

1955  
1955  
18 1005

PROGRAMA DE QUIMICA ORGANICA-Primer Curso

Profesor Titular: Dr. Enrique V. Zappi

- BOLILLA 1.-** Introducción histórica. Obtención y purificación de las sustancias orgánicas. Constantes de pureza. Análisis cualitativo. Dosaje de C, H, O, N y otros elementos. Fórmulas centesimal empírica y molecular. Naturaleza del carbono: su valencia; igualdad de esas valencias. Encadenamiento de los átomos del 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 Wurtz y su interpolación. 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. Métodos 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 estructura de las olefinas. Etileno y sus homólogos. Hidrocarburos con dos o más enlaces dobles. Aleno. Butadieno. Sistemas conjugados de Thiele. Isopreno; su importancia y su síntesis. Dialilo; mirceno 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. Disimulación del halógeno en la molécula hidrocarbonada; su relatividad. Cloruros, bromuros y yoduros alquílicos. Derivados dihalogenados del etileno, etileno y homólogos. Derivados polihalogenados: yoduro de metileno. Cloroformo, bromoformo y yodoformo. Tetracloruro de carbono. Halogenuros del acetileno, del propargilo y del alileno. Tricloro-etileno; 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 Neuberg. Aplicaciones: bebidas alcohólicas; carburantes y alcohol desnaturalizado. Alcoholes propílicos: butílicos y amílicos. Actividad óptica: estereoisomería. Teorías de Le Bel y Vant'Hoff: carbono asimétrico; formas enantomórfas y antípoda ópticas. Alcoholes superiores. Alcoholes no saturados: vinílico y alílico. Alcoholes terpenicos; citronelol, geraniol y linaliol. 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 y meroaptanes. Tioeteres o sulfuros alquílicos. Eteres sales o ésteres de los ácidos minerales. Del ácido hipocloroso. Del ácido sulfúrico; sulfatos neutros de metilo y de etilo. Del ácido sulfúroso; su isomería con los ésteres sulfónicos. De los ácidos nítrico y nitroso. Nitro y nitrosoderivados. Ácidos nitrónicos. Nitroles y pseudo nitroles. Ácidos nitrólicos. Ésteres de los ácidos fosfóricos. Bórico y silícico.
- BOLILLA 7.-** Aminas. Constitución; nomenclatura e isomería. Aminas primarias, secundarias y terciarias; bases amonio. Formación y síntesis. Métodos de preparación según Wurtz y Hofman. Procedimientos por reducción según Zinin y Curtius. Propiedades físicas y químicas. Separación de las a-



minas. Bases de amonio y óxidos de aminas con actividad óptica. Aminas halogenadas. Nitro y nitroso aminas. Tioaminas.; ácidos sulfámicos. Hidracinas y derivados. Hidroxilaminas alfa y beta. Azo y diazometano. Tetrazonas. Dimetiltriazeno y diazoaminometano.

BOLILLA 8.- Derivados orgánicos de los metaloides y de los metales. Fosfinas; óxidos de trialquifosfinas. Arsinas; cacodilo y ácido cacodílico; ácido monometilarsínico. Arrhenal. Estibinas y Bismutinas. Derivados del silicio. Silicononano; silanoles. Compuestos del estaño bi y tetravalentes; estanonas, ácidos estannicos y estananos. Combinaciones ópticamente activas del estaño. Derivados organoplúmbicos; tetraetilplomo; tri-ciclo-hexilplomo; bifenilplomo. 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.- Aldehidos. Fórmula general. Nomenclatura. Modos de formación. Propiedades. Oxidabilidad de los aldehidos. Reacción de Schiff. Metanal y etanal. Polimerización: para y metaldehido; paraformaldehido, trioximetileno. Condensación; aldoles, reacción de Cannizzaro. Derivados halogenados: cloral. Acetales. Combinaciones bisulfíticas; sulfoxilatos y descolorantes industriales. Reacción de las cianhidrinas. Condensaciones con el amoníaco. Urotropina. Aldoximas. Semicarbazonas. Hidrazonas. Aldehidos no saturados: acroleína; citronelal y citral. Tioaldehidos, polímeros.

BOLILLA 10.- Cetonas. Clasificación: simples y mixtas. Nomenclatura. Síntesis y preparación. Acetona y butanona. Propiedades físicas y químicas. Diferencias con los aldehidos. Reacciones de condensación. Oxido de mesitilo; forona y mesitileno. Reducción de las cetonas. Pinacona. Transposiciones pinacolínica y retropinacolínica. Oximas y su isomería estereoquímica. Cetazinas e hidrazonas. Semicarbazonas. Clorocetonas. Derivados amoniacales. Triacetaminas. Tioacetonas; mercaptoles; Sulfonal; trional y tetronal. Methilheptenona. Pseudoiononas.

BOLILLA 11.- Ácidos. Constitución. Estado natural y síntesis. Ácido fórmico. Ácido acético. Vinagre; fermentación acética. Destilación de la madera. Ácido butírico; valerianico y homólogo. Ácidos grasos superiores; ácidos palmíticos; esteárico, et. Degradación de los ácidos grasos; ácidos no saturados. Isomerías. Ácidos crotónicos; oleico y elaidínico. Labilidad de la doble ligadura. Ácido ricinoleico. Ácido linólico y linoléico. Ácidos acetilénicos. Esteres: éteres de fruta; ceras; grasas y aceites. Glicéridos y fosfáticos. Estado natural. Obtención y síntesis. Límite y velocidad de esterificación. Hidrólisis. Saponificación de las grasas. Jabones.

BOLILLA 12.- Derivados de los ácidos por sustitución en el carboxilo. Halogenuros de ácidos; cloruros, bromuros y yoduros. Anhídridos. Cetonas; aldo y ceto cetonas; su reactividad. Amidas; su tautomería. Amido éteres. Amidinas. Aminoximas o hidroxamoximas. Ácidos hidroxámicos. Hidrazidas; hidrazidinas. Azidas. Tioácidos; tioamidas e imitodioéteres. Ácido cianhídrico. Cianógeno y sus halogenuros. Cianuros simples y complejos. Ferro y ferricianuros. Nitroprusiatos. Nitrilos e isonitrilos o carbilaminas. Síntesis y propiedades diferenciales.

BOLILLA 13.- Alcoholes bivalentes o glicoles. Formación. Etanodiol y homólogos. Óxidos de etileno: su reactividad característica. Dioxano. Derivados halogenados: halohidrinas; dicloropentano. Glicoles sulfurados, sulfuros de etileno y de dicloroetileno. Derivados sulfónicos y sulfónicos; ácido isetiónico; taurina. Aminoglicoles; colamina, colina y neurina. Diaminas: putrescina y cadaverina. Etilen-iminas. Aminoaldehidos: muscarina. Derivados de oxidación de los glicoles: aldoles y cetoles; sus estructuras. Glioxal. Dicetonas, diacetilo, Acetilacetona. Oximas: hidrazona y osazonas, dimetilglioxima.

BOLILLA 14.- Ácidos alcoholes. Clasificación e isomerías. Síntesis y propiedades. Ácido glicólico; ácidos lácticos. Lactidas y lactonas. Ácidos halogenados. Ácidos aminados. Estado natural. Síntesis y propiedades. Glicocol sarcosina y betaína. Alanina, leucina e iso-leucina. Lactamas y lactimas. Ácidos diaminados; ornitina y lisina. Oxiaminados: serina. Tioaminados; cistina y cisteína. Proteínas, composición y caracteres principales. Productos de hidrólisis. Dipéptidos, polipéptidos y estructura.



de la molécula proteica. Acido aspártico y asparagina. Estereoquímica de los aminoácidos; transposición de Walden. Acido diazoacético y sus ésteres. Su empleo en la síntesis.

BOLILLA 15. Ácidos aldehídicos y cetónicos. Acido glioxílico. Acido pirúvico. Acetilacetato de etilo. Preparación. Desmotropía. Reacciones de condensación y de desdoblamiento cetónico y ácido. Interpretación y aplicaciones. Acido levulínico. Ácidos bibásicos. Métodos generales de preparación y propiedades. Acido oxálico; sus amidas. Acido malónico y sus ésteres. Labilidad del hidrógeno metilénico y formación de derivados soldados. Reacciones sintéticas y su interpretación. Acido succínico; anhídridos; amidas y compuestos cíclicos. Ácidos glutárico; adípico; pimélico y subérico.

BOLILLA 16. Oxiácidos bibásicos. Ácidos tartrónico y meoxálico; málico y oxalacético. Ácidos maleico y fumárico. Alloisomería. Ácidos tartáricos: destrógiro y levógiro; racémico y mesotartárico. Sistemas inactivos: conglomerados y racematos. Su desdoblamiento espontáneo, biológico o químico. Síntesis asimétrica. Acido cítrico y poliacidos, 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. Cálculos de isómeros en compuestos con varios átomos de carbono asimétricos.

BOLILLA 17. Glúcidos o hidratos de carbono: su clasificación. Propiedades generales de las monosas. 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 monosas. Su representación por fórmulas de proyección y fórmulas de perspectiva. Glicolosa, glicerosa y eritrosa; arabinosa y xilosa. Glucosa y fructosa; su obtención industrial. Galactosa y manosa. Azúcares de alcoholes más elevados. Aminoazúcares; quitina.

BOLILLA 18. Oxidos: holósidos y heterósidos. Propiedades de los disacáridos. Disacáridos no reductores: trehalosa y sacarosa. Fabricación del azúcar. Disacáridos 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. Materias pécicas: gomas. Derivados industriales: almidones y dextrinas. Pasta de madera; papel. Ésteres de la celulosa. Nitrocelulosas; algodón, pólvora; colodión y celuloide. Explosivos. Sedas artificiales.

BOLILLA 19. Derivados del ácido carbónico. Fósgeno. Carbonatos y ortocarbonatos. Acido carbámico; uretanos. Urea; constitución e isomerías. Ureinas y ureidas. Acido hidantoico e hidantoínas. Biuret. Carbonhidrazida y semicarbazida. Carbazidas. Cianamida, Diciandiamida y guanidina; glicocianamina; creatrina y creatinina; arginina. Ácidos ciánico e isociánico; cianúrico e isocianúrico. Ciamelida. Acido fulmínico y fulminatos. Derivados del ácido sulfo carbónico. Tiofósgeno. Ácidos xantogénicos y tiocarbámicos. Tiourea. Acido sulfociánico e isosulfociánico. Sulfocianógeno. Senevoles.

BOLILLA 20. Ureidas de ácidos bibásicos. Ácidos parabánico y babilúrico; veronal. Uracilo, timina y citosina. Acido dialúrico. Aloxana y alantoína. Aloxantina, murexida y ácido purpúrico. Acido úrico. El núcleo de la purina. Constitución y nomenclatura. Síntesis de los principales derivados. Hipoxantina y adenina. Xantina y guanina. Cafeína, teofilina y teobromina.



# TRABAJOS PRACTICOS

## PARTE GENERAL

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

1°) Determinación del punto fusión en una sustancia orgánica impura y purificación por cristalización hasta obtener el punto fusión de la sustancia pura (dos muestras).

2°) Análisis elemental cualitativo. Investigación de los elementos C, H, N, S, y halógenos (dos muestras).

3°) Dosage de C y 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°) Dosage 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 ácido. 7° Amidas. - 8° Nitritos. - 9° Derivados nitrados. - 10° Aminas. - 11° Amino ácidos. - 12° Preparaciones especiales

## NORMAS QUE REGIRAN LA EJECUCION DE LOS TRABAJOS

### PRACTICOS DE QUIMICA ORGANICA

1ra. Las preparaciones irán precedidas de un informe teórico general y de un estudio bibliográfico de la reacción, efectuado en lo posible sobre los -- trabajos originales.

2da. Una vez preparadas las sustancias se tratará de aislarlas en su estado de pureza, determinando sus constantes y ensayando sus reacciones de -- función característica.

La preparación determinada deberá entregarse acompañada de un estudio crítico del procedimiento seguido, estableciéndose el rendimiento y costo del -- producto en las distintas fases de la operación, por ejemplo: para el producto bruto, purificado y purísimo.

Se estudiarán las causas que pudieran haber hecho variar los rendimientos calculados (velocidad de reacción, equilibrio químico, etc.), se hará la crítica de las operaciones y se expondrán las modificaciones sugeridas por la -- experiencia.

3ra. Como se desprende de estas directivas generales, los alumnos se verán esforzados para obtener de cada preparación no sólo el máximo de rendimiento material sino también de enseñanzas, aplicando o intentando aplicar los conocimientos teóricos que tienden a hacer de la química una ciencia exacta.



## TRABAJO S PRACTICOS

### PORTE GENERAL

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

1°) Determinación del punto fusión en una sustancia orgánica impura y purificación por cristalización hasta obtener el punto fusión de la sustancia pura (dos muestras).

2°) Análisis elemental cualitativo. Investigación de los elementos C, H, N, S, y halógenos (dos muestras).

3°) Dosage de C y 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°) Dosage de nitrógeno por el método de Dumas (dos muestras).

### PORTE 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° Ésteres. - 6° Cloruros y anhídridos de ácido. 7° Amidas. - 8° Nitrilos. - 9° Derivados nitrados. - 10° Aminoácidos. - 11° Aminoácidos. - 12° Preparaciones especiales

### NORMAS QUE REGIRAN LA EJECUCION DE LOS TRABAJOS

#### PRACTICOS DE QUIMICA ORGANICA

Ira. Las preparaciones irán precedidas de un informe teórico general y de un estudio bibliográfico de la reacción, efectuado en lo posible sobre los -- trabajos originales.

Esa. Una vez preparadas las sustancias se tratará de aislarlas en su estado de pureza, determinando sus constantes y ensayando sus reacciones de -- función característica.

La preparación determinada deberá entregarse acompañada de un estudio crítico del procedimiento seguido, estableciéndose el rendimiento y costo del -- producto en las distintas fases de la operación, por ejemplo: para el producto bruto, purificado y purísimo.

Se estudiarán las causas que pudieran haber hecho variar los rendimientos calculados (velocidad de reacción, equilibrio químico, etc.), se hará la crítica de las operaciones y se expondrán las modificaciones sugeridas por la -- experiencia.

Sra. Como se desprende de estas directivas generales, los alumnos se verán esforzados para obtener de cada preparación no sólo el máximo de rendimiento material sino también de enseñanzas, aplicando o intentando aplicar los conocimientos teóricos que tienden a hacer de la química una ciencia exacta.