

(21)

PROGRAMA ANALITICO DE QUIMICA ORGANICA
2do. Curso

Bolilla 1.- Serie cíclica: definición y clasificación.- El benceno: su constitución simétrica y su estructura cíclica.- Isomería de los derivados de substitución.- Derivados de adición.- Igualdad de los seis átomos de hidrógeno del benceno.- Equivalencia de las posiciones 1:1 y 1:6, 1:3 y 1:5, 1:4 y 4:1.- Demostración absoluta de la isomería en el benceno. Síntesis y ruptura del núcleo bencénico.- Teoría del benceno.- Fórmula de Kekulé y su modificación dinámica.- Fórmulas prismática de Ladenburg y diagonal de Claus.- Fórmula de Dewar.- Fórmula céntrica de Armstrong y Bayer. Hipótesis de Thiele. Fórmulas espaciales.- Fórmulas electrónicas.-

Bolilla 2.- Benceno y sus derivados. Estado natural.- Formación y síntesis. Reacción de Friedel y Crafts.- Síntesis de Fittig. Homólogos del benceno: Tolueno; xilenos; polimetilbencenos: cumeno y címeno.- Hidrocarburos no saturados: estireno y fenilacetileno.- Propiedades químicas: oxidación, reducción y condensación.- Acción de los halógenos; influencia de los catalizadores y otros agentes.- Diferente reactividad de los halógenos en el núcleo o en las cadenas laterales.- Derivados nitrados: almizclles artificiales.- Fenilnitrometano: pseudo-ácidos.- Nitroso derivados.- Aci-dos sulfónicos aromáticos.- Mecanismo de la sustitución.- Orientación: in-fluencia de los sustituyentes.- Orientadores de primera y de segunda clase. Transposiciones.- Impedimento estérico.- Aplicación de los conceptos so-bre polaridad.-

Bolilla 3.- Hidrocarburos aromáticos con núcleos no condensados-Difen-ilo-Difenilmetano-Fluoreno-Trifenilmetano-Tetra, penta y hexa-fenilmetano-Derivados con carbono trivalente:trifenilmetilo, tridifenil-metilo-Estilbeno;tolano: rubrenos-Hidrocarburos aromáticos con núcleos condensados-Naftalina-Acenafteno;dinaftilo;indeno-Antraceno y fenantere-no-Pireno, criseno y piceno-Métodos de obtención y síntesis-Constitu-ción e isomería y nomenclatura-Reacciones características-Principales derivados halogenados, nitrados y sulfonados.

Bolilla 4.- Fenoles: generalidades; constitución-Monofenoles; preparación y propiedades-Fenol o ácido fénico; sus éteres-Cresoles-Ti-mol y carvacrol-Estragol y anetol-Difenoles-Pirocatequina; guayacol, vera-trol; eugenol e iso-eugenol; safrol e iso-safrol-Resorcina-Hidroquinona-Orcina-Trifenoles:pirogalol; floroglucina y su tautomería-Polifenoles-Naftoles alfa y beta-Oxiantracenos:antranol y antrona-Derivados halo-genados de los fenoles; aristol-Acidos fenol y naftol-sulfónicos:acep-toles; sozoyodoles; tiocol-Nitrofenoles; ácido pírico -Tiofenoles.

Bolilla 5.- Amino derivados -Métodos generales de preparación y propie-dades-Monoaminas:anilina; dimetilanilina-Toluidinas y homó-logos-Difenilamina-Orto, meta y para-fenilendiaminas -Cetona de Michler Naftilaminas-Bencil y fenil-etyl-aminas-Derivados halogenados de las aminas aromáticas-Derivados nitrados-Acidos sulfofícos aminados:sulfa-nilico y naftilaminsulfónico-Aminofoles:anisidinas y fenetidinas-Deriva-dos ácidicos de las aminas:antifebrina; hexalginia-Reveladores fotográfi-cos-Anilidas del ácido carbónico:feniluretanos-Dulciña -"Germanin"-Tio-nilaminas, ácidos sulfamínicos-Nitroanilidas.

(Sigue en la Hoja 2)

Bolilla 6.- Diazoicos.- Formación y constitución.- Sales de diazonio.- Reacciones de Sandmeyer.- Derivados de reducción y de oxidación de los diazoicos; hidrazinas e hidrazobenceno.- Transposiciones: benzidina; difenilina; semidina.- Azoxibenzol.- Diazaminoderivados.- Tetra hidrazinas. Azoicos: formación.- Propiedades tintóreas.- Sustancias coloreadas y coloreantes.- Cromóforos y auxocromos.- Teorías de la tinción.- Lacas.- Principales colorantes azoicos.- Colorantes básicos: Amarillo de anilina; criocidina; pardo de Bismark.- Colorantes ácidos; heliantina; anaranjados de naftol; punzó; burdeos.- Colorantes sobre lacas o cromados; amarillos de alizarina o de antraceno.- Colorantes directos o sustantivos: Rojo Congo; grisamina.- Colorante "al hielo": rojo de nitralina.-

Bolilla 7.- Alcoholes aromáticos.- Alcoholes bencílico; feniletílico; cinámico.- Saligenina.- Benzhidrol.- Aldehidos.- Aldehido benzoico.- Reacción de Cannizzaro.- Condensación benzoinica.- Aldehidos cinámicos; salicílico, anísico.- Vainillina.- Síntesis de Reimer y Tiemann.- Piperonal.- Nitrobenzaldehido; antranilo.- Cetonas aromáticas.- Métodos de síntesis.- Aceto y benzofenona.- Bencilo: desoxibenzoína.- Isomería de las formas de aldehidos y cetonas.- Transposiciones de Beckmann.- Benzoilmetanos.- Cetileno.- Hidroxicetonas.- Oxi-acetofenonas.- Floro y galó-benzofenonas. Curcumina.-

Bolilla 8.- Ácidos aromáticos.- Definición y síntesis.- Ácido benzoico.- Cloruro de benzoilo; anhidrido benzoico; peróxido de benzoilo.- Benzonitrilo.- Ácido fenilacético.- Ácidos no saturados: Reacción de Perkin.- Ácidos cinámicos.- Ácido atrópico.- Ácido fenilpropiónico.- Ácidos bibásicos.- Ácido ftálico; anhidrido ftálico; ftalida; ftalimida.- Cloruros de ftalilo.- Ácidos iso y tereftálico.- Ácido perilénico o naftálico.- Ácido difenil-dicarbónico.- Ácidos polibásicos: ácido mellítico.- Principales derivados halogenados, sulfonados, nitrados y aminados.- Sacarina.- Ácido antranílico.-

Bolilla 9.- Ácidos fenólicos.- Ácido salicílico.- Síntesis de Kolbe.- Aspirina; salol.- Ácido cumárico.- Ácidos alcoholes: mandélico, trópico y atrópico.- Tiroxina.- Ácidos difenólicos: protocatéquico, vanílico, piperonílico y pipérico.- Ácido orchílico.- Ácidos trifénólicos.- Ácido gálico.- Depsídos; ácido digálico.- Taninos complejos.- Tanantes sistémicos.- Derivados pirónicos.- Alfa y gama pironas.- Alfa pirona o cumalina.- Cumarina; oxicumarinas.- Benzo- pirona o cromona; flavona y flavonoles.- Colorantes del campeche y palo Brasil. Xantona euxanfana.- Derivados pirónicos; alfa y gama piranos; sales de "piroxonio".- Antocianos y catequinas.-

Bolilla 10.- Quinonas.- Benzoquinona.- Fenoquinonas y quinhidronas.- Polquinonas.- Quinonoximas.- Quinoniminas.- Indofenoles e indaminas.- Principales colorantes derivados.- Negro de anilina.- Naftoquinonas, alfa, beta y anfi.- Oxiderivados.- Fenantrenoquinona.- Antraquinona, oxantrona, antrona.- Ácidos antraquinon-sulfónicos.- Oxiantraquinonas.- Alizarina; quinizarina y antrarufina.- Purpurina.- Ácido rufigálico.- Colorantes del kermes y de la cochinchilla.- Emodina.- Aminoantraquinonas.- Colores de indantreno.- Pirantrona.- Benzantrona.- Colorantes a la cuba.-

Bolilla 11.- Otros colorantes de cromóforo quinónico.- Fucsina y colorantes del trifénilmetano; leucobase y base carbinólica.- Aurinas y ácido rosólico.- Fenolftaleína.- Colorantes del verde malaquita y de la fucsina o rosanilina y homólogos.- Fenazina: sus formas o-y p-quinoles.- Euru-

dinas; rojo de toluíleno; safranina; indulinas.- Oxazinas: azul Capri y derivados; galocianinas.- Tiazinas: violeta de Lauth; azul de metíleno y derivados; Acridina: síntesis.- Amarilla de acridina; tripaflavina.- Sales de xantilio: pironinas; rosaminas, cosina y fluoresceína.- Galeína y ceruleína.- Fluorano y fluorescencia.-

Bolilla 12.- Compuestos alicílicos.- Reacciones de ciclización.- Ciclopropano y ciclobutano.- Ciclopentano; ácidos leucónico y crocónico.- Ciclopentadieno: fulveno. Ciclohexano; naftenos; carburos hidroaromáticos.- Hidronaftalinas: tetralina y decalina.- Ciclohexanoles.- Quinita; floroglucita; inosita.- Ácidos ciclohexánicos: quínico; metilciclohexilidenacético.- Ácidos hidroftálicos.- Cantaridina.- Cicloheptano; suberona; cicloheptadieno.- Ciclooctano; octatetraeno.- Ciclononano.- Estabilidad y transformaciones de los ciclos polimetilénicos.- Teoría de la tensión.- Grandes ciclos sin tensión interna.- Trabajos de Ruzicka: la muscina.-

Bolilla 13.- Terpenos.- Diterpenos y politerpenos.- Hemi y sesqui-terpenos.- Terpenos acíclicos: mirreno.- Terpenos cíclicos: isomerías y nomenclatura.- Mentano o hexahidro-cimeno.- Limoneno; su constitución.- Terpinoles.- Terpina y su hidrato. Cineol o eucaliptol.- Terpineno.- Mentol y mentona.- Pulegona.- Geraniol y citral; sus relaciones con los terpenos cíclicos.- Ciclocitral; seudo-ionona e iononas.- Irona.- Perfumes naturales y sintéticos.- Grupos osmóforos.-

Bolilla 14.- Terpenos bicíclicos.- Grupo del tuyano: tuyeno, sabinano y tuyona.- Grupo del carano: careno y carona.- Grupo del pinano; alfa y beta-pinenos; productos de oxidación.- Clorhidrato de pineno y cloruro de bornilo.- Grupo del canfano: canfeno y borníleno.- Borneol.- Alcanfor natural.- Su constitución; síntesis de Komppa y de Haller.- Síntesis industriales.- Fenona.- Sesquiterpenos cíclicos y acíclicos; farnesol; santalol: ácido abietínico.- Politerpenos.- Carotinoides. Esterinas: colesterina: hormonas y vitaminas; ácidos biliares.- Caucho; obtención y propiedades; vulcanización.- Constitución.- Cauchos sintéticos.-

Bolilla 15.- Compuestos heterocíclicos.- Definición y clasificación general. Ciclos pentatómicos con un átomo no carbonado.- Grupo del furano.- Constitución.- Metilfurano; alcohol furfúrico.- Xantonina y rotenona.- Grupo del tiofeno.- Síntesis.- Homólogos.- Tionafteno.- Análogos seleniados.- Grupo del pirrol.- Preparación.- Tetrahidropirrol.- Colorantes de la sangre y de las hojas; sus relaciones.- Hematina; hemina, porfirinas.- Clorofila.- Pirrolina y pirrolidina.- Ácidos pirrol-carbónicos.- Prolinas y oxiprolinas.-

Bolilla 16.- Grupo del indol; síntesis y transformaciones.- Homólogos; escatol; triptofano.- Índigo.- Isatina; indoxilo; indicano.- Indigotina; síntesis industriales.- Índigo blanco.- Colorantes indigoides; púrpura antigua; indirubina; naftaliníndigo.- Tioíndigo y sus derivados.- Carbazol.- Ciclos pentatómicos con dos átomos no carbonados.- Oxazol e isoxazol.- Tiazol.- Imidazol y gioxalinas; histidina e histamina.- Pirrazol; pirrazolininas; pirrazolonas.- Antipirina; Piramidón y derivados.- Ciclos pentatómicos con tres o más átomos no carbonados.- Furazanos.- Triazoles; nitrón.- Tetrazoles; cardiazol.-

Bolilla 17.- Ciclos hexatómicos con un átomo no carbonado.- Generalidades.- Grupo de la piridina.- Síntesis.- Fórmulas de constitución.- Isomerías.- Piperidina.- Homólogos: picolinas, luditinas y colidinas.- Ácidos derivados: picolínico, ricótico e isonicótico.- Quinolínico y cincomerónico.- Berberónico.- Grupo de la quinoleína.- Síntesis de Skraup.-

Constitución e isomerías.- Oxiquinoleínas: carboestirilo.- Ácidos sulfónicos: quinosol.- Homólogos y ácidos derivados: quinaldina y ácidos cinconínicos y quinínico.- Atofán; percaína.- Cianinas.- Isoquinoleína: estructura y síntesis.- Diazinas, triazinas y tetrazinas.-

Bolilla 18.- Alcaloides.- Definición.- Estado natural.- Propiedades generales.- Métodos de **extracción**.- Hipótesis sobre su formación.
Clasificación.- Alcaloides del tipo de aminas aromáticas: Tiramina; adrenalina; mezcalina.- Alcaloides pirrólicos: higrina, nicotina.- Alcaloides pirídicos: circuta; **trigonelina**; piperina.- Alcaloides de núcleos pirídicos y pirrólicos condensados: atrppina, hiosciamina.- Tropano; tropina; ecgonina.- Cocaína; su desdoblamiento, obtención y síntesis.- Anestésicos locales: Eucáinas, estevaina; novocaina.- Homólogos del tropano: seudo-peletierina.- Antihelminticos.-

Bolilla 19.- Alcaloides con núcleo quinolínico.- Quinina y cinconina.- Su constitución y semejanzas.- Quinuclidina y meroquineno.- Quinidina.- Ensayos de síntesis: plasmoquina.- Alcaloides con núcleo isoquinolínico: papaverina y laudanosina.- Narcetina y narceína; cotarnina; ácido opiánico y meconina.- Hidrastina e hidrastinina.- Berberina.- Alcaloides derivados del fenantreno: morfina; apomorfina; dionina y heroína.- Codeína y tebaina; dimetilformol y tebaol.- Alcaloides glioxalínicos y de constitución poco conocida.- Pilocarpina; su estructura lactónica.- Estricnina y brucina.-

Bolilla 20.- Compuestos aromáticos de los metaloides y metales.- Fenilfosfinas.- Arsinas aromáticas.- Diclorofenil y difenileloro-arsinas.- Gases tóxicos.- Ácido fenilarsínico.- Ácido arsanílico; atoxil; estovarsol.- Derivados arsoicos: salvarsán; neosalvarsán y sulfarsenol.- Síntesis.- Reacción de Bart.- Derivados del antimonio y del bismuto.- Compuestos aromáticos del mercurio: mercurización de las sustancias orgánicas.- Compuestos magnesianos aromáticos; su empleo en la síntesis.- Núcleos heterocíclicos con fósforo, arsénico y otros elementos.- Arsepidinas y arsaninas.-

TRABAJOS PRACTICOS

Se realizarán trabajos prácticos sobre: 1) Nitración; 2) Aminación; 3) Halogenación; 4) Sulfonación; 5) Oxidación; 6) Hidrogenación; 7) Alquilación; 8) Esterificación; 9) Hidrólisis; 10) Polimerización; 11) Compuestos heterocíclicos, etc.-

BIBLIOGRAFIA

Parte Teórica:

Enrique V. Zappi.- Tratado de Química Orgánica - 2da. Edición - 1952
L. y M. Fieser.- Organic Chemistry - 2da. edición - 1950, o su traducción castellana (1948).-
Rabó Karrer.- Lehrbuch der Organischen Chemie - 1950, o su traducción castellana - 3ra. edición - 1951.-

Parte Práctica:

Arthur Vogel.- Practical Organic Chemistry - 2da. edición - 1951.-
Wilfred Hickinbotton.- Reactions of Organic Compounds - 1948.-
Organic Syntheses.- 34 volúmenes.-