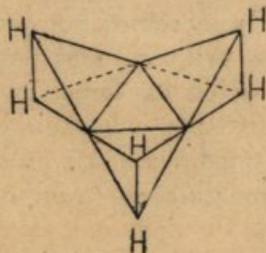


Fig. 20

distribuidos em dois planos paralelos e equidistantes do plano annular (fig. 20).

Por simplicidade, substitue-se esta representação por uma notação plana, que se reduz a figurar num plano os carbonos unidos pelos seus eixos e a tirar por esses pontos linhas verticaes cujas extremidades representarám os vertices livres. A saturação pelo hydrogenio significará a trimethylena (fig. 21).

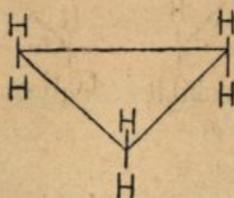


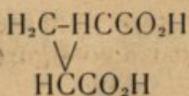
Fig. 21

Sob o ponto de vista estereoquímico, assim como a muitos respeito, as polymethylenas e seus derivados sam um caso particular dos compostos saturados. Ha isomeria estereoquímica se houver carbonos asymetricos e inversamente. Mas apparecem com frequencia casos de carbonos asymetricos identicos, o que faz baixar o número de isómeros possíveis e dá origem a compostos inactivos indesejáveis. Além disso em certo sentido a isomeria é comparavel á isomeria ethylenica.

Tudo isso examinaremos num exemplo.

Nos derivados bissubstituidos das polymethylenas já se tornam possíveis as isomerias estereoquímicas: effectivamente podemos substituir dois hydrogenios do mesmo lado (modificação *cis* ou *maleinoide*) ou de lados diversos (modificação *trans* ou *fumaroide*) do plano annular.

Assim para o acido trimethylen-dicarbonico



prevêem-se as fórmulas indicadas nas fig. 22, 23 e 24.

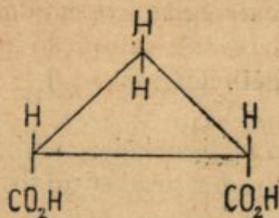


Fig. 22

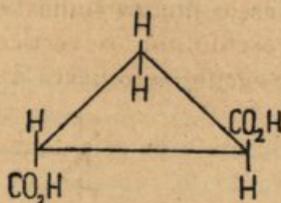


Fig. 23

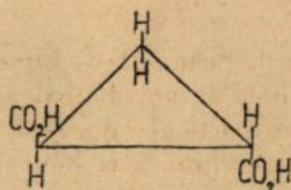


Fig. 24

O primeiro symbolo corresponde a uma fórmula symétrica e portanto inactiva; o segundo e terceiro representam fórmulas dissimétricas e portanto activas e inversas uma da outra. A fórmula de estrutura revela com effeito a existencia de dois carbonos asymmetricos identicos, caso comparavel ao do acido tartarico, como é facil de verificar.

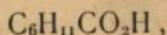
De facto, conhecem-se dois isómeros inactivos, um dos quaes é provavel que corresponda á união das duas fórmulas dissimétricas.

Conhece-se um certo número de propriedades, que, sendo características dum dos typos *cis* ou *trans*, permitem determinar a configuração. Mas não vale a pena insistir.

*

Ha muitos exemplos analogos, em particular nos derivados da hexamethylena.

Emquanto que nas hexamethylenas monosubstituidas, como no acido hexahydrobenzoico,



nenhuma isomeria tem sido assignalada até hoje, outra cousa succede nos derivados bisubstituidos.

Graças ás investigações de v. Baeyer conhece-se o acido hexahydrophthalico sob duas fórmulas estereoisomericas (fig. 25 e 26); mas neste caso, como noutros

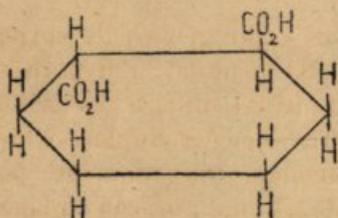


Fig. 25

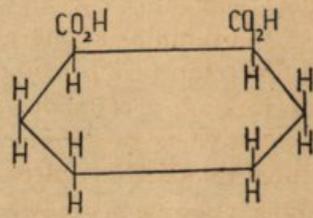
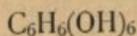


Fig. 26

casos analogos, só se conhecem fórmulas inactivas.

Se na hexamethylena se substituirem mais hydrogeniõs, o número de isomeros possiveis será ainda maior; somente as verificações experimentaes sam menos completas. Ha excepções. Assim para a inosite



prevêem-se nove fórmulas de configurações diferentes. Sam todas conhecidas, devendo notar-se que duas delias sam activas e foram preparadas por Maquenne (1).

(1) *Ann. chim. phys.*, (6), XXII, p. 264. Pode vêr-se Monod, *Stéréochimie*, p. 110.

2. LIGAÇÕES SIMPLES E DUPLAS

É facil figurar a imagem estereochimica duma cadeia fechada em que ha ligações simples e duplas. Os tetraedros que formam o anel tem de commum um vertice ou uma aresta conforme a ligação. Nes-ses logares não sam só os eixos, mas os planos axiaes, que podem experimentar flexões; ignoramos porém as relações de grandeza das flexões que soffrem os dois elementos.

O exemplo caracteristico deste genero de corpos é fornecido pela benzina, cuja fórmula, na hypothese de Kekulé, geralmente admittida, differe da da hexamethylena por conter tres ligações duplas: é um anel de seis tetraedros ligados alternadamente por um vertice e por uma aresta. A configuração é plana; não ha ismeros estereochimicos.

Nos derivados parcialmente reduzidos da benzina podem encontrar-se ismeros; tal é por exemplo o caso dos acidos hydroptalicos (acidos dicarbonicos das hydrobenzinas) estudados por v. Baeyer. O acido dihydroptalico pode existir sob tres fôrmas, sendo duas activas, inversas. Durante muito tempo só se conheceu o racemico das duas fôrmas activas, recentemente desdobrado por Proost (1).

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXVII, p. 3185.

CAPITULO III

LA CIUDAD DE BENINA

LA CIUDAD DE BENINA

La ciudad de Benina, situada en la costa del Golfo de Guinea, es una de las más antiguas y importantes del continente africano. Su historia se remonta a los tiempos prehistóricos, cuando ya existían asentamientos humanos en la zona. Durante la época colonial, Benina fue parte del Imperio francés y experimentó un desarrollo significativo en términos de infraestructura y economía. Después de la independencia, se convirtió en la capital del país y ha seguido siendo un centro clave para la actividad comercial y política. La ciudad es conocida por su rica herencia cultural y su posición estratégica en el comercio marítimo del África Occidental.

CAPITULO III

CONSTITUIÇÃO DA BENZINA

I

O PROBLEMA DA CONSTITUIÇÃO DA BENZINA

O problema da constituição, na accepção mais geral, versa não só a questão das ligações atómicas, que é propriamente o problema da estrutura, mas ainda a questão da configuração da molecula.

Habitualmente determinam-se primeiro as ligações dos atomos pelas relações do corpo de que se trata com corpos de estrutura conhecida, e só depois, é que se applicam os principios da estereochimica.

Foi esse o methodo que v. Baeyer seguiu na benzina, estudando larga e minuciosamente as relações desse corpo com a hexamethylena. Embora tenhamos de nos referir ás notaveis investigações desse chimico, adoptaremos a marcha traçada por van't Hoff.

Sobre a base de certos dados de ordem experimental, van't Hoff assenta várias conclusões a respeito da configuração e em seguida é que analisa a questão das ligações atómicas.

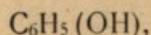
II

DADOS EXPERIMENTAES

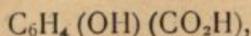
Sam tres as proposições que vamos estabelecer.

As duas primeiras já se admittiam em virtude dos factos conhecidos no tempo (1865) em que Kekulé apresentou a sua fórmula da benzina. Reduziam-se ao seguinte:

Os derivados monosubstituidos, como o phenol



não existem senão sob uma unica fórmula, e os derivados disubstituidos, como os acidos oxybenzoicos



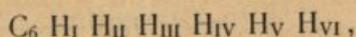
existem sob tres fórmulas isomericas.

Hoje dá-se dessas proposições uma demonstração rigorosa cujo principio é devido a Ladenburg (1874).

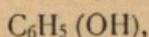
Ha uma terceira proposição que affirma que os derivados por substituição da benzina não sam decomponiveis em isomeros activos de sentido opposto. Foi van't Hoff quem primeiro chamou a attenção para tal facto.

I. A BENZINA DÁ UM UNICO DERIVADO
MONOSUBSTITUIDO

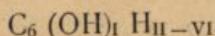
Numeremos os differentes hydrogenios afim de os distinguir :



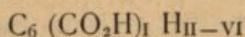
e consideremos o phenol



extrahido do alcatrão da hulha, como sendo

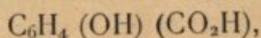


Por meio do phenol pôde preparar-se o acido benzoico



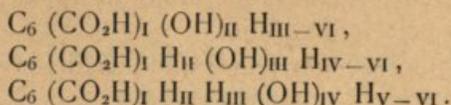
substituindo o oxhydrolo pelo bromo (pela acção de PBr_5), depois o bromo pelo methylo (por meio de CH_3I em presença de Na) e transformando em seguida o methylo em carboxylo (por meio da oxydação).

Deste corpo, pela acção successiva do acido sulfurico e da potassa, derivam tres acidos oxybenzoicos

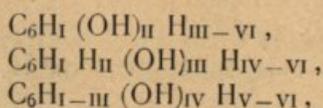


cuja differença é devida á posição diversa dos oxhydrolos a respeito do grupo CO_2H . Designemo-los

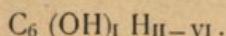
pelas fórmulas



Os saes de calcio correspondentes, distillados com a cal, fornecem phenoes



que Ladenburg (1) mostrou serem identicos ao primeiro

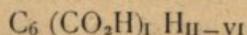


Vemos pois, que qualquer que seja o hydrogenio, dos quatro primeiros, que se substitua, se obtem o mesmo producto, o que se póde exprimir symbolicamente pela igualdade

$$(1) \quad H_I = H_{II} = H_{III} = H_{IV}.$$

Resta-nos evidenciar que os restantes hydrogenios sam equivalentes.

É o que vamos vêr mostrando que no acido benzoico.

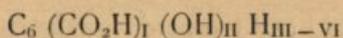


cada um dos hydrogenios H_V e H_{VI} é equivalente a

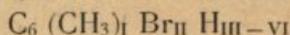
(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, VII, p. 1684; VIII, p. 1666.

um dos outros; e isso basta pois é claro que tal equivalencia não será alterada quando se substitua o carboxylo pelo hydrogenio.

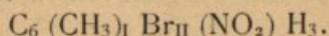
Em primeiro logar temos que o acido oxybenzoico



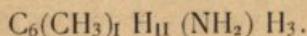
pela acção do hydrogenio nascente e depois do PBr_5 dá a bromomethylbenzina



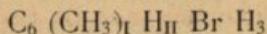
que o acido azotico fumante converte em



Este corpo, reduzido pelo hydrogenio nascente, dá a aminomethylbenzina



que, tratada de maneira a substituir NH_2 por Br , fornece a methylbromobenzina



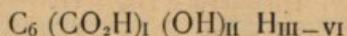
identica á primeira como mostráram Hübner e Petermann (1). Este resultado prova que na methylbenzina e portanto no acido benzoico (carboxylo em I), o hydrogenio H_{II} é equivalente a um dos outros. Ora nesse acido H_{II} não pôde ser equivalente a H_{III} ou

(1) *Liebig's Annalen.* (149), p. 131.

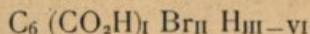
H_{IV} porque já vimos que os ácidos oxybenzoicos correspondentes são distintos; logo será

$$(2) \quad H_{II} = H_V \text{ ou } H_{II} = H_{VI}.$$

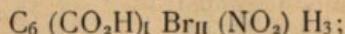
Em segundo lugar o ácido oxybenzoico



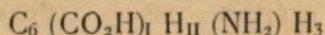
pela acção do PBr₅ dá o ácido bromobenzoico



que o ácido azótico converte em dois isómeros da fórmula



estes isómeros, reduzidos pelo hidrogénio nascente, dão o mesmo ácido aminobenzoico



como fez ver Wroblevsky. Segue-se d'aquí que no ácido benzoico (carboxylo em I), visto que as posições III e IV não são equivalentes, terá lugar uma das igualdades

$$(3) \quad \begin{aligned} H_{III} &= H_V, \\ H_{III} &= H_{VI}, \\ H_{IV} &= H_V; \\ H_{IV} &= H_{VI}, \\ H_V &= H_{VI}. \end{aligned}$$

Combinando as igualdades (2) e (3), e tendo o cuidado de excluir as combinações que arrastam a igualdade de H_{II}, H_{III} e H_{IV}, podemos concluir que no

acido benzoico, tem logar uma das seguintes condições:

$$H_{II} = H_V \text{ e } H_{III} = H_{VI} \quad (4)$$

$$H_{II} = H_V \text{ e } H_{IV} = H_{VI} \quad (5)$$

$$H_{II} = H_V \text{ e } H_V = H_{VI} \quad (6)$$

$$H_{II} = H_{VI} \text{ e } H_{III} = H_V \quad (7)$$

$$H_{II} = H_{VI} \text{ e } H_{IV} = H_V \quad (8)$$

$$H_{II} = H_{VI} \text{ e } H_V = H_{VI} \quad (9)$$

Combinando finalmente o resultado (1) com qualquer das ultimas relações, resulta que na benzina é

$$H_I = H_{II} = H_{III} = H_{IV} = H_V = H_{VI}$$

como queriamos demonstrar.

2. A BENZINA DÁ TRES, E SÓ TRES, DERIVADOS DISUBSTITUIDOS

É uma consequencia necessaria do que vimos de dizer. Com effeito além dos tres acidos oxybenzoicos conhecidos e que designamos pelas fórmulas da pag. 74, podiamos prevêr mais dois isomeros em que o grupo OH substituísse respectivamente H_V e H_{VI} . Tal isomeria não tem porém logar, por isso que no acido benzoico se deve observar uma das seguintes condições:

$$(4) \quad H_{II} = H_V \text{ e } H_{III} = H_{VI}, \quad H_{II} = H_{VI} \text{ e } H_{III} = H_V \quad (7)$$

$$(5) \quad H_{II} = H_V \text{ e } H_{IV} = H_{VI}, \quad H_{II} = H_{VI} \text{ e } H_{IV} = H_V \quad (8)$$

$$H_{II} = H_V = H_{VI} \quad (6, 9)$$

A maior parte dos derivados dissubstituidos conhecem-se realmente sob tres e nunca mais de tres modificações isomericas.

Os casos, de resto raros, em que se conhecem apenas uma ou duas fórmulas, sam mal estudados, como a experiencia o tem mostrado diversas vezes.

Os tres isomeros correspondem-se nos diferentes derivados da benzina formando tres series paralelas, de tal sorte que, por um systema regular de reacções se pôde passar em geral dum termo para outro da mesma serie (1).

Estas series recebem convencionalmente o nome que lhes deu Koerner de *ortho*, *meta* e *para*, designando-se um termo qualquer pelo nome habitual com o prefixo que distingue a serie a que pertence. De maneira que, substituindo num orthoderivado um dos radicaes por um radical diferente, obtem-se outro orthoderivado.

Supponhamos que tomavamos para typos das tres series os acidos oxybenzoicos, e convencio-navamos chamar orthooxybenzoico ao acido salicylico que funde a 159°, metaoxybenzoico ao acido oxybenzoico que funde a 200° e paraoxybenzoico ao terceiro isomero que funde a 210°. Para classificar um derivado bisubstituido qualquer não ha mais que reduzi-lo a um dos typos indicados ou em geral a um derivado já classificado.

Assim podêram Hübner e Petermann demonstrar que *em cada derivado monosubstituido existe um par*

(1) *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée* par Wurtz. Premier-supplément. *Aromatique (Série)* par A. Henninger, pag. 204.

de atomos de hydrogenio a que corresponde o mesmo orthoderivado, e Wroblevsky que existe outro par a que corresponde o mesmo metaderivado e por conseguinte que ha um só atomo a que corresponde um derivado para (2).

3. OS PRODUCTOS DE SUBSTITUIÇÃO DA BENZINA NÃO SÁO DIVISIVEIS EM ISOMEROS OPTICOS INVERSOS

Se a molecula dos derivados pentasubstituidos da benzina não fosse symetrica, a sua imagem num espelho plano seria differente, e eram de esperar, como se sabe, dois isomeros distinctos pela sua actividade optica. Ora não tem sido possivel encontrar o poder rotatorio em taes derivados, o que se não pôde explicar pela existencia permanente de combinações racemicas de componentes activos pelos motivos que já vamos indicar, a não se suppôr que o desdobramento dos productos de substituição da benzina esta fóra do alcance dos nossos meios experimentaes, o que é pouco provavel.

Le Bell, Lewkowitsch e V. Meyer submittêram á crystallização fraccionada saes resultantes da combinação de muitos derivados benzinicos com acidos ou bases opticamente activas, e nos quaes se poderiam esperar differenças de solubilidadade. Em caso algum podêram observar o menor signal de actividade optica.

(2) Behal, *Traité de Chimie Organique*, 1897, II, 12 ou *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*: par Wurtz, ibid.

Falla tambem contra a constituição asymetrica dos derivados da benzina a inactividade optica das combinações aromaticas formadas no organismo vegetal, comtanto que não haja carbonos asymetricos nas cadeias lateraes. Na verdade rarissimas vezes se teem encontrado fôrmas racemicas entre os productos vegetaes (1).

Outro fundamento importantissimo do principio é o que se baseia no estudo dos derivados da benzina, opticamente activos em virtude da existencia de carbonos asymetricos nas cadeias lateraes. Sabe-se da estereochimica que uma molecula dissymetrica que contém mais dum grupo asymetrico conserva a actividade optica depois da eliminação dum dos grupos asymetricos, o que a experiencia tem confirmado em numerosos casos. Ora destruindo nos derivados da benzina as cadeias lateraes asymetricas produzem-se invariavelmente combinações inactivas, ainda que se empreguem na eliminação reações que não favoreçam a racemização, como se póde saber por experiencias anteriores. Assim a oxydação converte a narcotina activa no acido opianico inactivo.

Taes sam os principios a que deve satisfazer qualquer fórmula que se proponha interpretar a constituição da benzina.

(1) Marekwald (Willy), *Die Benzoltheorie*, pag. 17, *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge* herausgegeben von Ahrens II, Band. 1. Heft; Stuttgart, 1897.

III

CONFIGURAÇÃO MOLECULAR DA BENZINA

O facto dos productos de substituição da benzina serem opticamente inactivos exige para este corpo um plano de symetria onde devem achar-se os atomos de hydrogenio, aliás pelo menos os derivados pentasubstituidos seriam dissymetricos. É claro que os carbonos devem achar-se symetricamente dispostos a respeito deste plano.

Este resultado leva a rejeitar desde já as fórmulas em que os atomos de hydrogenio formam uma figura a tres dimensões.

Entre essas fórmulas citaremos a de Ladenburg(1), que distribue os atomos de hydrogenio pelos vertices dum prisma triangular regular. Como faz notar van't Hoff, a fórmula prismatica indicaria já para os derivados bisubstituidos $C_6H_4X_2$ a possibilidade duma divisão em antipodas opticos. As fig.^{as} 27 e 28 não sam com effeito sobreponiveis.

Thomsen(2) propôs a distribuição dos hydrogenios pelos vertices dum octaedro regular (fig. 29).

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, II, p. 140.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XIX, p. 2944. *Bulletin de la Société chimique*, (2) XLVII, p. 776.

Mas succede que já os derivados trisubstituidos offereriam dissimetria na molecula.

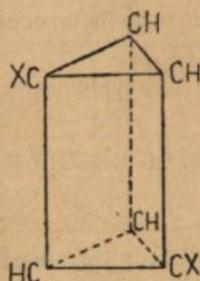


Fig. 27

Autores ha que teem tentado illudir a difficuldade que offercem as fórmulas a tres dimensões por meio de hypotheses auxiliares relativas ao movimento dos atomos.

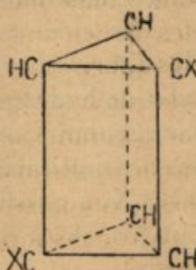


Fig. 28

As tentativas porém teem pouca importancia, não só porque, como notou van't Hoff (p. 5), as explicações baseadas no movimento dos atomos arrastam consequencias de cuja verificação se não falla, mas ainda porque, ao menos presentemente, se pôde procurar a interpretação dos factos num sentido diverso.

Não voltaremos a fallar das fórmulas a tres dimensões. Mas para que se não pense que o criterio de van't Hoff é o unico que serve para as condemnar, diremos que taes fórmulas offercem geralmente uma

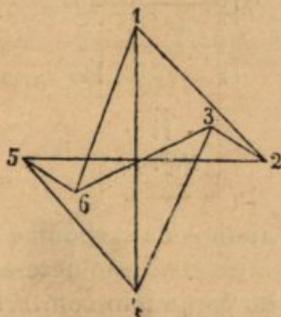


Fig. 29

vantagem particular na explicação dum ou doutro facto tambem particular, mas não explicam a maior parte das propriedades da benzina: é a condemnação *à posteriori* de taes fórmulas.

Voltemos á fórmula plana.

Os dados relativos ao número de isomeros vam permittir-nos determinar a disposição dos hydrogenios. A unica hypothese compativel com esses dados é a distribuição dos hydrogenios pelos vertices dum hexagono regular. Esta disposição prevê com effeito um só derivado monosubstituido e tres derivados bi-substituidos como o mostram as fig.^s 30, 31 e 32.

Prova-se [Koerner (1)] que a primeira fórmula (1,

(1) Sousa Gomes, *Lições de chimica organica*. Coimbra, 1888, p. 123.

2 ou 1, 6) corresponde á posição *ortho*, a segunda (1, 3 ou 1, 5) á posição *meta* e a terceira (1, 4) á posição *para*.

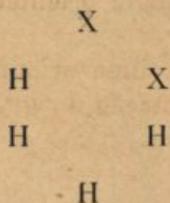


Fig. 30

A posição dos átomos de carbono é ainda bastante arbitraria, pois a única condição necessaria conhecida é que a symetria do conjuncto com relação ao plano

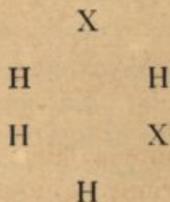


Fig. 31

dos hydrogenios e a equivalencia destes hydrogenios seja respeitada, e bem assim que o número de derivados bissubstituidos fique igual a tres.

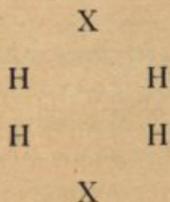


Fig. 32

Satisfaz-se a esta condição dispondo os carbonos segundo os vertices dum hexagono regular, tendo o mesmo centro e situado no mesmo plano que o hexagono dos hydrogenios e orientado do mesmo modo que este hexagono.

Tambem satisfaz uma orientação que differe da primeira por uma rotação de 30°. Nós porém adoptaremos a primeira (fig. 33).

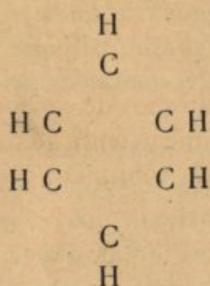


Fig. 33

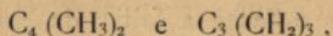
Voltaremos adiante a fallar da configuração da benzina para a exprimir na notação tetraedrica hoje em uso na estereochimica. Mas precisamos antes disso de estudar a questão da ligação dos atomos, onde, como veremos, se levantam diversas difficuldades que parecem insolueis no estado actual da theoria da estrutura pelo menos sem a intervenção de hypotheses auxiliares.

IV

LIGAÇÃO DOS ATOMOS NA MOLECULA DA BENZINA

Examinemos agora a questão da estructura da molecula. É natural admittir que a saturação mutua das valencias deve respeitar os principios fundamentaes.

Se as conclusões relativas á configuração não fossem sufficientes para se suppôr que cada hydrogenio está ligado a um carbono, isto é, para admittir a fórmula $(CH)_6$, bastava notar que a existencia de tres grupos CH_2 ou de dois grupos CH_3 levaria ás fórmulas



incompatíveis com a existencia de tres derivados bi-substituidos. Além disso é confirmada pela synthese, oxydação, etc.

Como se ligam entre si os grupos CH ? Consideramos fóra de dúvida a existencia da parte eschematica indicada na fig. 34, isto é, cada carbono troca duas valencias com os carbonos vizinhos.

Se a existencia do eschema precisasse de confirmação citaríamos os trabalhos de v. Baeyer, a que adiante nos havemos de referir, sobre a passagem regular e singela da benzina para a hexamethylena, corpo este de cuja estructura anular ninguem hoje

duvida. De resto todos os que admittem fórmulas planas estam de acôrdo nesse ponto.

Temos pois que pôr de parte, desde já, a fórmula estrellada (fig. 35), a que aliás ninguem dá importancia, embora por alguns seja considerada o equivalente no plano da fórmula de Ladenburg.

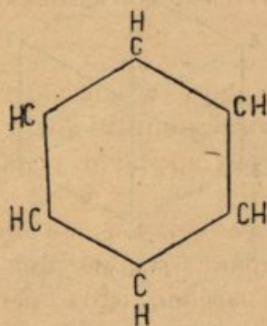


Fig. 34

Resta saber o destino da quarta valencia de cada carbono. Aqui é que surgem as divergencias principais.

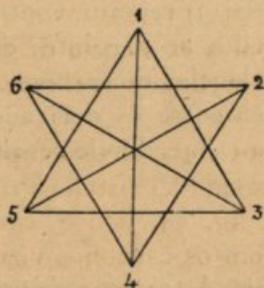


Fig. 35

1) Na logica dos dados experimentaes que servem de base ás nossas deducções, a hypothese mais natu-

ral é a representada pela *fórmula diagonal* de Claus(1) em que a quarta valencia dum carbono vae saturar a valencia correspondente do carbono diagonalmente opposto (fig. 36).

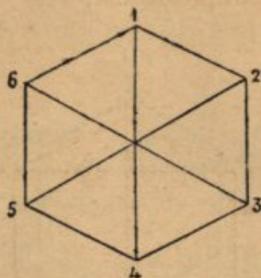


Fig. 36

O acôrdo com os dados experimentaes é completo. A exposição que temos seguido, e em que se toma para ponto de partida a configuração hexagonal das posições dos hydrogenios, mostra não ter razão de ser a objecção, que Ladenburg(2) apresentou e modernamente Friedel(3) repetiu, contra a fórmula diagonal e que se reduz ao seguinte: dada a equivalencia das quatro valencias do carbono, não se comprehende a differença entre os derivados bisubstituidos *ortho* (1, 2) e *para* (1, 4), donde resulta que a fórmula

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XV, p. 1405.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XV, p. 826.

(3) *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, par Wurtz. *Deuxième supplément. Benzène (Constitution)* par Ch. Friedel, p. 452.

de Claus prevê a existencia apenas de dois derivados bisubstituidos. Notaremos apenas que a estereoquímica foi forçada pelos factos a admitir a existencia dos tetraedros irregulares.

Não fallaremos do esquema da fig. 37, tambem de Claus, mas sem importancia.

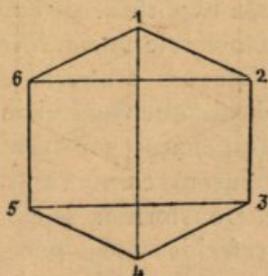


Fig. 37

2) Uma fórmula estreitamente relacionada com a de Claus é a fórmula centrada (fig. 38) de Arms-

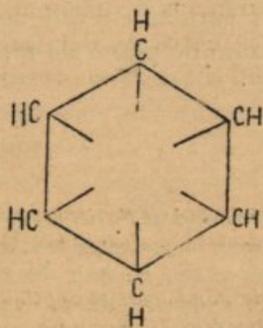


Fig. 38

trong (1) e v. Baeyer (2). Nesta fórmula admite-se que as quartas valencias dos carbonos não se saturam separadamente duas a duas, mas que se paralytam no seu conjuncto.

É uma hypothese auxiliar na theoria da estrutura, mas que convém considerar, dado o seu caracter estatico e sabidas além disso as difficuldades do problema da constituição da benzina. Ainda como complemento dessa hypothese diremos que os factos, a que adiante faremos referencia, levaram v. Baeyer a admittir que as ligações centricas só podem existir todas reunidas; desde que duas vizinhas sejam aproveitadas, por hydrogenação por exemplo, já as quatro restantes não poderám conservar-se como ligações centraes e devem transformar-se em ligações duplas.

As fórmulas referidas teem por si a sua alta symetria que nenhuma outra fórmula plana iguala, e donde resulta o seu completo acôrdo com os principios fundamentaes.

Por outro lado frisaremos que sam muito para estranhar os desvios soffridos pelas valencias de maneira a ficarem no mesmo plano, desvios taes que as fórmulas não se prestam a ser traduzidas na notação tetraedrica.

3) Dentre as fórmulas em que as valencias disponiveis não se cruzam no plano da molecula, a melhor

(1) *Journal of the Chemical Society*, LI, p. 284, 1887.

(2) As memorias mais importantes de v. Baeyer sobre a theoria da benzina encontram-se em: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XIX, p. 1797; XXIII, p. 1272; XXIV, p. 2687; *Liebig's Annalen*, (245), p. 118; (251), p. 258; (256), p. 1; (269), p. 169.

é a de *Kekulé*. Nesta fórmula os carbonos estão unidos alternadamente por ligações simples e duplas (fig. 39).

Ella prevê a existencia dum só derivado monosubstituído. Além disso quando se faz a sua tradução estereochimica á maneira ordinaria, vê-se que os átomos de hydrogenio ficam no mesmo plano; e é

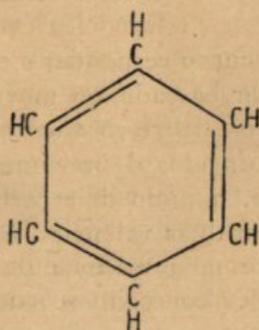


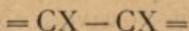
Fig. 39

possível, regulando convenientemente as flexões dos eixos e dos planos axiaes dos carbonos, tornar os hydrogenios equidistantes dois a dois, como primeiro notou Friedel e adiante se verá.

Em contraposição, a fórmula de Kekulé parece ir de encontro ao segundo principio fundamental, facto a que já alludimos nas p. 8 e 9. Na verdade como primeiro notou Ladenburg (1), a fórmula parece prevê dois orthoderivados differentes, um na posição

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, II, p. 140.

1, 2 e tendo a estrutura



e outro na posição 1, 6 com a estrutura



Tem-se procurado vencer a dificuldade de diferentes modos.

Kekulé(1) procurou responder à objecção por uma hypothese auxiliar baseada no movimento dos atomos. Suppunha o celebre chimico que os atomos de carbono estam animados de movimentos vibratorios, de tal fórma que, quando dois carbonos se aproximam, se ligam por duas valencias, e quando se afastam, se unem por uma valencia só. Dahi resultaria que as ligações duplas oscillam entre duas posições vizinhas; o esquema correspondentemente é a chamada *fórmula oscillatoria de Kekulé*, cujo acôrdo com os dados fundamentaes é completo (fig. 40).

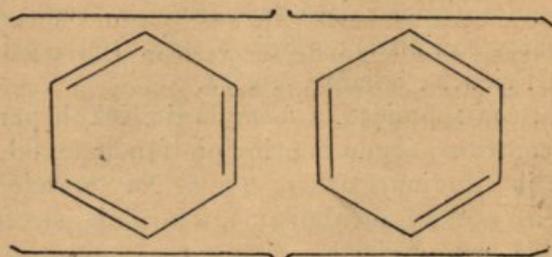


Fig. 40

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, 1872 (162) p. 77.

Dado o caracter dynamico da explicação de Kekulé, deviamos rejeitá-la, conforme a norma seguida, se não fosse possível, como é, ligá-la aos phenomenos da tautomeria, considerando o caso limite em que as transformações lentas se convertem em oscillações pela crescente velocidade de transformação.

Na verdade alguns autores (1) admittem a fórmula oscillatoria considerando a benzina como um tautomero comportando-se como se as ligações duplas oscillassem entre duas posições vizinhas. É uma explicação interessante, mas que conviria comprovar directamente, como se tem feito para diversos tautomeros.

Segundo outro modo de vêr, trata-se dum d'aquelles corpos aos quaes se podem attribuir duas estruturas pouco differentes, mas que realmente só sam susceptiveis de existir sob uma fórma transformando-se a outra, logo no estado nascente, na primeira.

O mais simples porém é admittir que as differenças entre os dois orthoderivados sam praticamente nullas; conviria fazer investigações a tal respeito nos corpos de cadeia aberta. De resto, como nota Friedel, a coisa não deixa de ser verosimil, visto que as distancias atomicas sam absolutamente as mesmas nos dois derivados.

(1) Por exemplo: — Marckwald (Willy), *Die Benzoltheorie*, pag. 18, *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge* herausgegeben von Ahrens, II Band 1. Heft; Stuttgart, 1897. — Knorr, *Liebig's Annalen der Chemie*. (279) p. 212 (1894), (306) p. 344 e seg. (1899).

4. Uma fórmula ainda menos symetrica que a de Kekulé é a de Dewar (fig. 41).

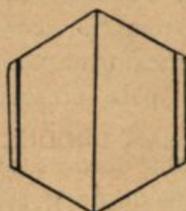


Fig. 41

Não a discutiremos.

V

EXAME DAS FÓRMULAS. PRODUCTOS DE ADIÇÃO
DA BENZINA E SEUS DERIVADOS

Estamos reduzidos, graças ao methodo seguido, a tres fórmulas compatíveis com os dados fundamentais — as de Claus, v. Baeyer e Kekulé.

Qual devemos preferir?

Seria difficil examinar agora as differentes relações da benzina, e tambem inutil, por isso que o estudo da serie aromática é que nos mostrará até que ponto a fórmula adoptada se presta é explicação dos factos. Nestes termos, referir-nos-hemos especialmente aos importantissimos trabalhos de v. Baeyer sobre os productos de adição da benzina e dos seus derivados.

Tres ordens de factos prendem a nossa attenção.

1) Primeiro que tudo, a propriedade que a benzina tem de formar productos de adição fixando até seis grupos univalentes é comprehensivel com qualquer das fórmulas. Mas o facto isolado, é insufficiente para fazer a escolha.

Com effeito, embora a presença das ligações duplas nos incline para a fórmula de Kekulé, é bom notar que a adição é mais difficil na benzina que nos hydrocarbonetos ethylenicos, apesar de nestes tambem não ser igualmente facil para todos.

Com a fórmula de Claus, tem de se admittir que as ligações diagonaes sam em geral bem mais fracas

do que as ligações simples ordinarias, o que, embora digno de reparo, não pôde ser decisivo.

A hypothese auxiliar que intervem na fórmula centrica faz com que ella se preste a explicar sem difficuldade a formação dos productos de addição.

2) Outro facto, para nós de grande importancia, é averiguar a posição que tomam dois grupos univalentes que se addicionam á benzina ou seus derivados. Ora sabe-se que os dois grupos vam saturar invariavelmente carbonos contiguos no hexagono.

Depois dos trabalhos de v. Baeyer não ha duvida a tal respeito. Este chimico determinou cuidadosamente, em especial pelo estudo longo e minucioso dos acidos hydroterephtalicos, a estrutura dos productos de addição pela relação que teem com a hexamethylena cuja estructura é bem conhecida. Em particular mostrou que os acidos tetra e dihydroterephtalicos se comportam como acidos não saturados da serie gorda, possuindo uma ou duas ligações ethylenicas na sua molecula.

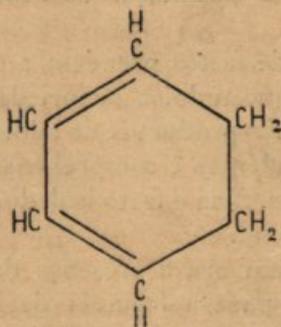


Fig. 42

Assim, depois desses trabalhos, todos admittem que a dihydrobenzina, que se obtem pela addição de 2H á benzina, tem a estructura representada pela fig. 42.

Este resultado, que era de esperar com a fórmula de Kekulé, é inteiramente desfavorável á fórmula de Claus, segundo a qual os grupos adicionados deviam ficar na posição *para*. A dificuldade é tão grave que o proprio Claus procurou interpretá-la dizendo que as valencias tinham as relações indicadas na fig. 43. O que equivale a condemnar a sua fórmula.

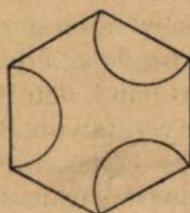


Fig. 43

Alem disso não é facil explicar a transformação das outras ligações diagonaes em ligações duplas.

Com a fórmula centrica a passagem da benzina para a hydrobenzina é perfeitamente comprehensivel.

3) Temos finalmente que examinar a differença do caracter chimico entre a benzina ou os seus derivados por substituição e os respectivos productos de addição. A differença consiste no seguinte: os productos de addição sam comparaveis, apesar da sua estructura anular, aos corpos da serie gorda, e assim os productos bi e tetraaddicionados teem o caracter das mono ou diolefinas; na benzina esse caracter dissimula-se parecendo um corpo relativamente saturado.

Para maior clareza citaremos diversos factos.

A benzina fórma á luz solar na presença do chloro, hexachloreto da benzina, (a reacção, que é muito

lenta, pôde acelerar-se por meio do iode, chloreto de aluminio, etc).

Ora ainda que se transforme somente uma pequena quantidade de benzina, é sempre o hexachloreto que se obtem e nunca os chloretos intermediarios bi e tetra que, por signal, não sam conhecidos. Conclue-se daqui que estes ultimos sam atacados mais facilmente que a benzina.

v. Baeyer mostrou que o acido hexahydroterephthalico, que só contém ligações simples, não é atacado a frio pelo permanganato de potassio, e não dá productos de addição com Br ou HBr, emquanto que os acidos tetra e bihydroterephthalicos, que conteem uma ou duas ligações duplas, sam como as olefinas atacaveis a frio pelo permanganato e formam productos de addição. Ora se passarmos do acido dihydroterephthalico para o acido terephthalico, em vez de se accentuarem os caracteres de acidos não saturados, vemos pelo contrario que esse corpo nos apparece muito estavel, não oxydavel pelo permanganato a frio, e não dando já facilmente productos de addição bromados, nem fixando já directamente acido bromhydrico (1).

Esta differença entre a benzina e as hydrobenzinas, explicavel pela fórmula centrica, não o é, ao menos tam facilmente, pela fórmula de Kekulé.

Em todo o caso alguma coisa se pôde adduzir a tal respeito.

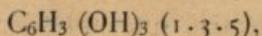
Por um lado quando se desdobra uma das ligações duplas da fórmula de Kekulé, a symetria da

(1) Schützenberger — *Leçons de Chimie Générale* publiées par Boudouard, Paris, 1898, p. 539.

fórmula diminua e com ella, provavelmente, a estabilidade da molecula. Por outro lado, no caso da fórmula oscillatoria, é possível que, após o desdobramento duma ligação, já não possa ter logar a oscillação das ligações ao menos sem migrações atómicas, o que era desnecessario com o nucleo benzinico.

Mas isso é pouco convincente, pois não explica a grande estabilidade da benzina que tanto se afasta das combinações ethylenicas. Por exemplo a benzina não realiza a addição de HBr, tam facil nas olefinas; mais ainda o nucleo benzinico offerece tal resistencia aos oxydantes que é mais facil oxydar as cadeias lateraes só com ligações simples de que o nucleo.

Devemos porém dizer, para inteira verdade, que a estabilidade do nucleo benzinico está muito longe de ser igual nos differentes derivados da benzina. A combinação menos estavel é a phloroglucina



que se comporta como se possuísse tres ligações duplas pouco mais fortes do que as que apparecem na serie gorda; o grau intermedio é occupado pela naphthalina, e as combinações mais estaveis sam a benzina, alguns acidos, etc.

Diz v. Baeyer (1) a este respeito. «A benzina é um anel formado de seis grupos CH. A estabilidade da união desses grupos, depende da natureza e da posição dos substituintes; não se póde porém dar ainda

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXIII, p. 1272. (Conferencia numa sessão solemne em homenagem a Kekulé, 1890).

uma explicação desta circumstancia. É de suppôr que a causa esteja numa dilatação ou contracção do anel».

Estas considerações não sam, é claro, desfavoráveis á fórmula de Kekulé que, como vemos, não offerece uma só difficuldade grave. E por outro lado tem, sobre a fórmula centrica, a enorme vantagem de recorrer apenas aos dados ordinarios da theoria da estrutura, e de se prestar por conseguinte á representação estereochimica, o que não succede á outra fórmula.

Para terminar resumiremos aqui, sobre a questão, umas palavras de v. Baeyer, sem dúvida o chimico que mais tem contribuido para esclarecer o problema da constituição da benzina.

As ligações duplas, nas combinações aromaticas mais estaveis, só apparecem em determinadas condições, fóra das quaes o nucleo se nos apresenta perfeitamente symetrico, e a quarta valencia de cada carbono como que escapa á nossa observação. Parece

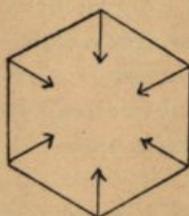


Fig. 44

pois que o nucleo benzinico oscilla, conforme o derivado de que se trata, entre dois estados limites (fig.^s 44 e 45) representados pelas fórmulas centrica

e de Kekulé, devendo provavelmente as ligações centrais (representadas pelas settas) dar origem a uma pressão mais ou menos forte dirigida para o centro.

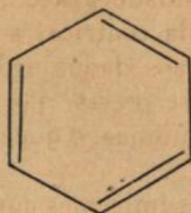


Fig. 45

Portanto, na prática, pôde usar-se em todos os casos da fórmula de Kekulé que é, com effeito, a que v. Baeyer adopta para os usos ordinarios.

VI

CONCLUSÃO

Adoptaremos definitivamente a fórmula de Kekulé, tendo sempre presentes os seguintes dados:

1) É nulla a diferença entre os dois orthoderivados (1, 2 e 1, 6).

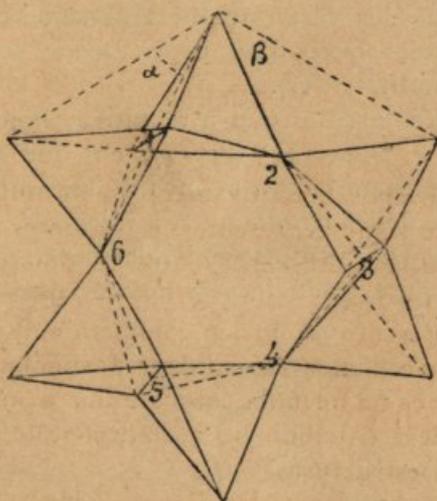
2) A presença do nucleo completo de Kekulé importa em geral uma estabilidade particular. O facto de não haver na fórmula coisa alguma d'onde isso se deduza, deve attribuir-se à imperfeição actual da theoria da estructura.

3) Logo que uma das ligações duplas é desdobrada, desaparece a estabilidade especial do nucleo, e o corpo deixa de pertencer à serie aromaticã, para se aproximar pelas suas propriedades dos corpos da serie gorda.

A fórmula estereochimica correspondente é, segundo os principios estabelecidos, um anel de tetraedros ligados alternadamente por um vertice e por uma aresta (fig. 46). Friedel (1) mostrou que para os

(1) *Dictionnaire de chimie pure et appliqué* par Wurtz, Deuxième supplement. *Benzène (Constitution)*, par Ch. Friedel, p. 456 ou *Stereochimie*, par Monod. Paris, 1895, p. 136 (extracto da memoria de Friedel, *Sur les hexachlorures de benzène*—*Bulletin de la Société Chimique*, de 9 janeiro 1891).

hydrogenios ficarem equidistantes, é preciso que os eixos e os planos axiaes dos tetraedros soffram flexões de maneira que os angulos do hexagono formado pela



$$\alpha = 26^{\circ}14' \quad \beta = 39^{\circ}1'58''$$

Fig. 46

intersecção do plano anular com os planos dos seis tetraedros mais proximos do centro do anel sejam alternadamente de $148^{\circ}36'$ e de $91^{\circ}24'$.

Nós veremos que a fórmula de Kekulé exprime muito bem, dum modo simples e sem excepção alguma, as relações entre as diferentes combinações aromaticas, prestando no seu estudo serviços incalculaveis.

E para terminar, embora o nucleo soffra nos derivados benzinicos mais estaveis, segundo v. Baeyer,

uma modificação bastante obscura que o aproxima dum estado que esse chimico representa pela fórmula centrica, notaremos que, na propria benzina, as coisas se passam como se ella tivesse a configuração tetraedrica dada pela fórmula de Kekulé. A formação dos dois hexachloretos isomeros da benzina dá desse facto uma prova muito sensivel de ordem quantitativa (1).

Accrescentaremos que a tentativa, hoje abandonada, de v. Baeyer (2) (fig. 47, em que *a, b, c, d, e, f*, representam os seis atomos de carbono e as tres linhas que delles irradiam tres valencias, estando a quarta, não figurada, perpendicularmente ao plano do desenho), para traduzir pela notação estereochimica

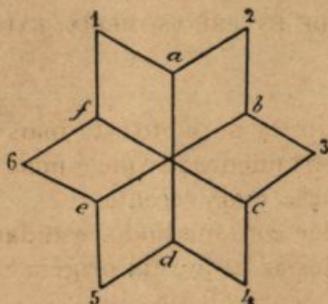


Fig. 47

a fórmula centrica é incompativel com os dados experimentaes que nos serviram de base no estudo da benzina.

(1) A interpretação desta isomeria descoberta por Meunier encontra-se por exemplo na obra citada de Monod, p. 139, ou no artigo de Friedel. *Dictionnaire de Wurtz*, *ibid.*, p. 456 e 457.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie* (245), p. 121.

CAPITULO IV

ESTEREOCHIMICA DO AZOTO

I

AZOTO TRIVALENTE

1. CASOS DE ESTEREOISOMERIA. EXPLICAÇÃO

A estereoquímica do azoto está mais atrasada que a do carbono, certamente porque é mais difícil e porque é de formação mais recente.

Para proceder com methodo, estudaremos em separado as isomerias a que dá origem o azoto trivalente e o azoto pentavalente.

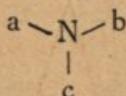
Os compostos da fórmula



não tem isómeros activos, nem inactivos. É o que resulta de todos os factos conhecidos e bem assim das experiências comprehendidas para o averiguar.

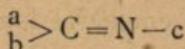
É de crer pois que os quatro átomos da molécula

estejam no mesmo plano: na verdade, se as valências do azoto fossem dirigidas segundo as arestas dum triedro, a molecula teria uma configuração dissymétrica, em contradicção com a sua inactividade optica. A molecula plana, ao contrario,



é provavel que não dê logar a duas posições de equilibrio diferentes; pelo menos não ha exemplô disso.

Todavia, embora os compostos do typo considerado não dêem origem a estereoisomeros, conhecem-se isomerias estereochimicas em corpos em que o atomo de azoto trivalente está unido por uma ligação dupla a um atomo de carbono. Os corpos



offerecem com effeito um exemplo de isomeria muito parecida com a isomeria dos derivados ethylenicos na estereochimica do carbono.

A explicação que parece mais conforme aos factos e que hoje é geralmente admittida, deve-se a Hantzsch e a Werner (1).

Imaginemos por um pouco a fig. 48 modificada de maneira que a valencia c do azoto fique situada

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXIII, p. 1 e 1243.

no plano das outras duas juntamente com as valências da ligação dupla do carbono; este plano seria evidentemente perpendicular à aresta ab do tetraedro do carbono.

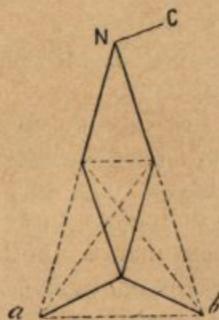


Fig. 48

Ora Hantzsch e Werner admittem que a valência c do azoto, em virtude das acções dos radicaes a e b , se desvia para um lado ou para outro do plano das outras duas, dando em geral lugar a duas posições

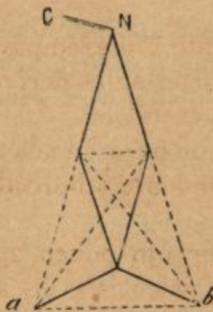


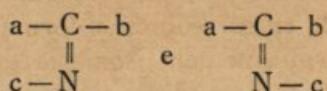
Fig. 49

de equilibrio diferentes (fig. 48 e 49). Na verdade a isomeria em questão desaparece desde que os radi-

caes a e b se tornem iguaes, sendo então provavel que a valencia c não experimente desvio.

Esta theoria é tanto mais verosimil quanto é certo que a consideração de acções entre radicaes, que não estam directamente ligados, intervem com frequencia na estereochimica do carbono.

Em tal modo de vêr, as moléculas sam planas, e dahi o uso das fórmulas



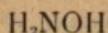
em logar das representações estereochimicas.

Ao mesmo tempo torna-se evidente a analogia que ha entre a isomeria do azoto trivalente e a isomeria geometrica do carbono. Como no caso do carbono, com effeito, a molécula é plana, não ha actividade optica, e os isómeros apresentam differenças que interessam as diversas propriedades physicas e chemicas. Dá-se-lhe o nome de *isomeria geometrica do azoto*.

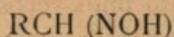
Os dois isómeros apresentam não só estabilidade differente, mas tem a propriedade caracteristica de mudar muito facilmente de configuração.

2. APPLICAÇÕES. PROBLEMA DA CONFIGURAÇÃO

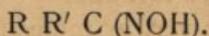
Como é sabido, dá-se o nome de oximas ás funcções que derivam da união dum aldehyde e da hydroxilamina



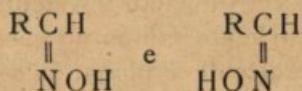
com perda duma molecula de agua. Temos pois que distinguir as aldoximas



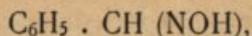
e as cetoximas



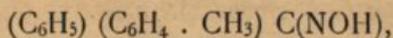
Ora em geral cada oxima, com uma determinada estructura, pôde existir sob duas fórmias bem distintas, que se explicam pela isomeria geometrica do azoto. Uma das fórmias denomina-se *synoxima* e a outra *antioxima*. No caso das aldoximas esses nomes correspondem respectivamente ás configurações



Os exemplos conhecidos sam numerosos. Citaremos a aldoxima benzylica



conhecida de ha muito, e a cetoxima phenyltoluylica

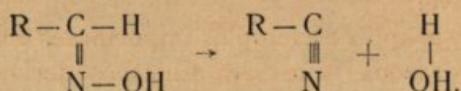


cujos ismeros, bem como os das outras cetoximas, foram previstos pela theoria antes de serem descobertos.

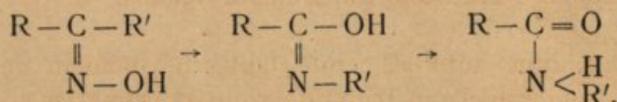
A questão capital a que dá origem o estudo des-

tes isómeros tem em vista determinar a sua configuração.

Para o caso das aldóximas, a reacção diferencial mais importante consiste na facilidade com que a synóxima em comparação com a antioxíma se transforma em nitrilo, perdendo água,



Para o caso das cetóximas, o método mais geral é baseado numa reacção descoberta por Beckmann e que se reduz a uma migração molecular. Quando se faz actuar sobre uma oxíma certos reagentes tais como o pentachloreto de phosphoro, o ácido sulfúrico concentrado, etc., um dos grupos ligados ao carbono e o hydroxilo ligado ao azoto trocam entre si os lugares; frequentemente o corpo obtido transforma-se na amida isomérica:



Admitte-se como é natural, que os grupos emigrantes occupam posições vizinhas.

Já dissemos que os estereoisómeros do azoto se distinguem pela facilidade com que mudam de configuração. No caso das oxímias, a transformação dum estereoisómero noutro pôde effectuar-se espontaneamente, ou sob a acção do calor, ou ainda sob a influencia de certos reagentes. Às vezes é total, outras

porém é incompleta e dá origem então a um estado de equilíbrio que depende das condições exteriores e da natureza da oxima: sam os casos de tautomeria de configuração a que nos referimos anteriormente (p. 6).

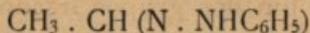
A transformação tem logar em geral, mas nem sempre, no sentido do isomero menos estavel para o mais estavel.

Outro grupo de exemplos importantes é fornecido pelas hydrazonas que sam funcções derivadas dos aldehydes quando se unem ás hydrazinas



ou seus derivados, com perda duma molecula de agua.

Assim a phenylhydrazona do aldehyde acetico



offerece um genero de isomeria semelhante ao das oximas, como era de esperar dada a existencia dum carbono e um azoto duplamente ligados.

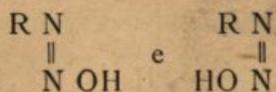
Alguns autores, como Hantzsch, incluem entre as isomerias geometricas do azoto as isomerias apresentados pelos corpos que conteem o grupo



Outros porém, como Bamberger e Meyer, consideram a isomeria dos compostos diazoicos como uma isomeria de estrutura explicavel pelas fórmulas



A questão não está ainda resolvida. É certo contudo que é difícil justificar e até fazer ideia das configurações



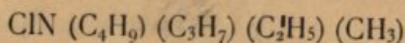
propostas por Hantzsch.

II

AZOTO PENTAVALENTE

As isomerias estereochimicas dos compostos do azoto pentavalente, menos importantes, talvez por menos estudadas, não deixam contudo de ser curiosas. Algumas offerecem uma analogia evidente com a isomeria devida ao carbono asymetrico.

Foi Le Bel (1) quem descobriu este facto do maior interesse: se as cinco valencias do azoto sam saturadas por cinco radicaes differentes, o composto resultante é susceptivel de existir sob duas fórmias inversas opticamente activas. Tal é o caso do chloreto de isobutylpropylethylmethylammonio



cuja fórmula inactiva, obtida por substituição a partir do chloreto de ammonio, Le Bel desdobrou por meio do *penicillium glaucum*. Este corpo, bem como os seus derivados activos que Le Bel preparou, tornam-se racemicos com extrema facilidade.

Ora desde que dois grupos se tornam identicos, a isomeria e a actividade optica desaparecem. Por

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, CXII, (1891), p. 724.

isso a este genero de isomeria se costuma dar o nome de *isomeria optica do azoto* ou *isomeria do azoto asymetrico*.

Mas a explicação exacta não parece simples nem facil de encontrar.

As cinco valencias do azoto, bem que iguaes, distinguem-se pelos logares relativos que fazem occupar aos grupos saturantes, por isso que não se podem distribuir regularmente cinco pontos sobre uma esphera. Victor Meyer van't Hoff, e outros chimicos admittem que tres valencias se acham dispostas num plano e as outras duas em direcções perpendiculares e esse plano, dum lado e doutro. Suppõe-se que sam estas as valencias supplementares do azoto trivalente.

Resulta para a molecula a configuração dum dupla pyramide triangular com o atomo de azoto no centro (fig. 50).

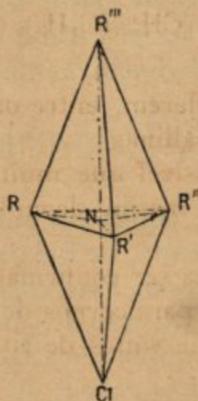


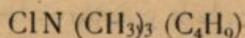
Fig. 50

Este esquema que admite, é verdade, uma imagem não sobreponivel no caso considerado, dá comtudo origem a graves difficuldades. Effectivamente

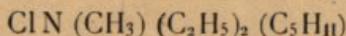
no caso de serem differentes todos os radicaes unidos ao azoto, como no caso em que ha dois, tres, e até quatro radicaes iguaes, a theoria prevê muitas fórmias isomericas, algumas inactivas indesdobraveis, que não teem sido obtidas.

Em parte o facto talvez se possa attribuir á raridade das investigações experimentaes sobre o assumpto.

É certo que Le Bel(1) descobriu em compostos de azoto pentavalente fórmias estereochimicas inactivas e indesdobraveis. Tal é o caso do corpo



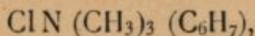
que é conhecido sob duas fórmias isomericas. Collie obteve um resultado analogo com o corpo



Estes isomeros differem, entre outras propriedades, pelas fórmias crystallinas.

Tambem é possivel que muitas fórmias previstas sejam instaveis ou mesmo deem logar a phenomenos de tautomeria.

É o que tende a ser confirmado pelo facto de Le Bel não ter obtido para corpos de radicaes mais leves do que aquelles que vimos de citar, como é o corpo



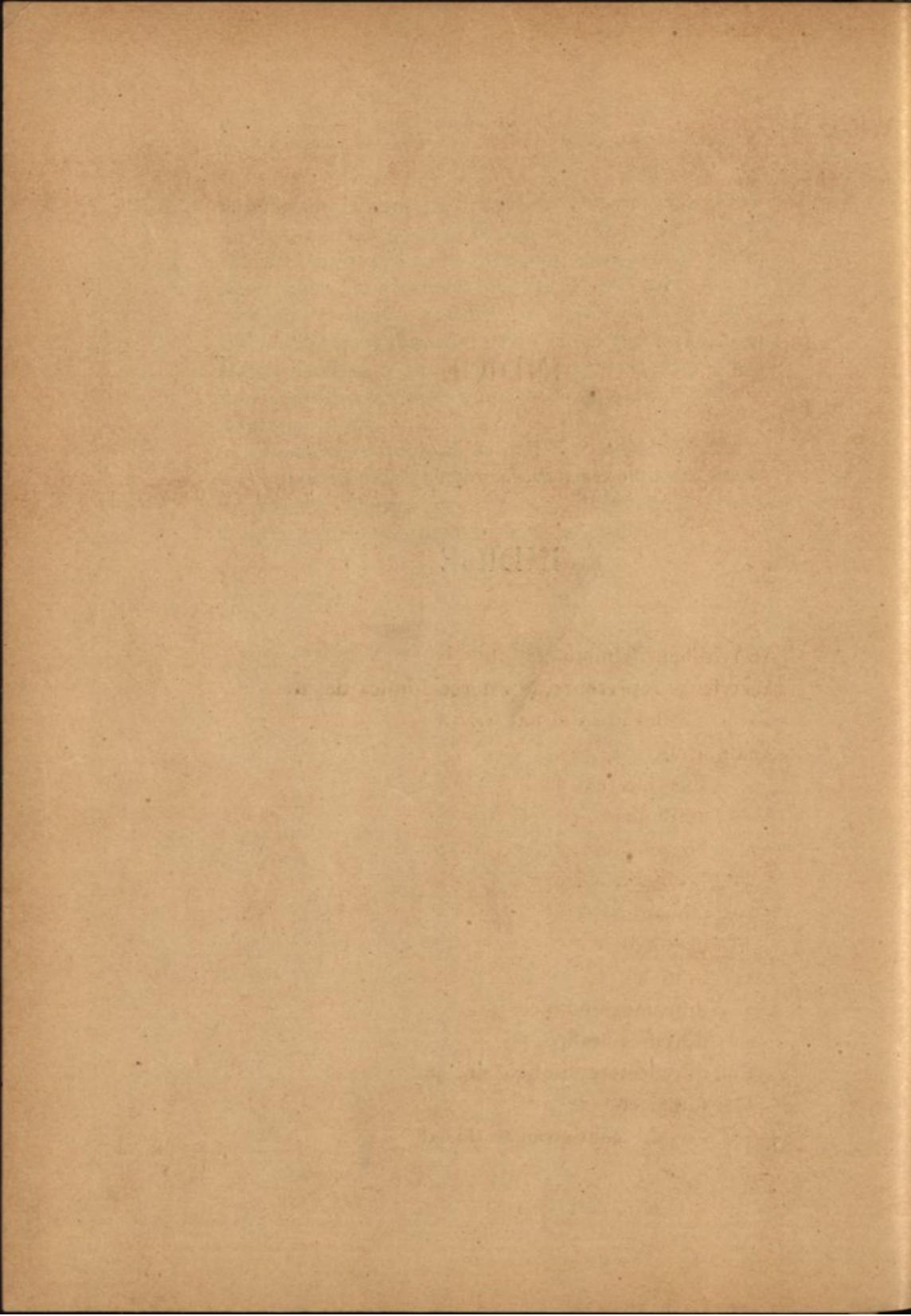
(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, CX, p. 944.

uma isomeria analoga. Le Bel (1) chegou á conclusão de que, mesmo no caso de serem diferentes os cinco radicaes unidos ao azoto, a fôrma dssymetrica obtida só é tanto mais estavel quanto a molecula é mais rica em radicaes pesados ou volumosos; do contrario esta fôrma muda-se por via de racemização na fôrma inversa, a ponto de ser impossivel criar a isomeria optica quando o número de atomos de carbono é inferior a dez.

Duas coisas todavia se podem considerar provadas: 1) os atomos do chloreto de ammonio não estam no mesmo plano; 2) os quatro hydrogenios desse composto não occupam posições identicas.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, CXXX, (1900), p. 1552.

INDICE



INDICE

A

- Acetyldibenzoylmethana, 10
- Acetylena, representação estereochimica da, 63.
- » flexão axial na, 64.
- Acido acetico, 14, 28.
- » acetylacetico, 8.
 - » aminobenzoico, 76.
 - » benzoico, 73, 74, 75, 76, 77.
 - » bromobenzoico, 76.
 - » cinnamico, 41.
 - » cyanhydrico, 6.
 - » cyanico, 7.
 - » dibromocinnamico, 41.
 - » dihydroptalico, 69.
 - » dihydroterephtalico, 96, 98.
 - » fumarico, 57.
 - » » configuração do, 58.

- Acido glutarico, 45.
- » hexahydroterephthalico, 98.
 - » hexahydrobenzoico, 68.
 - » lactico, 4.
 - » maleico, 57.
 - » » configuração do, 58.
 - » malico, 28.
 - » mannosacharico, 46.
 - » metaoxybenzoico, 78.
 - » monochloroacetico, 14.
 - » mononitroacetico, 14.
 - » opianico, 80.
 - » orthooxybenzoico, 78.
 - » saccharico, 46.
 - » salicylico, 78.
 - » tartarico, 3, 31, 33, 43, 44, 47.
 - » tetrahydroterephthalico, 96, 98.
 - » terephthalico, 98.
 - » trimethylen-dicarbonico, 66.
- Acidos hydrophthalicos, 69.
- » hydroterephthalicos, 96.
 - » oxybenzoicos, 72, 73, 75, 76, 77, 78.
 - » oxybutyricos, 48.
- Actividade optica, 25.
- Açucares, 45.
- Alcoolase ou zymase, 33.
- Aldoximas, 109.
- Aldoxyma benzylica, 109.
- Annalen der Chemie, Liebig's, 4, 9, 75, 90, 92, 93,
104.

- Aminomethylbenzina, 75.
Analysadores, 25.
Anschütz, 58.
Antioxima, 109.
Antipodas opticos, 25.
Arabinose, 45.
Armstrong, 89.
Asparagina, 31, 32.
Azoto asymetrico, isomeria do, 114.
» estereochimica do, 105-116.
» isomeria geometrica do, 108.
» isomeria optica do, 114.
» pentavalente, estereochimica do, 113-116.
» trivalente, estereochimica do, 105-112.

B

- Baeyer (A. von), 52, 64, 68, 69, 71, 86, 90, 95, 96,
98, 99, 100, 101, 104.
Bamberger, 111.
Bases da estereochimica, 12-16.
Beckmann, 110.
Behal, 79.
Bel (Le), 5, 18, 29, 36, 56, 60, 79, 113, 115, 116.
Benzina, configuração molecular da, 81-85.
» constituição da, 71-104.
» dados experimentaes para o problema da
constituição da, 72-80.
» derivados disubstituidos da, 77-79.

- Benzina, derivados monosubstituidos da, 73-76.
- » derivados pentasubstituidos da, 79, 81.
 - » Exame das fórmulas. Productos de adição da 95-101.
 - » fórmula centrica da, 89, 100.
 - » fórmula diagonal da, 88.
 - » fórmula oscillatoria da, 92.
 - » fórmula prismatica da, 81.
 - » hexachloreto de, 97.
 - » inactividade optica dos productos de substituição da, 79-80.
 - » indivisibilidade dos seus productos de substituição em antipodas opticos, 79-80.
 - » ligações atomicas na molecula da, 86-94.
 - » metaderivados da, 78, 84.
 - » orthoderivados da, 78, 84.
 - » paraderivados da, 78, 84.
 - » problema da constituição da, 71.
 - » representação estereoquímica da, 103.
 - » series de derivados disubstituidos da, 78.
- Benzylo, 27.
- Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 8, 33, 39, 44, 52, 58, 61, 69, 74, 81, 88, 90, 91, 99, 106.
- Berthelot, 5.
- Bischoff, 4.
- Boudouard, 98.
- Bromomethylbenzina, 75.
- Buchner, 33.
- Bulletin de la Société chimique, 5, 34, 60, 81, 102.
- Butlerow, 4, 9.

C

- Camphora ordinaria, 27.
Carbono asymetrico, noção de, 23, 34, (nota).
Carbono asymetrico, theoria do, 21-34.
Carius (L.), 4.
Casos limites de tautomeria, 11, 93.
Cetoxima phenyltoluylica, 109.
Cetoximas, 109.
Chabrié, 34.
Chloreto de ethylena, 36.
Chloreto de isobutylpropylmethylammonio, 113.
Cinchonina, 33.
Cis (modificação), 55.
Collie, 115.
Claisen, 9.
Claus, 88, 89, 95, 97.
Compostos acetylenicos, 62-64.
» com carbonos asymetricos iguaes, 42.
» com dois carbonos asymetricos, 39.
» com n carbonos asymetricos, 42.
» com um carbono asymetrico, 23, 27, 32, 38,
» de cadeia aberta e ligações multiplas,
54-64.
» de cadeia aberta e ligações simples, 21-53.
» de cadeia fechada, 65-69.
» diazoicos, isomeria dos, 111.
» ethylenicos, 54-62.

- Compostos moleculares, 30.
- » opticamente activos, 25.
 - » saturados e de cadeia aberta, representação estereoquímica dos, 38.
- Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 3, 113, 115, 116.
- Constituição da benzina, 71-104.
- Configuração da arabinose, 47.
- » da benzina, 81-85.
 - » das oximas, 110.
 - » das polymethylenas, 65.
 - » da trimethylena, 65.
 - » de antipodas ópticos, 44.
 - » de isómeros não enantiomórficos, 44.
 - » do ácido fumarico, 58.
 - » do ácido maleico, 58.
 - » dos estereoisómeros de carbonos assimétricos, 44-47.
 - » dos isómeros etilénicos, 56, 60.
 - » molecular, noção de, 4.

D

- Dewar, 94.
- Derivados bissubstituídos das polymethylenas, 66.
- » da hexamethylena, 68.
 - » dissubstituídos da benzina, 77-79.
 - » monossubstituídos da benzina, 73-76.
 - » pentasubstituídos da benzina, 79, 81.

- Dihydrobenzina, 96.
Diacetylena, 63.
Diferença de acção sobre o mesmo corpo activo, 25.
» da fôrma crystallina, 25.
» do poder rotatorio, 25.
Dimethylethylene, 56.
Dissymetria crystallina, 27.
» molecular, 27.

E

- Eixo de dois carbonos, 35.
Enzymas, definição de, 33.
Erlenmeyer, 11.
Eschema da ligação dupla, 54.
» da ligação tripla, 62.
» da ligação simples dos carbonos, 34-38.
Estabilidade do nucleo benzinico, 99, 102.
» interna da molecula, 12.
Ester acetylacetico, 9.
Estereochimica do azoto, 105-116.
» do carbono, 21-69.
Estereoisomeros, noção de, 19.
Ester formylphenylacetico, 9.
Estructura molecular, noção de, 1, 2.
Ethana, fórmula estereochimica da, 34.
Ethenanitrilo, 1.
Ethylene, fórmula estereochimica da, 54.
» flexão axial na, 64.

F

- Fermentação alcoólica, 33.
- Fischer, 39, 42, 44, 45.
- Flexão axial na hexamethylena, 52.
- » na pentamethylena, 51.
 - » na tetramethylena, 51.
 - » na trimethylena, 51.
 - » axial, noção de, 50.
- Fluorchlorobromomethana, 28.
- Formação de cadeias fechadas, 50.
- Fórmulas activas, 24-28.
- » cetonicas, 7.
 - » dextrogyras, 25, 26 (nota).
 - » direitas, 24, 25 (nota).
 - » enantimorphicas, 24.
 - » enolicas, 7.
 - » esquerdas, 24, 25 (nota).
 - » inactivas indesdobraveis, 43.
 - » inactivas racemicas, 29.
 - » levogyras, 25, 26, (nota).
- Fórmulas de estructura, 2.
- » de projecção de Fischer, 39.
- Fraunhofer, 27.
- Friedel, 88, 91, 93, 102, 104.

G

- Gautier (M.), 34.
Glycose, 33, 46.
Guye (Ph. A.), 34, 40.

H

- Hantzsch (A.), 34, 106, 107, 111, 112.
Henry (L.), 13.
Henninger (A.), 78.
Heptana, 28.
Hexachloreto de benzina, 97.
Hexamethylena, 52, 86, 96.
Hexamethylena, derivados da, 68.
Hexoses, 46.
Hoff, van't, 5, 18, 29, 34, 49, 54, 56, 71, 72, 81,
82, 83.
Hübner, 75, 78.
Hydrazinas, 111.
Hydrazonas, 111.
Hydrobenzinas, 98.
Hydroxilamina, 108,
Hypothese fundamental da estereoquímica, 17-19.

I

- Identidade dos carbonos asimétricos, 42.
Igualdade das valências do carbono, 13-16.

- Igualdade dos pares de valencias do carbono, 16.
Inactividade optica de combinações aromaticas de origem vegetal, 80.
Inactividade optica dos productos de substituição da benzina, 79-80.
Inosite, 34, 68,
Instituto (O), 3.
Insufficiencia das fórmulas de estrutura, 1-11.
Introduccão á estereochemica, 1-19.
Isomeria cis-trans, 55.
 » do azoto asymetrico, 114.
 » dos compostos diazoicos, 111.
 » geometrica do azoto, 108.
 » optica do azoto, 114.
 » em moleculas de igual estrutura, 3-6.
 » ethylenica, 55.
 » geometrica, 55.
 » physica, 4.
Isomeros em equilibrio chimico, 9.
 » estereoquimicos, 19.
 » inversos, 24, 25 (nota).
 » ordinarios, 24.
 » opticos, 25.
Iodeto de methylo, 11,

K

- Kekulé, 4, 8, 58, 69, 72, 91, 92, 93, 94, 95, 97, 98,
 99, 100, 101, 102, 103, 104.
Knorr, 9, 11, 93.
Koerner, 78, 83.

L

- Laar (C.), 8.
Lactona, 48.
Ladenburg, 72, 74, 81, 87, 88, 91.
Le Bel, 5, 18, 29, 36, 56, 60, 79, 113, 115, 116.
Lewkowitsch, 79.
Liebig's Annalen der Chemic, 4, 9, 75, 90, 92, 93,
104.
Liebermann, 42.
Ligação dupla, representação estereochimica da, 54.
» dupla, algumas propriedades da, 60.
» movel, principio da, 36.
» simples, 35.
» tripla, representação estereochimica da, 62.
» tripla, algumas propriedades da, 63.
Lyxose, 45.

M

- Mannose, 46.
Maquenne, 68.
Marckwald (Willy), 80, 93,
Meunier, 104.
Methana, eschema tetraedrico da molecula da, 18, 21.
» derivados monosubstituidos da, 22.
» derivados disubstituidos da, 22.
» derivados trisubstituidos da, 23.

- Methodo chimico, 32.
» physico, 32.
» physiologico, 33.
Methylallylethylena, 57.
Methylbromobenzina, 75.
Methylcarbylamina, 2.
Meyer, 79, 111, 114.
Meyerhoffer, 5.
Molecula asymetrica ou dissymetrica, 23.
Monod, 68, 102, 104.
Movimentos atomicos e moleculares, 5, 82, 92.

N

- Naphtalina, 99.
Narcotina, 80.
Naumann 24, 61, 64.
Nitromethana, 13.
Nucleo benzinico, estabilidade do, 99, 102.
» benzinico, estados limites do, 100.

O

- Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften, 4.
Oximas, configuração das, 110.
Oximas, definição de, 108.

P

- Pasteur, 3, 32.
Paterno, 4.
Penicillium glaucum, 13, 113.
Pentamethylena, 51.
Pentoses, 45.
Petermann, 75, 78.
Phenol, 72, 73.
Phenylhydrazona do aldehyde acetico, 111.
Phloroglucina, 99.
Phosphato de ammonio, 33.
Plano anular, 65.
» axial, 54.
» de polarização, 25.
Poder optico ou rotatorio, 25:
» rotatorio especifico, 26.
Polarizador, 25.
Polymethylenas, configuração das, 65.
» derivados bisubstituidos das, 66.
Posição avantajada ou favorecida, 37.
» α , 49.
» β , 50.
» γ , 50.
» δ , 50.
Previsão de isomerias, 38-44.
Principio da ligação movel, 36.
Principios relativos a compostos ethylenicos, 56.

- Princípios relativos a compostos com um carbono
asymétrico, 23, 27, 32.
Processos de desdobramento dos isómeros inversos,
32, 33.
Proost, 69.
Propana, fórmula estereochímica da, 37.

R

- Racemato de amoníaco, 33.
Racémicos, 28-34.
» noção de, 29.
Racemização, 47.
Raio polarizado, 25.
Reacções internas da molécula, 48.
Regra de Erlenmeyer, 11.
Ribose, 45.

S

- Saccharomyces cerevesiae*, 33.
Sal de Glauber, 30.
Sammlung chemischer und chemisch-technischer
Vorträge herausgegeben von Ahrens, 80, 93.
Schützenberger, 98.
Sousa Gomes, 3, 83.
Sulfato de estrychnina, 27.
Synoxima, 109.

T

Tartaratos duplos de sodio e ammonio, 31.

Tautomeria, 6-11

» casos limites de, 11, 93.

» de configuração, 6 111.

» de estrutura, 6.

Tautomeros gazosos, 10.

» liquidos, 10.

» solidos, 10.

Temperatura de transformação, 30.

Tensão molecular, 52.

Tetramethylena, 51.

Theoria da estrutura, 1, 2, 3.

» do carbono asymetrico, 21-34.

Thomsen, 81.

Trans (modificação), 55.

Transposição molecular, 47.

Trimethylena, 51.

» configuração da, 65.

V

Valencia, 2.

van't Hoff, 5, 18, 29, 34, 49, 54, 56, 71, 72, 81, 82, 83.

von Baeyer, 52, 64, 68, 69, 71, 86, 90, 95, 96, 98,

99, 100, 101, 104.

W

- Walden, 4.
Werner, 106, 107.
Wislicenus (Johannes), 4, 37, 60.
Wislicenus (Wilhelm), 9.
Wroblevsky, 76, 79.
Wurtz, 78, 79, 88, 102, 104.

X

- Xylose, 45.

Z

- Zeitschrift für physikalische Chemie, 13.
Zymase ou alcoolase, 33.

Quanto a publicações periodicas, vam indicadas neste indice apenas aquellas que consultei.

ALVARO DE MATTOS.

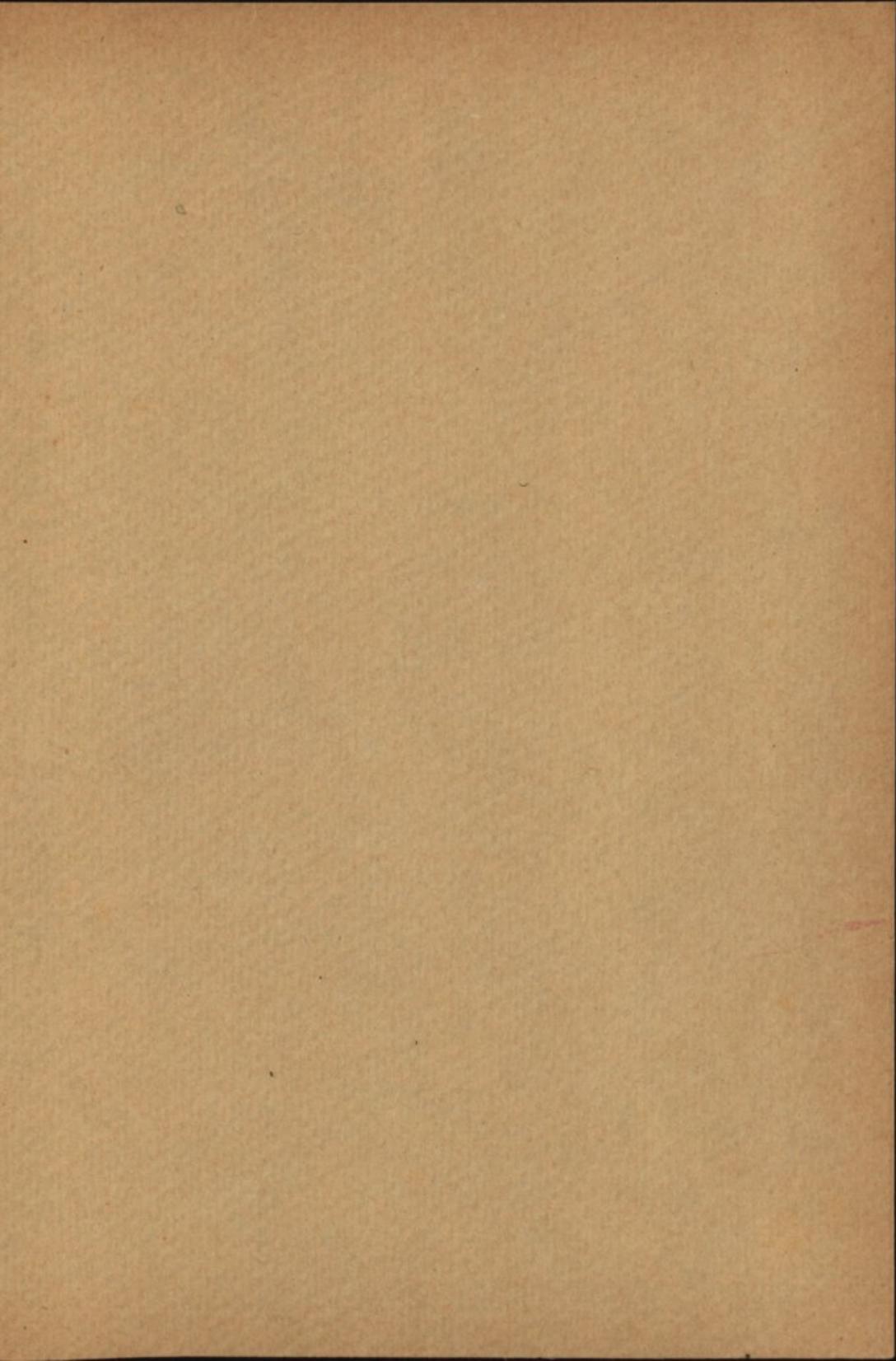
Alem de alguns erros orthographicos de pouca importancia, escapou na revisão o seguinte: na pag. 12 linha 4, *a que já nos referimos*, que deve supprimir-se poisque dizia respeito a uma parte do original que mais tarde se modificou e na pag. 57 linha 9, *quatro*, que terá de ser substituido por *tres*.



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FCTUC - Química



1325144336



26

12

12



A. BASTO

LICÇÕES
DE
ESTEREO-
CHIMICA