

1953
- 104 -

PROGRAMA ANALITICO DE QUIMICA
ORGANICA

PRIMER CURSO

Bolilla 1.- Introducción histórica. Obtención y purificación de las sustancias orgánicas. Constantes de pureza. Análisis cualitativo. Dosaje de C, N, O, H y otros elementos. Fórmulas centesimal empírica y molecular. Naturaleza del Carbono: su valencia; igualdad de esas valencias. Encadenamiento de los átomos de carbono; uniones homo y heteropolares. Isomería y polimería. Evolución de las fórmulas de estructura. Radicales; función soporte y funciones derivadas. Establecimiento de las fórmulas de constitución. Divisiones de la Química Orgánica.

Bolilla 2.- Hidrocarburos saturados. Definición. Estado natural de los hidrocarburos parafínicos. Métodos de preparación. Procedimiento de reducción catalítica de Sabatier-Senderens-Bergius y Fischer. Síntesis de Würtz y su interpretación. Procedimiento de Grignard. Método de Kolbe. Propiedades físicas. Homología. Isomería. Principios generales de nomenclatura. Propiedades químicas. Acción de los halógenos. Oxidación y combustión. Acción del calor: cracking. Metano. Gas de alumbrado. Etano y parafinas superiores. Petróleo y derivados. Teoría sobre su formación. Elaboración del petróleo. Liquidación del carbón.

Bolilla 3.- Hidrocarburos no saturados. Definición y nomenclatura. Hidrocarburos etilénicos. Preparación. Deshidratación de los alcoholes. Método de metilación completa. Propiedades físicas. Exaltación de la refracción molecular. Propiedades químicas. Actividad. Acción de los halógenos y ácidos. Hidratación y oxidación. Ozónidos. Polimerización. Naturaleza de la doble ligadura y enlaces dobles. Aleno. Butadieno. Sistemas conjugados de Thiel. Isopreno; su importancia y síntesis. Diálculo; mircenos y escualeno.

Bolilla 4.- Acetileno y sus homólogos. Constitución y nomenclatura. Preparación y propiedades características: acetiluros; polimerización e hidratación. Derivados halogenados de los hidrocarburos saturados. Formación. Disimulación del halógeno en la molécula hidrocarbonada; su relatividad. Cloruros, bromuros y yoduros alquílicos. Derivados dihalogenados del etileno, etilideno y homólogos. Derivados polihalogenados: yoduro de metileno. Cloroformo, bromoformo e yodoformo. Tetracloreto de carbono. Halogenuros del acetileno, del propargilo y del alileno. Tricloroetileno; tetra y hexa cloroetano.

Bolilla 5.- Alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Estado natural, preparación y síntesis. Isomería, nomenclatura. Propiedades físicas. Propiedades químicas: alcoholatos; oxidación y esterificación. Alcohol metílico. Alcohol etílico, su obtención. Fermentación alcohólica. Su interpretación por Noubert. Aplicaciones: bebidas alcohólicas; carburantes y alcohol desnaturalizado. Alcoholes propílicos; butílicos y amílicos. Actividad óptica: estereoisomería. Teorías de Le Bel y Van't Hoff: carbono asimétrico; formas enantioformas y antípoda óptica. Alcoholes superiores. Alcoholes no saturados: vinílico y alílico. Alcoholes tersénicos: citronel, geraniol y linalol. Alcohol propargílico.

Bolilla 6.- Eteres óxidos. Formación; propiedades físicas y químicas. Eteres simples y éteres mixtos. Eter común. Eter amílico. Compuestos de "oxonio". Peróxidos. Tioalcoholes o mercaptanos. Tioéteres o sulfuros alquílicos. Eteres sales o ésteres de los ácidos minerales. Del ácido hipocloroso. Del ácido sulfúrico; sulfatos neutros de metilo y de etilo. De ácido sulfuroso; su isomería con los ésteres
(sigue hoja 2)

sulfónicos. De los ácidos nítrico y nitroso. Nitro y nitrosoderivados. Ácidos nítrónicos. Nitroles y pseudo nitroles. Ácidos nítrólio. Esteres de los ácidos fosfóricos, bórico y silíceo.

Bolilla 7.- Constitución; nomenclatura e isomería. Aminas primarias secundarias y terciarias; bases amonio. Formación y síntesis. Métodos de preparación según Wurtz y Hoffman. Procedimientos por reducción según Zinin y Medius. Degradación de ácidos según Hoffman y Curtius. Propiedades físicas y químicas. Separación de las aminas. Bases de amonio y óxidos de aminas, con actividad óptica. Aminas halogenadas. Nitro y nitroso aminas. Tio aminas; ácidos sulfánicos. Hidracinas y derivados. Hidroxilaminas alfa y beta. Azo y diazometano. Tetrazonas. Dimetilhidrazona y diazoaminometano.

Bolilla 8.- Derivados orgánicos de los metaloides y de los metales. Fosfinas; óxidos de trialkilfosfinas. Arsinas: cacodilo y ácido cacodílico. Ácido monometilarsínico. Arrhenal. Estibinas y bismutinas. Derivados del silicio. Silicononano; silanoles. Compuestos del estado bi y tetravalentes; estanonas. Ácidos estagnicos y estanonos. Combinaciones ópticamente activas del estaño. Derivados organoplásticos; tetraetilplomo; triciclo-~~de~~ plomo; bencilplomo. Compuestos del boro y del aluminio. Derivados organomagnesianos. Reactivo de Grignard. Estructura. Su importancia en la síntesis orgánica. Compuestos del zinc y del mercurio. Derivados orgánicos de los metales alcalinos; su gran reactividad.

Bolilla 9.- Aldehídos. Fórmula general. Nomenclatura. Modos de formación. Propiedades. Oxidabilidad de los aldehídos. Reacción de Schiff. Metanal y etanal. Polimerización para y metaldehído; paraformaldehído, trioximetileno. Condensación. Aloles, reacción de Cannizzaro. Derivados halogenados: cloral. Acetales. Combinaciones bisulfíticas; sulfoxilatos y decolorantes industriales. Reacción de las cianidrinas. Condensaciones con el amoníaco. Urotropina. Aldoximas. Semicarbazonas. Hidrazonas. Aldehídos no saturados: acroleína, citronelal y citral. Tio aldehídos, polímeros.

Bolilla 10.- Cetonas. Clasificación: simples y mixtas. Nomenclatura. Síntesis y preparación. Acetona y butanona. Propiedades físicas y químicas. Diferencias con los aldehídos. Reacciones de condensación. Óxido de masitilo; forona y metasilino. Reducción de las cetonas. Pinacona. Transposiciones pinacónica y retropinacólica. Oxinas y su isomería esteroquímica. Betazinas e hidrozinas. Semi carbazonas. Cloratonas. Derivados amoniacaes: triacetonaaminas. Tio acetonas: mercaptoles. Sulfonal, trional y tetronal. Metilheptanona. Pseudotanonas.

Bolilla 11.- Ácidos. Constitución. Estado natural y síntesis. Ácido fórmico. Ácido acético. Vinagre: fermentación acética. Destilación de la madera. Ácidos butíricos; valerianico y homólogos. Ácidos grasos superiores; ácido palmítico; esteárico, etc. Degradación de los ácidos grasos; ácidos no saturados. Isomerías. Ácidos orotónicos; oleico, elaidínico. Labilidad de la doble ligadura. Ácido ricinoleico. Ácidos linólico y linolénico. Ácidos acetilénicos. Esteres: de fruta; ceras; grasas y aceites. Glicéridos y fosfátidos. Estado natural. Obtención y síntesis. Límite y velocidad de esterificación. Hidrólisis. Saponificación de las grasas. Jabones.

Bolilla 12.- Derivados de los ácidos. Por substitución en el carboxilo. Halogenuros de ácidos: cloruros, bromuros y yoduros. Anhídridos. Cetonas: aldo y cetocetonas; su reactividad. Amidas; su tautomería. Imidocéteres. Amidinas. Amino oximas e hidroxamoxinas. Ácidos hidroxámicos. Hidrazidas; hidrazidinas. Azidas. Tioácidos tioamidas e imideticéteres. Ácido cianídrico. Cianógeno y sus halogenuros. Cianuros simples y compuestos. Ferro y ferricianuros. Nitroprusiados. Nitrilos y isonitrilos, o carvilaminas. Síntesis y propiedades diferenciales.

(Sigue hoja 3)

Bolilla 13.- Alcoholes bivalentes o glicoles. Formación. Etanodiol y homólogos. Oxidos de etileno; su reactividad característica. Dioxano. Derivados halogenados; halohidrinatos. Diclora-pentano. Glicoles sulfurados. Sulfuros de etileno y de dicloroacetileno. Derivados sulfínicos y sulfónicos. Acido isotiónico; taurina. Aminoglicoles: colamina, colina y neurina. Diamina: putrescina y cadaverina. Etileniminas. Aminoaldehidos: muscarina. Derivados de oxidación de los glicoles: aldeoles y cetoles; sus estructuras. glicoxal. Dicetonas, diacetilo, acetilacetona. Oximas: hidrazonas y oxazonas, dimetilgloxima.

Bolilla 14.- Acidos alcoholes. Clasificación e isomerías. Síntesis y propiedades. Acido glicólico; ácidos lácticos. Lactonas. Acidos halogenados. Acidos aminados. Estado natural. Síntesis y propiedades. Glicocola. Sarcosina y betaína. Alanina, leucina e isoleucina. Lactamas y lactimas. Acidos diaminados; ornitina y lisina. Oxiaminados: serina. Tioaminados: cistina y cisteína. Proteínas, composición y caracteres principales. Productos de hidrólisis. Dipeptidos, polipeptidos y estructura de la molécula proteica. Acido aspártico y asparagina. Estereoquímica de los aminoácidos: transposición de Walden. Acido diazo acético y sus ésteres. Su empleo en la síntesis.

Bolilla 15.- Acidos aldehídicos y cetónicos. Acido glicoxílico. Acido pirúvico. Acetilacetato de metilo. Preparación. Desmotropía. Reacciones de condensación y de desdoblamiento cetónico y ácido. Interpretación y aplicaciones. Acido levulínico. Acidos bibásicos. Métodos generales de preparación y propiedades. Acido oxálico; sus amidas. Acido malónico y sus ésteres. Labilidad del hidrógeno metilénico y formación de derivados sodados. Reacciones sintéticas y su interpretación. Acido succínico; anhídridos; amidas y compuestos cíclicos. Acidos glutárico; adípico; pinélico y subérico.

Bolilla 16.- Acidos orgánicos bíbásicos. Acidos tartrónico y mesonálico; málico y oxalacético. Acidos maleico y fumárico. alótartárico. Acidos tartáricos; destrógiro y levógiro; racémico y meso tartárico. Sistemas inactivos: conglomerados y racematos. Su desdoblamiento espontáneo, biológico y químico. Síntesis asimétrica. Acido cítrico y poliácidos. Polialcoholes. Glicerina; obtención y propiedades. Principales derivados. Glicerofosfatos. Nitroglicerina. Glicerosa. Eritritas. Pentitas: adonita, arabita y xilita. Hexitas: talita, sorbita, manita, idita y dulcita. Sus derivados. Cálculo de isómeros en varios compuestos con varios átomos de carbono asimétricos.

Bolilla 17.- Glúcidos o hidratos de carbono: su clasificación. Propiedades generales de las manosas. Su constitución. Síntesis y degradación de los azúcares. Transformación de un azúcar en otro. Mutarrotación. Glucósidos; acción de las enzimas. Estructura del ciclo hemiacetalico; piranosas y furanosas. Estereoquímica de las manosas. Su representación por fórmulas de proyección y fórmulas de perspectiva. Glicolosa, glicerosas y eritrosa; arabinosa y xilosa. Glucosa y fructosa; su obtención industrial. Galactosa y manosa. Azúcares de alcoholes más elevados. Amino azúcares: quitina.

Bolilla 18.- Hlósidos y heterósidos. Propiedades de los disacáridos. Disacáridos no reductores: trehalosa y sacarosa. Fabricación del azúcar. Bisacáridos reductores: gencianosa, celobiosa, maltosa y lactosa. Constitución de los disacáridos. Tri y tetrasacáridos. Polisacáridos: su clasificación. Propiedades generales y estructura. Polisacáridos de reserva: almidón, glicógeno e inulina. Polisacáridos de sostén: celulosa, lignina, etc. Materias pécticas: gomas. Derivados industriales. Almidones y dextrinas. Pasta de madera; papel. Esteres de la celulosa. Nitrocelulosas/ Algodón pólvora. Colodión y celuloide. Explosivos. Sedas artificiales.

(sigue pág. 4))

Bolilla 19.- Derivados del ácido carbónico. Fosgeno. Carbonatos y ortocarbonatos. Ácido carbónico; uretanos. Urea: constitución e isomerías. Ureínas y ureidas. Ácido hidantoico e hidantoinas. Biuret. Carbocicrazida. Semicarbazida. Carbazidas. Cianamina. Diciandiamina. Guanidina. Glicocianina. Creatina y creatinina. Arginina. Ácidos ciánico e isociánico. Cianúrico e isocianúrico. Ciame. Ácido fulmínico y fulminatos. Derivados del ácido sulfocarbónico. Tiofosgeno. Ácidos xatogénicos y tiocarbánicos. Tiourea. Ácido sulfociánico e isosulfociánico. Sulfocianógeno. Senovoles.

Bolilla 20.- Ureidas de ácidos bibásicos. Ácidos parabásico y barbitúrico. Veronal. Urucilo. Timina. Citonina. Acidodia. lúrico. Aloxana y alantoina. Alonxantina. Murexina. Ácido purpúrico. Ácido úrico. El núcleo de la purina. Constitución y nomenclatura. Síntesis de los principales derivados. Hipoxantina y adenina. Xantina. Guanina. Cafeína. Teofilina. Teobromina.

TRABAJO PRÁCTICO

Parte general

Aislamiento de especies químicas al estado puro. Cristalización y destilación; fraccionada.

- 1.- Determinación del punto de fusión de una sustancia orgánica impura, y purificación por cristalización hasta obtener el punto de fusión de la sustancia pura. (dos muestras).
- 2.- Análisis elemental cualitativo. Investigación de los elementos C, H, N, S, y halógenos. (dos muestras).
- 3.- Dosaje de C e H en una sustancia por combustión.
 - a) Sustancia no nitrogenada sólida. (dos muestras).
 - b) Sustancia no nitrogenada líquida. (una muestra).
 - c) Sustancia nitrogenada sólida. (una muestra).
- 4.- Dosaje de nitrógeno por el método de DUMAS. (dos muestras).

Parte Especial

Preparación de las principales funciones que se indican en el programa teórico. Deberán ejecutarse de acuerdo con las indicaciones del jefe de trabajos prácticos, una preparación químicamente pura de cada una de las siguientes funciones:

- 1.- Derivados halogenados. 2.- Alcoholes. 3.- Aldehídos o cetonas. 4.- Ácidos. 5.- Esteres. 6.- Cloruros y anhídridos de ácidos. 7.- Amidas. 8.- Nitrilos. 9.- Derivados nitrados. 10.- Aminas. 11.- Aminoácidos. 12.- Preparaciones especiales.

BIBLIOGRAFIA

Parte teórica

- Berthsen: Organische Chemie o sus traducciones (italiana e inglesa) (en colaboración con Sudborough).
 Holleman: Tratado de Química Orgánica.
 Karrer: Lehrbuch der Organischen Chemie o su traducción castellana.
 Richter-Anschütz: Chemie der Kohlenstoffverbindungen su traducción inglesa o francesa.
 Swarts: Cours de Chimie Organique o su traducción italiana.
 Fieser: Organic Chemistry o su traducción castellana.

Parte práctica

- Gattermann y Wieland: Prácticas de Química Orgánica.
 Sudborough: Practical Organic Chemistry.
 Cummings, Hooper y Wheeler: Systematic Organic Chemistry.
 Morton: Laboratory Technique in Organic Chemistry, o su traducción. (sigue hoja 5)

ción castellana.

Wertheim: Laboratory Practices in Organic Chemistry.
Les Organic Syntheses para preparaciones especiales.

Obras de consulta

Cohen: Organic Chemistry for Advanced Students.

Houben : Die Methoden der Organischen Chemie, o su traducción francesa por Wely

Meyer, H.: Konstitutionsermittlung Organischer Verbindungen o su traducción francesa.

Meyer V. y Jacobson: Lehrbuch der Organischen Chemie.

Hückel : Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie.

Schlenk y Bergmann : Ausführliches Lehrbuch der Organischen Chemie o su traducción española.

Gilman: Organic Chemistry an Advanced Treatise.

Los grandes tratados y enciclopedias de Beilstein, Guareschi, Thorpe, Ullman, Wurtz, etc.

Los Chemisches Zentralblatt y los Chemical Abstracts como fuentes de información.

A.G.E.C.E.N.

C.G.U.

Comisión de Publicaciones