

Breves lecciones de Química Orgánica

ADVERTENCIA PRELIMINAR

He pedido y obtenido la correspondiente autorización del actual señor Rector de la Universidad Central, Dr. Tobar y Borgoño para ocupar algunas páginas en los "Anales", como ya antes lo hiciera con el Sr. Dr. Lino Cárdenas ex-Rector de esta misma Universidad, a fin de proporcionar un ligerísimo auxiliar a los señores estudiantes de la Facultad de Ciencias, publicando unas cuantas lecciones de Química Orgánica.

Nadie debe sorprenderse de este mi propósito. Bien sabido es que un grano de trigo que cae en buen terreno, devuelve, a su debido tiempo el céntuplo. Un grano de mostaza conviértese en árbol.

No hago otra cosa que sembrar ideas. Sembrémoslas, pues, con buena intención las *sanas*, las útiles, las prácticas, las patriotas, las científicas . . . bien entendido, que éstas caerán en mejores cerebros que los nuestros y nos las devolverán vigorosas, perfectas en la hora más propicia.

El fruto sabroso de las ideas emitidas, sembradas por decirlo así, es la Ilustración.

Nadie está exento de trabajar por conseguirla.

Repito pues, que para mi pequeño trabajo, cuento con el apoyo del señor Rector, y desde que no soy de aquellos que *se quedan con el favor recibido*, preséntele mis agradecimientos.

Ni cabe ponderar la utilidad en la vida práctica, de la Química Orgánica. Qué sorpresas nos preparan los actuales tiempos! Cómo nos harán saber el papel que ha desempeñado esta ciencia ya para dar vigor al hombre con sus productos, ya para destruirlo empleándolas como armas de combate!!

Los señores estudiantes se verán en el caso de emprender en algunas de las numerosas industrias químicas, o de emitir su parecer científico sobre tantísimos productos químicos de reciente invención o perfeccionamiento; por esto es indispensable los conocimientos que los guiará en sus trabajos.

No es perfecto el que los presento.

Concluiré mi modesto trabajo. ¿Será un empeño superior a mis fuerzas? Ignoro. En todo caso, debo contar con la bondad del público, y sobre todo y más que todo, con las indicaciones que me las darán, que sí me las darán, los distinguidos profesionales en Química, de quienes el suscrito es muy entusiasta admirador.

EMILIO REINOSO.

QUIMICA ORGANICA

SERIE ACICLICA

(Conclusión)

16) *Propiedades Físicas de los carburos saturados de H.*

Los primeros términos son gaseosos; desde el término en que entra cinco carbonos son líquidos, después de tener en su molécula C¹⁷ son sólidos.

En general, son insolubles o muy poco en el agua; tienen olor a veces, fuerte. Salubles en el sulfuro de carbono, en el cloroformo, etc. Inalterables al aire y a la luz.

17) *Propiedades químicas.*

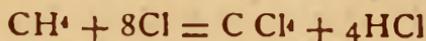
Desde que tienen función saturada, ésta no puede alterarse o modificarse sino por *sustitución*, es decir, sino por cambio de los átomos de hidrógeno.

Acción del cloro y del bromo.—Estos dos metaloides en presencia de la luz solar, del calor o de la chispa eléctrica, obran con energía sobre los primeros términos sustituyendo a 1, 2, 3, 4 átomos de hidrógeno.



metano

metano monoclorado



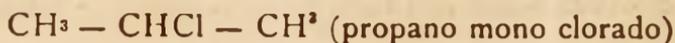
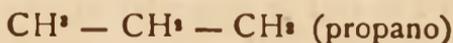
El cuerpo C Cl₄ es el tetracloruro de carbono; el CH₃Cl es también; designado con los nombres de *cloro metano* o *cloruro de metilo*,

El yodo no obra directamente, porque a la temperatura en que debe ejercer su acción, el HI formado, transforma, como hemos visto, el derivado yodado en carburo saturado.

Cuando hay un carbono secundario o terciario, es

ley general que el cloro o el bromo atacan de preferencia al terciario, antes que al secundario y primario.

Así, si se trata el propano por el cloro, es el carbono del CH_2 que será atacado y se tendrá:



Acción del ácido nítrico.—Esta acción es algo difícil en tratándose de los carburos acíclicos. Si se calienta en tubo cerrado un carburo líquido de 130 a 140 grados, se efectúa la reacción siguiente:

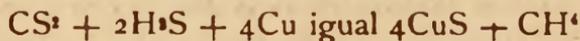


METANO. Fórmula CH_4

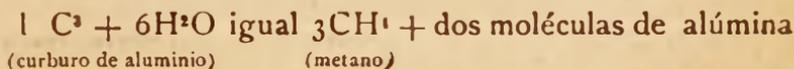
18) *Estado natural.*

Como se ha dicho, se lo recoge en los pantanos; en las minas (grisú); se produce por efecto de la putrefacción de las materias orgánicas en el agua (fermentación especial de la celulosa). Se encuentra, también, en el gas de hulla.

Síntesis.—1º Berthelot efectuó la síntesis de este gas haciendo pasar una mezcla de sulfuro de carbono y de hidrógeno sulfurado sobre cobre calentado al rojo oscuro.



2º Moissan consiguió hacer la síntesis del metano, empleando el carburo de aluminio, este cuerpo descompone al agua:



Preparación.—Para preparar el metano en los laboratorios se mezcla íntimamente dos partes de acetato de sodio, dos de hidrato de potasio y tres de cal viva.

Se indica que la mezcla debe hacerse en mortero de vidrio, toda la mezcla se introduce en una retorta de vidrio verde; a la cual se adapta un tubo dos veces acodado y que comunica por debajo con una probeta de gas colocada sobre una cuba de agua que esté saturada de sal.

Se calienta la retorta y el desprendimiento se efectúa de un modo regular, con todo, conviene observar que el gas tiene un poco de óxido de carbono y de hidrógeno.

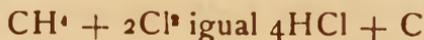
Para obtener el metano bien purificado se emplea el *zinc metilo*.

Propiedades.—Es gas incoloro, sin olor, un poco soluble en agua pura, menos en agua salada; soluble en el alcohol en pequeñas cantidades; es gas combustible, la llama es poco alumbrante.

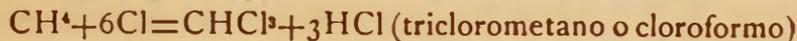
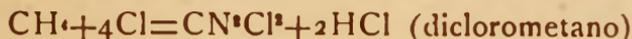
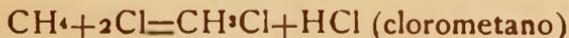
Su mezcla con el aire o el oxígeno *detona* bajo la influencia de una llama o chispa; se forma anhídrido carbónico si hay oxígeno en exceso, en caso contrario tendríamos el óxido de carbono cuyo poder tóxico aumenta los efectos producidos por la explosión de esta mezcla en las minas (grisú).

El cloro obra con explosión sobre el metano, a la luz solar, o bajo la acción de una chispa eléctrica.

Se puede obtener:



Pero, si se mezclan los gases con anhídrido carbónico empleando cantidades variables de cloro, se tendrá la serie siguiente de compuestos clorados del metano.



$\text{CH}_4 + 8\text{Cl} = \text{CCl}_4 + 4\text{HCl}$ (tetracloro metano).

El bromo obra de igual manera que el cloro, no así el yodo.

19) *Etano.*

Este gas, segundo término de la serie de carburos saturados, existe en los kerosines brutos. Se le prepara por los métodos generales. Es un gas sin color ni olor; se liquida a cuatro grados bajo la presión de cuarenta y seis atmósferas. Su fórmula química es:



En cuanto al propano: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, diremos también que existe en los kerosines brutos y luego que es un gas análogo al etano.

20) *Kerosines.*

Se forman en la descomposición de los organismos animales y vegetales. Muy abundantes en Pensilvania, en el Canadá, en Alemania, en el Cáucaso etc.

Todos estos kerosines no tienen la misma composición. Se les somete a una destilación previa para recogerlos.

Los éteres de kerosín, están formados de carburos, se los recoge desde una temperatura que oscila entre los cuarenta y cinco a setenta grados.

La esencia de kerosine o esencia mineral, compuesta de carburos que pasando por la destilación, se debe recogerla desde que han alcanzado setenta grados, hasta un máximo de ciento veinte grados. La esencia mineral es empleada para el alumbrado con lámparas de esponja, como disolvente de las grasas y principalmente para los motores de explosión.

El aceite de kerosine es otro producto obtenido por destilación desde que alcanza una temperatura de 130 a 280 grados, es el kerosine ordinario que sirve para el alumbrado.

Los aceites pesados de kerosine sirven para el engrasamiento de las máquinas o para calentar calderas a vapor.

Después de obtener estos aceites pesados, queda en la retorta un residuo muy espeso llamado *alquitrán*.

Calentado el *alquitrán* al rojo se descompone en carburos análogos a los de la primera destilación y en residuo carbonoso. *el coke*; que sirve como combustible.

21) *Parafina. Vaselina.*

Cuando se dejan enfriar los aceites pesados de kerosine después de la destilación, se separa una sustancia sólida blanca y cristalina que tiene el nombre de *parafina*. Este producto es una mezcla de numerosos carburos superiores; se la purifica. Tiene la parafina numerosas aplicaciones en la Industria (bujías por ejemplo).

La ozokerita, es una parafina natural impura de color verde oscuro o rojo, la que después de purificada, tiene las mismas aplicaciones que la parafina natural, o propiamente parafina.

La vaselina, es una parafina inferior. Hay tres clases de vaselina en el comercio: 1º la baselina natural, 2º la vaselina artificial, 3º la vaselina líquida o aceite de vaselina.

La vaselina natural se saca de los *kerosines* de América.

El residuo de la destilación del keroseno se calienta en aparatos de fundición y se filtra algunas veces sobre carbón animal.

Es una masa untuosa, blanca o amarillenta insoluble en el agua, pero soluble en el clorofórmico, en el sulfuro de carbono y en los aceites. Es una mezcla de carburos saturados sólidos y líquidos.

Las vaselinas artificiales se preparan por medio de una mezcla de parafina y de aceite pesado de kerosine o también por medio de una mezcla de parafina con aceite de vaselina.

Es de notar que el aceite de vaselina no es otra

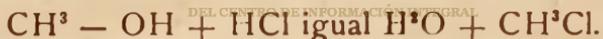
cosa que el *aceite pesado* que dan los *kerossenos brutos* de Galicia; es un líquido sin color que no se oxida al aire.

DERIVADOS HALOGENADOS DE LOS
CARBUROS SATURADOS.—DERIVADOS
MONOHALOGENADOS

22) *Clorometano o cloruro de metilo.*



Se le preparaba antes por medio de la calcinación de los orujos de remolacha (residuos de la fabricación del azúcar de remolacha). Estos tienen un cuerpo llamado *betaina*, que por descomposición dan el *metano monoclorado*. Así preparado este cuerpo tiene olor muy fuerte que le hace *incomodo* para sus aplicaciones en Medicina. En la actualidad se lo prepara por medio del ácido clorohídrico que actúa sobre el metanol o alcohol metílico. Esta preparación es general:



Propiedades físicas Es gaseoso a la temperatura ordinaria; se liquida con facilidad; tiene olor agradable y es combustible. Si se lo calienta con un álcali regenera el metanol.

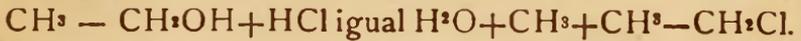
Usos.—Se lo emplea para producir temperaturas bajas; en Medicina para las *neuralgias* y *ciáticas*. En Química para introducir el *metilo* en una molécula en lugar de una de hidrógeno.

23) *Etano clorado o Cloruro de etilo*



Se prepara este compuesto orgánico por acción de,

ácido clorohídrico sobre el etanol (alcohol etílico o alcohol ordinario).



(etanol)

Es un líquido que hierve a $12^{\circ},5$. Se le emplea en Terapéutica con el nombre de *keleno*, como anestésico local. Obra sea por acción propia, sea por el frío que produce su evaporación. (No tiene mucha importancia los derivados dihalogenados, por lo tanto, tratarse de los trihalogenados).

DERIVADOS TRIHALOGENADOS

METANO TRICLORADO O CLOROFORMO



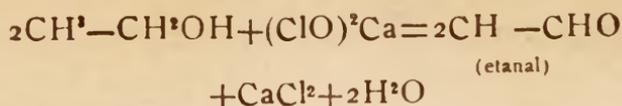
24) Preparaciones.

1º Se prepara el cloroformo por medio de la acción de los hipocloritos alcalinos sobre el alcohol; 2º sobre la propanona (acetona ordinaria) y 3º por medio del *cloral* tratado por un álcali.

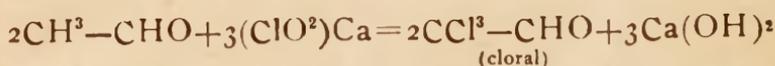
1º) *Así pues por medio del alcohol.*—Se calienta moderadamente una mezcla compuesta de alcohol ordinario (etanol), hipoclorito de calcio y lechada de cal. Se recoge el producto por destilación. Este se compone de agua, alcohol y cloroformo. Se lo lava y purifica por un tratamiento con el ácido sulfúrico que destruye las materias orgánicas, después, por un tratamiento con cal en pequeña cantidad, para destruir el cloral que ha podido formarse, y, por fin por una rectificación en un aparato destilatorio.

La reacción no es bien conocida, se la explica así:

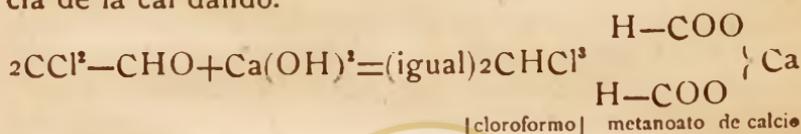
Al principio, el hipoclorito obra como oxidante y transforma al *etanol* en *etanal* (aldehído etílico).



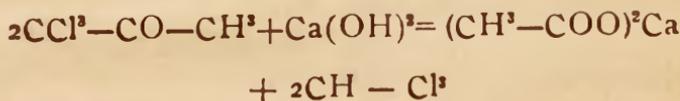
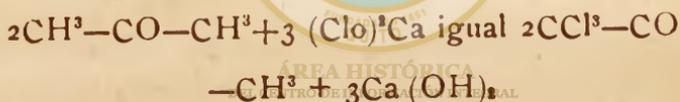
Después el hipoclorito obra como clorurante sobre el etanal:



El cloral otricloroetanal se descompone en presencia de la cal dando:

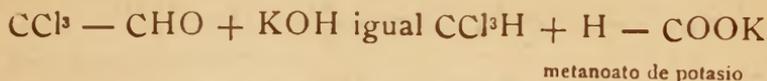


Por medio de la propanona.—La reacción es la misma: al principio la cetona da con el hipoclorito la propanona tricolorada (triclora propanona) y ésta se descompone en presencia de la cal en etanoato (acetato) de calcio y en cloroformo:

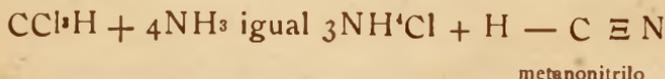


Todas las cetonas que tienen el agrupamiento $-\text{CO}-\text{CH}^3$ o todos los cuerpos capaces de darle tratados por los hipocloritos alcalinos dan *cloroformo*.

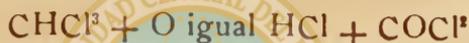
3º *Por medio del cloral.*—Hemos visto que en la preparación del cloroformo por medio del etanal, que se forma cloral y que éste se descompone al contacto de la cal. Acontece lo mismo con la potasa y los otros álcalis.



Propiedades.—Es un cuerpo líquido de olor penetrante; hierve a sesenta y un grados dos décimos. Es un poco soluble en agua. Obra sobre el amoniaco para dar el metano nitrilo.



Reduce el licor de Fehling. El cloroformo puro se altera al aire y a la luz, se transforma en COCl_2 (oxi-cloruro de carbono) el oxiclорuro es gas sofocante y tóxico.



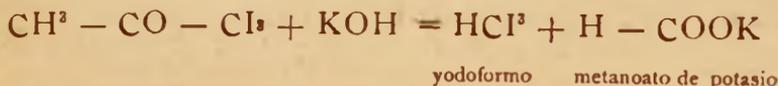
El alcohol, el benceno, el tolueno impiden esta descomposición.

25) *Metano triyodado o yodoformo.*

Se puede preparar por el mismo procedimiento indicado para la del cloroformo; es decir, por acción del yodo en solución alcalina sobre el etanal diluido. En efecto el yodo en contacto con los álcalis da un hipoyodito muy inestable, que obra de manera análoga a la del hipoclorito.

Hoy se emplea un método más económico que evita la pérdida de yodo. Consiste en tratar un yoduro por un hipoclorito en presencia de *alcohol* o de *acetona*.

Ejemplo: con la acetona se forma *propanona* triyodada. que se descompone en presencia de un *álcali*.



Propiedades.—El yodoformo es un cuerpo amarillo sólido, cristalizado en lentejuelas, de olor fuerte como el

del azafrán. Insoluble en el agua, soluble en el alcohol y el éter. Funde a 119°. Como el cloroformo reduce el licor de Fheling.

CARBUROS ETILENICOS

Nomenclatura.—Hemos visto que tienen el mismo nombre que el carburo saturado correspondiente, cambiando únicamente la terminación *ano* por *eno*.

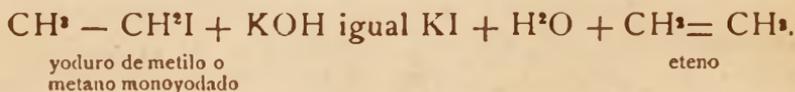
Según esto el primero de la serie será el *meteno*; el segundo, *eteno*, etc.

El primero el meteno no existe al estado libre, si existiese, tendríamos el ejemplo de un carbono *divalente* CH²; y como principio en Química Orgánica, sabemos que el carbono es siempre *tetravalente*.

Preparaciones.—1° *Por la deshidratación de los alcoholes.*—Tratando un alcohol monoatómico por un deshidratante (ácido sulfúrico, cloruro de zinc, anhídrido forfórico), se obtiene el carburo etilénico correspondiente al alcohol.



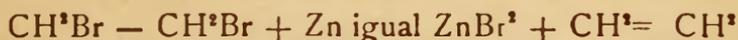
2° *Por medio de los derivados halogenados de los carburos saturados.*—Estos derivados calentados de 140 a 150° con potasa alcohólica dan:



Es siempre el H del carbono más sustituido que pierde un hidrógeno para formar agua con el oxidrilo de la potasa.

Si en lugar de emplear potasa alcohólica, se la emplea en solución acuosa, se formará un *alcohol*.

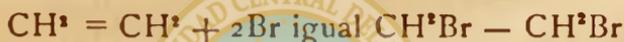
3° *Por medio de los derivados bihalogenados y el zinc.*—Estos derivados deben tener dos carbonos vecinos cada uno con una sustitución halogenada.



Propiedades.—Son gaseosas hasta cuando entra cinco carbonos en la molécula; líquidos hasta tener 18c, los demás sólidos. Son insolubles en el agua, excepto el eteno, y solubles en el alcohol, cloroformo, benceno, etc. Existen también en ciertos kerosines, y en general se producen en las reacciones *pirogonadas* de las *sustancias orgánicas*.

Se diferencian de los carburos saturados por reacciones de *adición*. Los carburos saturados como hemos visto, dan derivados por sustitución.

Acción de los halógenos.—El cloro y bromo obran en frío sobre un carburo etilénico dando la reacción de adición.



etano dibromado

Acción del oxígeno.—El oxígeno libre no obra con facilidad pero los agentes de oxidación tienen reacciones interesantes.

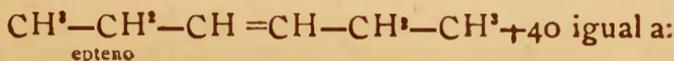
El permanganato de potasio en solución acuosa da una combinación dos veces alcohol (*glicol*) con los carburos etilénicos. Así el propeno dará el *propanodial*, hay dos fases.

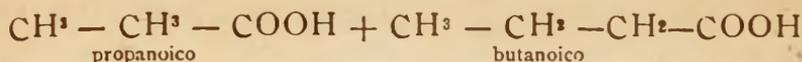
a) $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH}^2 + \text{O igual CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2$ óxido de propeno



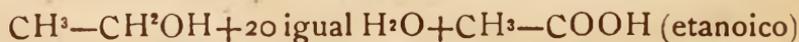
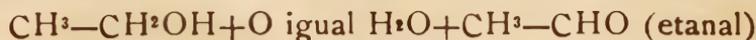
b) El agua se fija a este óxido y da el propano diol $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$.

Si la solución de permanganato es muy concentrada hay oxidación más enérgica y se forman dos moléculas de ácido:





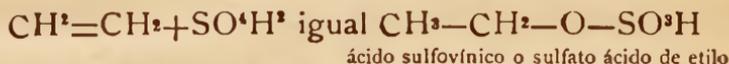
El ácido crómico no obra del mismo modo. Hay también dos fases en su acción; en la primera obra como hidratante, dando un alcohol, en la segunda obra como oxidante y transforma este alcohol en *aldehído* o *cetona* según sea el alcohol que esté en presencia y en ácido.



Acción de los hidrácidos.—Los ácidos HI, HBr, HCl se pueden fijar a los carburos etilénicos. El ácido yodrítrico obra con más facilidad. Se forma en estas reacciones derivados monohalogenados de los carburos saturados.

Acción del ácido hipocloroso.—Este obra en frío sobre los carburos etilénicos dando un cuerpo *alcohol* y *derivado clorado* v. g. el cloro etanol.

Acción del ácido sulfúrico.—Los carburos etilénicos se disuelven en el ácido sulfúrico concentrado, se forma un éter del ácido sulfúrico.



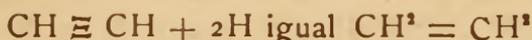
Con el propeno tendremos el sulfato ácido de propilo. Estos derivados son importantes; tratados con agua, regeneran el ácido y dan un alcohol. (Síntesis del alcohol de Berthelot).

Acción de los ácidos orgánicos.—El ácido acético (etanoico) obra sobre los carburos etilénicos a temperatura alta dando éteres acéticos.

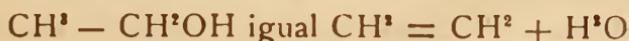
25) *Eteno.*



Antiguamente etileno, su síntesis se efectúa por hidrogenación del acetileno:



Preparación.—Se prepara por medio del etanol y el ácido sulfúrico, 25 gramos de alcohol y 150 de ácido sulfúrico en un balón de dos litros, se calientan de 160° a 170° y deja correr poco a poco una mezcla de una parte de alcohol por dos de ácido sulfúrico; se desprende el eteno, que se lo lava en ácido sulfúrico y en la sosa.



El eteno es un gaz sin color, de olor particular, un poco soluble en agua, más en el alcohol. Tratado por el ácido sulfúrico da el etanol o alcohol ordinario.

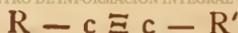
Los demás cuerpos etilénicos: propeno, buteno, penteno, etc, no ofrecen gran interés.

27) *Carburos acetilénicos.*

La fórmula general de estos carburos es:



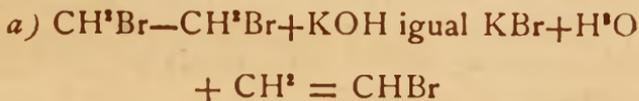
Poseen un agrupamiento funcional acetilénico:

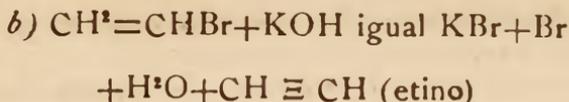


en el cual R y R' pueden ser átomos de hidrógeno o residuos univalentes.

En cuanto a su nomenclatura la tienen del carburo saturado correspondiente haciéndolas terminar en la partícula *ino*.

Preparaciones. 1° *Por medio de los derivados bihalogenados de los carburos saturados.*—Se trata el derivado bihalogenado por la potasa alcohólica o por la potasa seca; hay dos fases en la reacción:

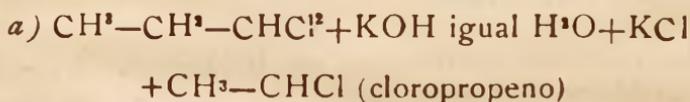




2º *Por medio de los derivados halogenados correspondientes a los aldehídos o a las cetonas.*—En estos derivados, por ejemplo, los cloratos, dos cloro se cambian con el oxígeno del aldohido o de la cetona.

CH^2-CHO (etanal) corresponderá a $\text{CH}^2-\text{CHCl}^2$ (dicloroetano) etc.

Hay también dos sales:

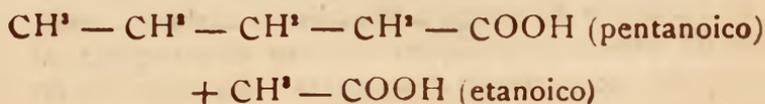
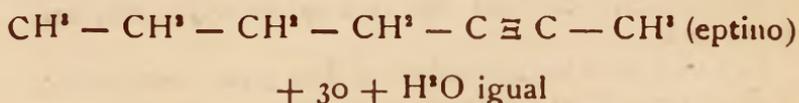


Estado natural.—En realidad, se forman en ciertas reacciones pirogenadas, como en la fabricación del *gaz de hulla*, cuando se calientan los residuos de kerosine a temperatura elevada.

Propiedades.—Son gaseosas hasta C^4 , líquidos hasta C^{14} y después sólidas.

Acción del cloro y del bromo.—Se combinan directamente con los carburos acetilénicos fijando al principio dos átomos y luego otros dos hasta obtener el etano tetraclorado.

Acción del oxígeno.—Los oxidantes obran rompiendo la cadena donde la unión es triple, dando dos moléculas de ácidos:



Acción del agua.—A alta temperatura el agua obra sobre estos carburos dando cetonas.

Acción del ácido hipocloroso.—Se forma derivados clorados de función cetónica. El butino con dos de ácido hipocloroso da un dicloro butano diol, el cual no siendo estable, pierde agua y queda por fin la cetona diclorada.

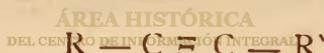
Acción del ácido sulfúrico.—El ácido mencionado, disuelve los carburos acetilénicos y da cetonas.

28) *Carburss acetilénicos verdaderos y carburos acetilénicos bisustituídos.*

Los carburos acetilénicos se dividen por razón de sus reacciones en dos categorías: los unos se combinan con el cloruro cuproso amoniacal, con el nitrato de plata amoniacal, los otros no. Los que se combinan tienen todos como fórmula:



es decir que tienen un hidrógeno ácido que se puede sustituir; son los carburos acetilénicos verdaderos. Los que no se combinan, tienen como fórmula general



Los carburos verdaderos tratados por el sodio o el potasio desprenden hidrógeno y dan derivados, los cuales sirven para preparar carburos acetilénicos bisustituídos, tratándoles por un yoduro metálico.

Los derivados sodados permiten también, preparar ácidos de función acetilénica. En efecto se los trata por una corriente de CO_2 , dan una sal de sodio con un carbono más.

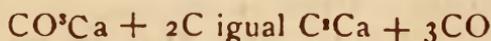
Los carburos bisustituídos no dan estas reacciones.

Reactivos de los carburos acetilénicos.

El bicloruro de mercurio da con los carburos acetilénicos un precipitado blanco, que se descompone al contacto del agua dando una cetona. El etino da un aldehído.

rio; pero la fabricación de este último era difícil y costosa. Moissan dió a conocer el medio de preparar con facilidad y economía los carburos de calcio bario, estroncio en el horno eléctrico.

Se prepara con tiempo el carburo de calcio, para esto se calienta el óxido de calcio, o el carbonato con carbón de azúcar durante veinte minutos en el horno eléctrico.



y este carburo puro da por descomposición con el agua, etino puro.

Propiedades.—Es un gas sin color, pero de olor particular. Soluble en agua; quema con llama brillante. Se liquida a 48 atmósferas de presión y a 1° de temperatura.

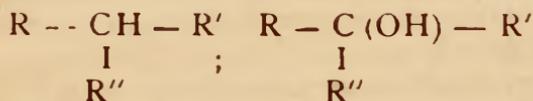
3o) *Función alcoholes.*

Son los compuestos que resultan de la sustitución de un átomo de hidrógeno por un oxidrilo en una función carburo.

Si el carburo es primario $\text{R} - \text{CH}_3$, se tendrá un alcohol primario $\text{R} - \text{CH}_2\text{OH}$.

Si el carburo es secundario $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{R}'$, se obtiene alcohol secundario $\text{R} - \text{CHOH} - \text{R}'$

Por fin los carburos terciarios, dan alcoholes terciarios:



R, R' y R'' son residuos iguales o diferentes pero monovalentes.

Nomenclatura.—Los nombres antiguos indicaban, en general, el origen del alcohol: *alcohol etílico*, de *éter*, *alcohol butílico*, de *butirum* (mantequilla); *amilico*, de *amilum* (almidón).

Ahora: el alcohol metílico se llama *metanol*

El etanol, existe en la orina de los diabéticos y en los productos de fermentación de las sustancias azucaradas. Estos productos tienen, también, propanol, butanol. La destilación de la madera da metanol.

Propiedades físicas.—Los primeros términos son líquidos, excepto los terciarios, cuyo primer término es sólido.

Cuando tienen C diez son todos sólidos. Los primeros son solubles en el agua; después de 4C son casi insolubles. La densidad de los alcoholes es siempre inferior a la del agua.

Reacciones comunes de las tres clases de alcoholes

1º *Acción de los derivados halogenados del fósforo.*—Estos compuestos dan con los alcoholes los derivados halogenados de los carburos saturados correspondientes. Así el percloruro de fósforo, obra sobre el propanol dando HCl, PO³H³ y un propano clorado.

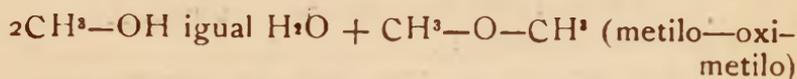
Para obtener los derivados yodados, se emplea directamente el fósforo rojo y el yodo: se añade el fósforo al alcohol y después poco a poco el yodo y se calienta.

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

2º *Acción de los agentes de deshidratación.*—Estos agentes sacan agua a los alcoholes para dar un carburo etilénico. Hemos visto que el etanol tratado con ácido sulfúrico en exceso da el eteno.

Los alcoholes secundarios se deshidratan con más facilidad que los primarios, los terciarios más que los secundarios.

El metanol tratado por un agente de deshidratación no da un carburo etilénico, sino que se deshidrata dando un éter óxido.

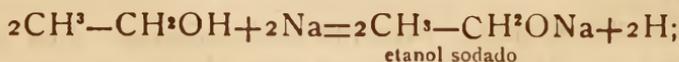


3º *Acción de los ácidos.*—Los ácidos orgánicos y los minerales obran sobre los alcoholes y al calor, dan-

do agua y éteres sales, los ácidos minerales oxidantes forman una excepción.

4º *Cloruros o anhídridos de ácidos.*—Obran sobre los alcoholes dando los éteres sales correspondientes.

5º *Acción de los metales alcalinos.*—Los metales alcalinos obran con energía sobre los alcoholes desprendiendo hidrógeno y con formación de un alcoholato.



este cuerpo llamado también etanolato de sodio puede cristalizar y aislarlo al estado de pureza.

6º *Acción de las bases alcalinotérreas.*—La barita obra sobre los alcoholes primarios y secundarios dando también alcoholatos.

7º *Acción del cloruro de calcio.*—Los alcoholes se combinan con el cloruro de calcio, dando compuestos inestables de fórmula $3\text{R}-\text{OH}, \text{CaCl}^2$.

Es por esto, por lo que no se puede emplear cloruro de calcio para desecar los alcoholes.

31) *Metanol.*



Llamado también alcohol metílico, metileno (impropiamente), espíritu de madera, carbinol.

Síntesis.—Por acción del calor y del agua (o de la potasa o carbonato de potasio) sobre el cloruro, bromuro o yoduro de metil. Se opera en tubos cerrados.

Preparación—El metanol es un producto industrial. Cuando se destila la madera se tiene tres clases de productos:

- a) productos ácidos (etanoico, fenoles....)
- b) id. básicos (piridina....)
- c) id. neutros (carburos, metanol, cetona....)

En realidad se destila:

1º Gases que son carburos, óxido de carbono, anhídrido carbónico, hidrógeno....

2º Un producto acuoso que contiene metanol,

metanoico, cetona. . . . Este producto acuoso bruto es el *ácido piroleñoso*.

3º Alquitrán de madera, que tiene naftaleno, parafina, fenoles. . . .

Se trata el ácido piroleñoso por la cal y se destila.

Los productos neutros y básicos destilan sales; el metanol se condensa y se lo deshidrata por la cal viva, rectificándole por una nueva destilación. Se tiene así el metanol industrial que tiene siempre propanona. Para prepararlo puro, se mezcla el producto industrial con cloruro de calcio, que forma una combinación sólida. Calentando ésta con cal viva, el metanol se desprende.

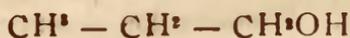
Para tenerle completamente puro, se calienta el producto industrial con ácido oxálico; se forma un oxalato de metilo que cristaliza. Se recogen los cristales, se los purifica por cristalización tratándoles por un álcali y al calor.

El metanol existe al estado libre en la vainilina (vainilla) y en diversas **esencias**. Es un líquido móvil de olor agradable; más ligero que el agua en la cual se disuelve.

Es combustible; su llama es incolora. Posee las reacciones de los alcoholes primarios.

32) *Etanol*.

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL



Llamado también, alcohol ordinario, alcohol etílico, o espíritu de vino, alcohol vínico.

Síntesis.—Una de las más bellas síntesis orgánicas fue la del etanol que realizó Berthelot con el etileno y el ácido sulfúrico.

Preparación.—Se prepara el etanol por destilación de los líquidos azucarados fermentados. Estos líquidos tienen diversos orígenes: líquidos de fruta azucarada; transformación de una sustancia amilácea (almidón por ejemplo) en glucosa o levulosa por fermentos especiales o por la acción hidratante del ácido sulfúrico.

Se emplea en general, la caña, la remolacha, la cebada, el maíz, el arroz y la uva.

Al líquido destinado a la fermentación se añade levadura de cerveza, que se llama el jugo del mosto. La levadura transforma la glucosa en alcohol, según la reacción dada por Lavoisier.



En realidad, la reacción no es muy simple. Pasteur, encontró en efecto, en las fermentaciones del ácido succínico (butanodioico) de la glicerina (propanotriol) los homólogos del etanol (propanol, butanol).

Estas fermentaciones dan en general un líquido cuya cantidad de alcohol no es superior a 10 por ciento.

Se destilan, en aparatos especiales, estos productos. Los mejores son los de columna. se obtiene así alcohol de 90 a 95 por ciento, a contar de este grado ningún aparato pueda dar mayor concentración.

Para preparar el *alcohol absoluto*, se trata el alcohol de 95° con cal viva durante algunas horas, rectificándolo después en presencia de cal viva. Se puede emplear también la barita; este cuerpo anhidro se precipita al estado hidratado tomando toda el agua que contiene el alcohol, se disuelve, al contrario cuando éste se ha hecho anhidro y el líquido toma coloración amarilla.

Propiedades físicas.—Es un líquido de olor agradable; de sabor quemante; más ligero que el agua; densidad de 0,80625. Disuelve los alcoholes y las resinas, los aceites, el ácido bórico etc. Quema con llama incolora.

Propiedades químicas.—Oxidado por el ácido nítrico en ciertas condiciones da la serie completa de los productos de oxidación posibles:



$\text{CH}^3\text{OH} - \text{COOH}$ etanolico.

$\text{COOH} - \text{COOH}$ etanodioico.

$\text{H} - \text{COOH}$ metanoico.

CO^2 anhidrido carbónico.

Esta oxidación del etanol por el ácido nítrico en presencia de un metal, como la plata o el mercurio, da cuerpos nitrogenados llamados *fulminatos*.

La fórmula de constitución no es bien conocida. Se las consideraba antes como derivadas del nitro-etano-nitrilo



Pero, hoy, parecen que son derivados de la carboxima:



Los fulminatos detonan por el choque.

Reacciones características del etanol

Se puede caracterizar el etanol por formación de yodoformo. Para esto, se le añade yodo, se le alcaliniza: el yodoformo se precipita, se le examina al microscopio, o reconocerlo por su olor. Pero, muchos cuerpos dan esta reacción:

Se puede tratar el alcohol por el cloruro de benzoilo $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{Cl}$ que le transforma en benzoato de etilo, el que es reconocido por su olor.

Por fin se puede tratar al etanol por el fósforo y el yodo para transformarle en yoduro de etilo, cuyas constantes físicas son fáciles de caracterizar.

33) *Aldehdos.*

Agrupamiento funcional:



Nomenclatura.—Se nombran como los alcoholes pero cambiando la terminación *ol* por *al*. Los antiguos nombres eran los de los ácidos precedidas de la palabra *aldehido*:

Aldehido fórmico H — CHO metanal.

Aldehido acético CH³ — CHO etanol.

Aldehido propiónico CH³ — CH² — CHO propanal.

Preparaciones generales

1º *Por medio de los alcoholes* (Wurk).—Se oxidan los alcoholes por medio del bicromato de potasio y del ácido sulfúrico.



Se hace "caer gota a gota el alcohol en la mezcla crómica calentada hasta la ebullición; el aldehido destila con éter y ácido a la vez. Se neutraliza el producto con carbonato de sodio. se decanta la mezcla de éter y de aldehido y se separa este último combinándole con el bisulfito de sodio; veremos, en efecto, que los aldehdos dan con el bisulfito combinaciones cristalizadas y poco solubles en agua.

Para regenerar el aldehido, se trata la combinación bisulfitica por el carbonato de sodio y el agua, luego se destila. El aldehido que se obtiene se decanta, se le deseca sobre el cloruro de calcio, y se lo rectifica después.

2º *Por medio de las sales orgánicas alcalino térreas y de las formiatas de las mismas bases.*—Si se mezcla una sal de calcio o de bario de un ácido orgánico, con el formiato de la misma base y si se destila esa

mezcla, se obtiene el aldehido correspondiente al ácido empleado.

3º *Por acción del agua y del óxido de plomo sobre los derivados halogenados.*—Se opera en tubos cerrados y a una temperatura de 130 a 140º.

4º *Por la saponificación de los derivados etilénicos halogenados.*—Se emplea también agua y óxido de plomo.

5º *Por acción del ácido sulfúrico sobre los ácidos alcoholes (oleicas) 1. 2.*—Se llaman ácidos alcoholes 1. 2, a los compuestos que tienen estas dos funciones sobre dos carbonos unidos como



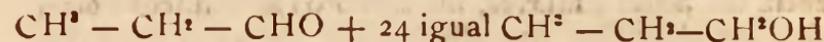
Cuando se tratan estos cuerpos por ácido sulfúrico hay deshidratación y formación de aldehido.

Estado natural.—Existen en pequeñas cantidades en ciertas esencias, se forman en la fermentación alcohólica por oxidación del alcohol.

Propiedades.—El *metanal* es gaseoso; el *etanal*, líquido; el punto de ebullición sube con la condensación del carbono, los últimos términos son sólidos.

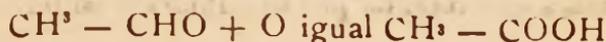
Los dos primeros son muy solubles, pero por la solubilidad disminuye hasta C⁵, desde el cual son insolubles.

a) *Acción del H.*—El hidrógeno naciente obra sobre los aldehidos, en licor ácido, dando alcoholes primarios.



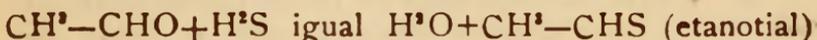
Se emplea para esto la amalgama de sodio, el polvo de zinc y el ácido acético.

b) *Acción del oxígeno.*—El oxígeno (en todas sus formas) obra fácilmente sobre los aldehidos para transformarlos en ácidos:



Los aldehidos son muy ávidos de oxígeno, y por esto, son cuerpos reductores poderosos.

c) *Acción del ácido sulfhídrico.*—El hidrógeno sulferado cambia con los aldehidos el O por el S, y se obtiene *tiales*:



pero la reacción inversa se hace.

d) *Acción de los bisulfitos alcalinos.*—El bisulfito de sodio da con los aldehidos combinaciones cristalizadas: el etanal con el bisulfito dará el etano sulfonato de sodio. Estas combinaciones tratadas con ácidos diluidos o por las bases o los carbonatos alcalinos, dejan desprender aldehido; esta propiedad se utiliza para la purificación de los aldehidos.

Reactivos orgánicos

1º *Acción del ácido cianhídrico.*—El ácido cianhídrico o metano nitrilo, da con los aldehidos, cuerpos que tienen al mismo tiempo una función alcohol y otra nitrilo.

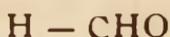


2º *Acción de los alcoholes.*—En presencia de los agentes de condensación, los alcoholes obran sobre los aldehidos dando *acetales*.

3º *Acción de los carburos aromáticos.*—En presencia del ácido sulfúrico, los carburos aromáticos obran sobre los aldehidos: hay eliminación de agua y los dos residuos bencénicos se unen con uno de C al residuo aldehido.

Reactivos de los aldehidos.—Se caracterizan los aldehidos 1º por sus combinaciones bisulfíticas, 2º por sus propiedades reductoras (acción sobre el licor de Fehling, el nitrato de plata amoniacal) y 3º por coloración de la fuchsina descolorada por el anhídrido sulfuroso.

34) *Metanal.*



El metanal se produce en las oxidaciones del metanol y en la destilación del formiato de calcio; pero, el procedimiento para prepararlo se descubrió recientemente (Trillat).

Se hace pasar una mezcla de vapores de metanol y de aire sobre coque calentado al rojo.

Es un líquido que hierve a menos 21° , es decir, que es un gas a la temperatura ordinaria. Es inestable y se transforma en su trímero el trioximetileno



otrimetanal. El metanal tiene un poder antiséptico superior a el del sublimado; se le emplea en solución acuosa al 40 por ciento. Se le llama también formaldehído o aldehído fórmico.

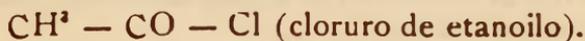
35) *Etanal*



Sinonimia: aldehído acético, aldehído etílico, aldehído ordinario.

Se le prepara por oxidación del alcohol, empleando como agente de oxidación el bicromato de potasio y el ácido sulfúrico; o haciendo pasar vapores de alcohol y de aire sobre el negro de platino o sobre el carbón. El primer procedimiento es únicamente empleado. Se lo purifica por su combinación con el amoniaco. Es un líquido móvil, de olor especial, pero fuerte, soluble en agua, hierve a 21° .

El cloro le transtorma en



36) *Cloral*



Sinonimia: aldehido triclorado, tricloro etanal.

Se prepara por acción del cloro sobre el etanol. En la primera clase el cloro obra como oxidante y se forma etanal; éste obra sobre el exceso de alcohol dando un acetal, que a su vez se *clorata* para formar un acetal triclorado, por fin, en presencia de ácido clorhídrico y de agua hay descomposición del acetal triclorado dando el cloral.

Propiedades.—El cloral anhidro es un líquido soluble en agua, con lo cual da un hidrato sólido, el hidrato de cloral, que es empleado en terapéutica. Es también soluble en alcohol dando un alcoholato.

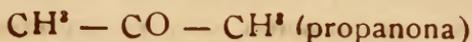
Tiene las propiedades de los aldehidos, además los átomos de cloro le comunican propiedades particulares, como la de dar un hidrato estable. Los álcalis le descomponen en cloroformo (preparación de este anestésico puro) y en metanoico. El cloral da en presencia de ciertos agentes de condensación un trímero, el metacloral.

37) *Acetonas.*

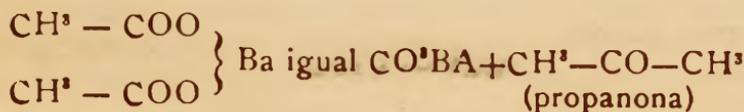
Agrupamiento funcional:



Nomenclatura.—La nueva nomenclatura las llama *etonas* en general, y añadiendo a cada una el nombre del ácido que ha servido para su preparación cambiando la terminación *oico* por *ona*.



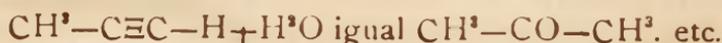
Preparaciones.—1º *Por medio de las sales de calcio de ácidos orgánicos.*—Se emplean las sales de calcio y de preferencia las de bario, el procedimiento es idéntico al de los aldehidos.



Se opera con pequeñas cantidades de sal en retortas de vidrio verde y a temperatura lo más bajo que se pueda.

2º *Por medio de los cloruros de ácidos y de los derivados organometálicos.*—Este método da productos puros y con grande facilidad.

3º *Por hidratación de los carburos acetilénicos.*— Hemos visto que el ácido sulfúrico o el cloruro mercúrico hidratan los carburos acetilénicos dando cetonas.



Estado natural.—En general, las cetonas son artificiales, pero se encuentra algunas, en una que otra esencia y en las hojas de coca.

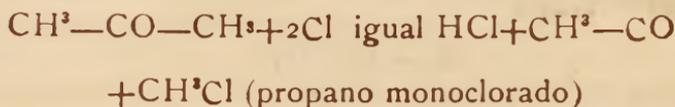
Propiedades físicas.—Son líquidas hasta C¹⁰ después son sólidas y toman olor aromático agradable. Las primeras cetonas son solubles en agua, todas, en el alcohol, éter, cloroformo y más ligeras que el agua.

Propiedades químicas.—1º *Acción del H nascente.*—Las transforma en alcoholes secundarios.



Se emplea como agente hidrogenante el sodio o la amalgama de sodio en presencia de agua.

2º *Acción de los halógenos.*—El cloro, bromo, etc. obran sobre las cetonas dando derivados de sustitución.



Reactivos orgánicos

1º *Acción del ácido cianhídrico.*—El metano nitrilo da con las cetonas un alcohol terciario y el nitrilo.

2º *La fenil hidrazina* obra sobre las cetonas, como sobre los aldehidos, formando hidrazonas.

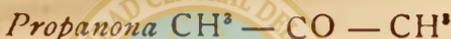
Diferencia entre aldehidos y cetonas

Los aldehidos son reductores, dan con las sales de plata un depósito de plata metálica (espejo de plata), y con las sales de cobre, depósito de óxido cuproso, las cetonas no dan estas reacciones, no son cuerpos reductores.

Los aldehidos se combinan todos con el bisulfito de sodio, las cetonas no tienen esta propiedad, en general.

Las cetonas no vuelven a colorar la *fuchsina* descolorada por SO^2 .

Los aldehidos oxidados dan un ácido que tiene el mismo número de carbonos que el aldehido, las cetonas, al contrario dan dos ácidos cuyos carbonos es igual a la suma de los carbonos de la cetona.



Sinonimia.—Acetona ordinaria, dimetil cetona.

Es un producto de la secreción urinaria, cantidad que aumenta en ciertas enfermedades (diabetis).

Se le prepara por los métodos generales; pero la industria la extrae de los productos de la destilación de la madera.

Es un líquido de olor agradable, que hierve a 56° soluble en agua, alcohol, éter y cloroformo. Sirve, hoy, para la preparación del yodoformo y del cloroformo, como disolvente; se emplea para la fabricación del *sulfonal* y para la desnaturalización del alcohol etílico.

38) *Acidos*



La antigua definición de los ácidos que dice: cuerpos que vuelven rojo la tintura azul de tornasol, y que se combinan con las bases para dar sales, no es suficiente ahora; pues se conocen cuerpos que vuelven rojo la mencionada tintura sin tener el agrupamiento funcional; además de estas propiedades deben ser capaces de dar con el cloruro de fósforo cloruros de ácido.

Nomenclatura.—Los antiguos nombres indicaban el origen del ácido:

Acido fórmico de formica (hormiga).

Acido acético de acetum (vinagre).

Acido butírico de butirum (mantequilla).

La nueva nomenclatura toma como base el carburo saturado y le hace terminar en *oico*.

Metanoico, etanoico, propanoico, butanoico, pentanoico.

Preparaciones.—1º *Por medio de alcoholes o de los aldehidos.*—Se oxidan por medio de la mezcla crómica los alcoholes primarios o los aldehidos.

2º *Por medio de los ácidos bibásicos en posición 1. 3.*

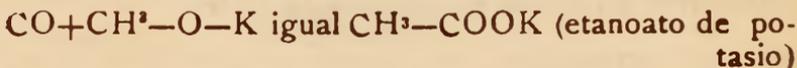
3.—Los ácidos bibásicos cuyos dos agrupamientos ácidos están separados por 1 carbono, calentados, pierden una molécula de anhídrido carbónico y dan un ácido monobásico, con un carbono menos que el diácido primitivo. Esta posición 1. 3 se llama, también, posición *malónica*, porque el primer término de estos ácidos es el ácido malónico o propano dioico.



3º *Por saponificación de los éteres sales.*—Una importante clase de cuerpos naturales, las grasas, son éteres saturados de glicerina. Su saponificación da glicerina y ácidos.

Además de estos procedimientos para la preparación de los ácidos, algunas reacciones los pueden formar:

La combinación directa del óxido de carbono con los álcalis o alcoholatos alcalinos:



δ) El ácido carbónico obra sobre los derivados metálicos de los carburos saturados formando sales de ácido.

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—K} + \text{CO}_2$ Igual $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOK}$ (propa-
noato de potasio)

c) El ácido carbónico obra sobre los derivados sodados de los carburos acetilénicos dando una una función ácida.

Propiedades físicas.—Los ácidos son líquidos o sólidos: los dos primeros términos son líquidos a la temperatura ordinaria, pero sólidos a temperatura superior a 0° cuando son anhídridos. Los otros hasta 8°C son líquidos, desde este número son sólidos. Los tres primeros son más densos que el agua, los superiores, más ligeros. Tienen, en general, olor fuerte; los primeros son solubles en agua, los otros no; casi todos solubles en el alcohol, éter. . . .

Propiedades químicas.—Acción del calor.

1º Una sal alcalina, en presencia de álcali y al calor, forman un carburo saturado como ya lo hemos visto antes.

2º Las sales alcalino térreas y al calor, forman cetona.

3º La mezcla de una sal alcalino térrea y el formiato del mismo metal, forma un aldehído, como lo sabemos.

Acción del cloro y bromo.—El cloro o el bromo se sustituyen al hidrógeno del agrupamiento carburo v. g. en el etanoico, se tendrá

$\text{CH}_3\text{—COOH}$; $\text{CH}_2\text{Cl—COOH}$ (cloro etanoico)

$\text{CHCl}_2\text{—COOH}$ (dicloro etanoico)

$\text{CCl}_3\text{—COOH}$ (tricloro etanoico)

Acción del percloruro de fósforo.—Este producto transforma los ácidos, en cloruros de ácido.

39) *Metanoico.*

H—COOH

Llamado también ácido fórmico, se encuentra en las hormigas, en el veneno de las abejas, en las ortigas, etc.

Se le puede preparar por los métodos generales, pero de preferencia se emplea el método de Bertheloi.

Se mezcla glicerina y ácido oxálico y se calienta de 100 a 110°, se desprende CO₂ y destila el ácido, la glicerina puede servir indefinidamente, si se tiene la precaución de añadir ácido oxálico cuando cesa el desprendimiento.

Propiedades.—Es líquido soluble en el agua, sólido a 134° bajo cero, más denso que el agua; el ácido sulfúrico descompone por efecto de una deshidratación.

Es un reductor poderoso, reduce las sales de oro, plata, mercurio y cobre transformándose en CO y H₂O.

Tiene otra descomposición que explica sus propiedades reductoras a 160° da CO₂ y H₂. En ciertas condiciones la descomposición se hace a la temperatura ordinaria (esponja de platino).

Si se calienta a 250° el metanoato de potasio, hay formación de oxalato de potasio y desprendimiento de hidrógeno.

40) *Etanoico*



Sinónimia.—Acido acético. ácido piroleñoso.

El ácido acético se produce en ciertas fermentaciones y en la destilación de la madera, del azúcar, y de numerosas sustancias.

Las preparaciones generales se usan poco, porque se saca el ácido acético de dos fuentes principales:

- 1° De la fermentación ácida del etanol.
- 2° De la destilación de la madera.

Fermentación acética

El alcohol en solución acuosa diluida, fermenta al contacto del aire en presencia de un micro-organismo el "Mycoderma aceti" dando soluciones diluidas de áci-

do acético que se llaman vinagres. El fermento produce una oxidación.

Se emplea para esta preparación el vino, cerveza y mezclas alcohólicas diversas. Estas soluciones no sirven para extraer el ácido acético, sino para los usos domésticos.

Destilación de la madera

Se usa retortas de fundición en las que se calienta la madera; estas retortas comunican con una serie de condensadores.

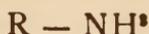
La madera se carboniza, y se recoge por destilación una mezcla de numerosos productos, de entre éstos, los más importantes son: ácido acético, propanona, metanol y alquitranes, que tienen fenoles, y de donde se extrae la cresota de la madera.

Se neutraliza la parte acuosa por carbonato de sodio; sólo el etanoico y los ácidos que existen en pequeñas cantidades se transforman en sales. Se destila y evapora al seco. El residuo está compuesto en gran parte por el acetato de sodio. Se calienta este residuo para destruir las impurezas orgánicas. Se le trata después por el ácido sulfúrico y se destila nuevamente. El ácido acético pasa con un poco de agua y de impurezas; se le destila otra vez y se le combina al acetato de potasio fundido. Se forma un biacetato quedando un exceso de ácido libre.

Se destila la mezcla; pasa al principio el ácido débil, pero cuando toda el agua ha destilado, el biacetato empieza a descomponerse. El ácido acético recogido se le rectifica otra vez sobre el acetato de potasio anhidro. El producto obtenido de esta manera es el ácido cristalizabile.

Propiedades.—Cuando es puro funde a $16^{\circ}7$. Es soluble en agua con la cual se combina; soluble también en alcohol. éter. Es un producto muy importante. sirve para la preparación de los acetatos, del albayalde; verde de Schweinfurt. Los aceratos son utilizados en terapéutica y en la industria, para *tintura e impresión.*

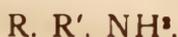
41) *Aminas*



Nota.—*En las fórmulas representativas que presenten dificultad para la impresión, en vez de las líneas, usaremos puntos, tantos como el N haya menester para saturar su valencio.*

Si en el amoniaco NH^3 , se reemplaza un H por un residuo monovalente, tendremos una amina primaria de fórmula general $R - NH^3$.

Cambiando 2H por dos residuos monovalentes iguales o no, tendremos una amina secundaria

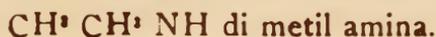
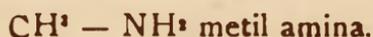


Por fin si el cambio de los tres átomos de H se efectúa con tres residuos monovalentes, se tendrá una amina terciaria $R. R'. R''. N.$

Pero N, puede ser pentavalente, el tipo de estas combinaciones es el NH^4Cl . Si se hace la sustitución de los cuatro H del tipo amonio por otros tantos residuos monovalentes tendremos:



Nomenclatura.—Para designar una amina se nombra los residuos de los carburos que constituyen amina, empezando por el que tiene mayor número de átomos de carbono; y terminando con la palabra amina:



Las sales de amonio se nombran de igual manera,

con sólo cambiar la palabra *aminá* por la de *amonio*, considerándole como una sal.

$\text{CH}^3 \text{CH}^3 \text{H. H. N. Cl.}$ cloruro de dimetil amonio

Aminas primarias

Las aminas primariss se pueden dividir en tres clases según que el residuo de carburo tenga carbono primario, secundario o terciario.

En realidad, sólo las primeras son importantes, de dicaremos algunas líneas.

Preparaciones.—1º Por meuió del amoniaco y de los derivados halogenados de los carburos (proced. de Hofmann). Se emplea, en general los yoduros porque la reacción se hace con más facilidad, estos yoduros se combinan con el amoniaco.

$\text{CH}^3\text{I} + \text{NH}^3$ igual $\text{NH}^3 \text{N. H. H. H. I}$ (yoduro de metil amonio)

En la segunda fase el mismo amoniaco obra sobre este yoduro dando una amina y el yoduro de amonio.

Pero se forman también aminas secundarias terciarias del yoduro de amonio cuaternario, como se verá después, hay que separarlas,

2º *Por medio de las sales amoniacaes y de los alcoholes* (Berthelot).—Calentando un alcohol con cloruro de amonio.

3º *Por reducción de los compuestos nitrados.*—Si se trata un derivado nitrado por sulfhidrato de amonio, o por el estaño y el ácido clorhídrico, o por el hierro y el ácido acético, hay reducción del compuesto nitrado y formación de una amina, el etano nitrado más seis de hidrógeno dará, dos de agua y la etil amina.

4º *Hidrogenación de los nitrilos.*—Se emplea el sodio, haeciéndole obrar en licor alcohólico.

El propano nitrilo más cuatro de hidrógeno dará la propil amina.

Caracteres y reacciones de las aminas primarias, secundarias y terciarias

Propiedades físicas.—Los primeros términos son gaseosos; los otros líquidos y por fin desde quince átomos de carbono son sólidos. Tienen olor especial. Los primeros términos son solubles en el agua, los otros no, en general todas más ligeras que el agua.

Propiedades químicas.—Tienen propiedades básicas enérgicas; se combinan con los ácidos dando sales bien cristalizadas. Vuelven azul la tintura roja de tornasol: dan cloro platinatos, cloro auratos.

Para reconocer si una amina es primaria, secundaria o terciaria hay diferentes reacciones.

El cloruro de benzoilo obra unicamente sobre las aminas primarias o secundarias dando *amidas*; no obra sobre las aminas terciarias.

Cloroformo y álcalis.—El cloroformo en solución alcohólica y alcalina obra *unamente* sobre las aminas primarias dando una *carbilamina*; etil amina, más cloroformo, más tres de potasa dará etil carbilamina, más tres moléculas de cloruro de potasio, más tres de agua, Las carbilaminas se reconocen fácilmente por su olor intenso y desagradable como de cebolla.

Las aminas secundarias y terciarias no dan este olor, cuando se las trata por el cloroformo.

Sulfuro de carbono.—Se introduce en un tubo de ensayo diez centigramos más o menos de la sustancia, se añade algunas gotas de sulfuro de carbono y un poco de alcohol, se evapora este último en parte, y se forma un *tiosulfocarbonato*, si la sustancia tiene una amina primaria, calentándola con una solución de sublimado se siente olor picante, semejante al de la esencia de mostaza.

Sales de amonio.—Las sales de amonio son cristalizadas, solubles en alcohol y agua. Tratadas por los álcalis dan de nuevo las aminas correspondientes.

Sales de amonio cuaternarias.—Tratadas por los álcalis son, al contrario, estables. Por el color pierden una molécula de carburo halogenado y regeneran la

amina terciaria, el *yoduro de tetrametil amonio*, dará yoduro de metil y el *tremetil amina*.

Las sales de amonio cuaternarias tratadas con el hidrato de plata, dan hidratos de amonio cuaternarias por sustitución del oxidrilo por el halógeno.

43). *Metil amina*



Llamado antes *amino metano*. Se produce en la destilación de los huesos, de los residuos de remolacha, en la fabricación del azúcar y en la de ciertos alcaloides.

Los procedimientos generales pueden servir para prepararlo.

Es un gaz de olor amoniacal, que quema al aire.

Se liquida con facilidad, muy soluble en agua, y la disolución tiene las reacciones del amoniaco. El vapor de metil amina, pasando sobre potasio da cianuro de potasio.

44) *Nitrilos*



Se los ha llamado antes, y aun todavía, cianuros de radicales alcohólicos así:



es el cianuro de etilo.

Más, actualmente se emplea el nombre del carburo saturado correspondiente, seguido de la palabra nitrilo, el mismo cuerpo anterior es el propano nitrilo.

Preparaciones.—1º *Por medio de los derivados halogenados de los carburos saturados y del cianuro de potasio.*—Se emplean, en general, los derivados yodados.

Etano yodo, más cianuro de potasio, darán yoduro de potasio y propano nitrilo.

Si se emplea el cianuro de plata, se tendrá una *carbamil amina*.

2º *Por medio del bromo y de las aminas en pre-*

sencia de los álcalis.—El bromo obra en licor alcalino sobre las aminas primarias, dando sustitución de dos átomos de bromo a los dos átomos de hidrógeno de NHH. así, etil amina, más cuatro de bromo, darán con dos de potasa: dibromo etil amina, más bromuro de potasio, y agua.

Estado natural.—Los nitrilos existen en ciertas plantas (el ácido cianhídrico existe en las hojas de laurel, en las almendras). Se forma en la pirogenación de las materias orgánicas.

Propiedades.—Son, en general, líquidas y volátiles, neutros, más lijeros que el agua, en la cual sólo los primeros son solubles. El hidrógeno naciente los transforma en aminas. El agua a 200° los hidrata transformándolos en amidas.



Los álcalis, también los hidratan; el resultado es una sal del ácido correspondiente: etano nitrilo, más potasa, más agua, darán etanoato de potasio, más amoniaco.

El ácido sulfhídrico se fija como el agua dando *tiamidas* (el S reemplaza al O en la fórmula).

45) *Metano nitrilo*



Es el nitrilo fórmico; ácido cianhídrico. El meta-noato de amonio deshidratado da este nitrilo; la acción del cloroformo sobre el amoniaco, también, lo produce; pero se prepara más fácilmente descomponiendo los cianuros por un ácido. Se emplea el ferrocianuro de potasio y el ácido sulfúrico.

Se mezcla siete partes de ácido sulfúrico con catorce de agua; esta mezcla fría se vierte sobre el ferrocianuro en polvo, y se destila al baño de arena. Se dese-

ca el gaz sobre cloruro de calcio, y se condensa el ácido en una mezcla de sal y hielo.

Propiedades.—Es un líquido que hierve a 26° sobre cero. Tiene olor de almendras amargas; es soluble en agua y muy venenoso. Es ácido al tornasol, y da sales con las bases. Las sales dobles que se forman con gran facilidad son muy importantes, los unos resultan de unirse dos moléculas de cianuro, y los otros al contrario, forman una molécula compacta. Por ejemplo el cianuro doble de potasio y de plata, y el ferrocianuro de potasio.

Los primeros, tienen las propiedades de los cianuros: son venenosos; los segundos no son tóxicos y no se pueden caracterizar por los reactivos ordinarios ni la presencia del hierro, ni del cianógeno.

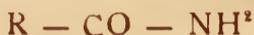
46) *Carbilaminas*

Se preparan por medio de los yoduros alcohólicos y del cianuro de plata. Además, como lo hemos visto, el cloroformo en presencia de potasa, obra sobre las aminas, para dar carbilaminas.

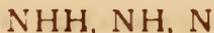
Son líquidos en general, olor de cebolla, son venenosos.

Se combinan con los ácidos: hidratadas dan una amina y un ácido.

47) *Amidas. Funciones oxigenadas y nitrogenadas.*



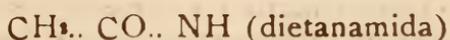
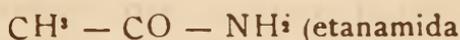
Si a un ácido quitamos el oxidrilo tendremos un residuo de ácido, añadiendo



tendremos. amidas primarias, secundarias y terciarias respectivamente. Las únicas interesantes son las amidas primarias.

En cuanto a su nomenclatura, se empleaba el nombre del radical del ácido, seguido de la palabra *amida*

v. g. *diaceto amida*. Ahora la nueva nomenclatura, emplea el nombre del carburo saturado haciendo seguir de la palabra amida.



Preparaciones.—Cuando se calienta a 230° en tubo cerrado una sal orgánica de amonio, se forma agua y una amida.

Etnoato de amonio igual agua más etanamida.

Pero se produce la reacción inversa, hay entonces un límite; pero si se extrae el agua, por medio apropiado, la deshidratación es completa.

Calentando el nitrilo con agua, o tratándolo con ácido sulfúrico diluido, hay fijación de una molécula de agua.

Estado natural.—Existen sólo en los productos de la digestión animal, o en la descomposición de ciertas materias albuminoideas como la *úrea*, el *ácido úrico*, que son amidas de función compleja.

Propiedades.—En general, sólidas, volátiles, poco solubles en agua, pero, sin embargo son un poco básicas, en efecto son solubles en los ácidos minerales y dan sales dobles con los cloruros de platino y de oro.

El bromo en presencia de la potasa da, como lo hemos visto, con las amidas al principio amidas y después nitrilos.

Los agentes de *deshidratación* dan también nitrilos obrando sobre las amidas.

Los agentes de *deshidratación*, dan ácidos, es decir, sales de amonirco del ácido correspondiente a la amida.

48) *Eteres óxidos*

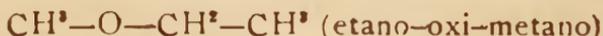


Se llaman éteres óxidos los cuerpos formados por dos residuos monovalentes de carburos saturados, unidos por un átomo de oxígeno.

Nomenclatura.—Se hace seguir a la palabra óxido el residuo del alcohol que entra en su composición:



La nueva nomenclatura los considera como formados de moléculas de carburo saturado en los cuales se ha cambiado dos hidrógenos por un oxígeno:



Preparaciones.—1º *Por medio de los derivados sodos de los alcoholes y de los derivados halogenados de los carburos.*—Para efectuar esta reacción se disuelve el sodio en exceso de alcohol cuyo éter se quiere preparar; se añade el yoduro alcohólico en cantidad teórica (por relación al sodio) y se calienta.—La reacción es ligera; se destila y rectifica por destilación fraccionada.

2º *Por acción del ácido sulfúrico y los alcoholes.*—El ácido sulfúrico obra al calor sobre los alcoholes para dar éteres óxidos. No se debe emplear sino la cantidad teórica de ácido sulfúrico, pues si hay exceso se forma un carburo etilenoico. La deshidrotación se hace sobre dos moléculas de alcohol.

Propiedades.—Son líquidos, excepto el óxido de metilo que es gaseoso. Tienen olor agradable y son en general, insolubles en el agua, a excepción de los primeros,

Son neutros y atacados con dificultad por los reactivos orgánicos. Los hidrácidos, en frío, no tienen acción, excepto el HI que descompone el éter en alcohol y yoduro alcohólico. El cloro y el bromo obran por sustitución a los átomos de hidrógeno. Los álcalis no tienen acción sobre los éteres óxidos.

49) *Oxido de etilo*



Es el etano--oxi--etano, étervinico, éter sulfúrico (impropio).

Se le prepara por medio del ácido sulfúrico y el etanol. Se mezcla en un balón cinco partes de alcohol de noventa grados y nueve partes de ácido sulfúrico, se hace comunicar el balón con un refrigerante de Liebig. Se calienta al baño de arena hasta ciento cuarenta grados. Se hace caer gota por gota nuevamente alcohol por medio de un tubo con llave el que atraviesa el tapón del balón, así como el termómetro. La temperatura no debe pasar de 140 grados. Se añade seis a ocho veces el peso del alcohol primeramente empleado, se hace nueva operación, es decir otra destilación.

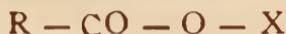
La mezcla que destila tiene éter, alcohol, agua e impurezas. Se añade un poco de sosa para sacar el anhídrido sulfuroso y se rectifica a la cal, después sobre sodio o amalgama de sodio.

Propiedades.—Es un líquido muy móvil, de olor característico, muy volátil y combustible, su manejo cerca de una llama es por esto, peligroso, además su vapor forma con el aire una mezcla explosiva al contacto de una llama. Es un poco soluble en agua; muy soluble en alcohol de noventa grados. Es un disolvente de las grasas, resinas y de los alcaloides.

50) *Eteres sales*

Son cuerpos que están formados de un resto de ácido y de un radical alcohólico unidos por un átomo de oxígeno.

Su fórmula general es:



Siendo X el radical alcohólico. Cambiando X por un metal monovalente M' se tiene una sal:



propiedad que hizo designar a estos éteres con el nombre de éteres sales.

Preparaciones.—1º *Por medio de las sales de ácidos orgánicos y de los yoduros alcohólicos.*—Se emplean las sales de plata en general: etanoato de plata, más propano yodado dan: yoduro de plata y etanoato de

propilo La reacción se hace en frío en presencia de óxido de etilo o con ligera elevación de temperatura, se separa por destilación.

2º *Por medio de los cloruros de ácido y de los alcoholes.*—Los cloruros de ácido obran sobre los alcoholes dando ácido clorhídrico y éter correspondiente.

3º *Acción directa de los ácidos sobre los alcoholes:* al color la reacción de los ácidos sobre los alcoholes produce agua y el éter sal correspondiente; pero la reacción inversa del agua sobre el éter sal se verifica también.

Propiedades.—Tienen olor agradable; son más ligeros que el agua, muy poco solubles o casi insolubles en agua. Son líquidos en general.

Son neutros a los papeles reactivos, El agua en exceso los saponifica dando el ácido y el alcohol. Los álcalis hacen esta misma saponificación. El amoniaco en solución alcohólica da con los éteres sales una molécula de amida y otra de alcohol.

Eteres sales derivados de ácidos minerales

a) *Eteres nitrosos*



Son compuestos líquidos de olor agradable; los álcalis los descomponen con facilidad (diferencia con los derivados nitrados).

El importante es el *nitrito de amilo* que tiene olor de confites ingleses. Insolubles en agua; es empleado en terapéutica; y como agente nitroso en química.

b) *Eteres nítricos.*—Su fórmula general es



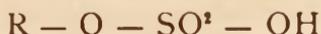
Se preparan haciendo reaccionar sobre los alcoholes enfriados en hielo, una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico. La preparación es peligrosa. Son cuerpos explosivos, detonan por el choque y el calor.

c) *Eteres sulfurosos.*—Fórmula



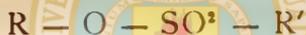
Se preparan por medio del cloruro de azufre sobre los alcoholes. Son cuerpos líquidos, que son saponificados con facilidad por los álcalis.

d) *Eteres sulfúricos*



Es el ácido sulfúrico; los ácidos sulfovínicos se descomponen por el calor. Sus sales son solubles en agua. El agua a la temperatura de ebullición los saponifica regenerando el ácido sulfúrico y el alcohol primitivo.

Hay también éteres sulfúricos neutros que se preparan por el sulfato de plata y los yoduros alcohólicos; su fórmula general sería:



Son líquidos, poco solubles en agua, que los saponifica despacio.

FUNCIONES QUE TIENEN OTROS ELEMENTOS ADEMÁS DEL CARBONO, OXÍGENO, HIDROGENO Y NITRÓGENO

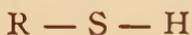
Funciones que tienen azufre

Cuando el azufre funciona como divalente sus derivados tienen grandes analogías con las funciones oxigenadas correspondientes. Mas, el azufre, difiere del oxígeno por la posibilidad que tiene para unirse consigo mismo y para funcionar como elemento tetra y exavalente.

Veremos ligeramente alguas de las funciones que tienen azufre en su constitución.

51) *Tioles.*

Estos cuerpos tienen como fórmula general:



y se llama *mercaptanes* o alcoholes sulfurados.

Son alcoholes que tienen un átomo de azufre en lugar de otro de oxígeno. Se nombran como los alcoholes, pero dándoles la terminación *tiol* en lugar de *ol*:



Preparaciones.—1º *Por medio de los alcoholes y del sulfuro de fósforo.*—La reacción se hace en frío: cinco moléculas de etanol, una de sulfuro de fósforo, darán cinco de etanotiol y una de anhídrido fosfórico.

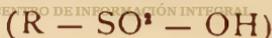
2º *Por medio de los derivados halogenados de los carburos y de los sulfuros alcalinos ácidos:*

Yoduro de etilo y sulfhidrato de potasio, darán yoduro de potasio y etano tiol.

Propiedades.—Los tioles se forman en la fermentación pútrida de las materias albuminoideas. Son líquidos sin color, de olor aliáceo; poco solubles o insolubles en agua. Dan con las sales metálicas precipitados de diversos colores que tienen como fórmula



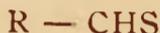
Oxidados dan los ácidos sulfónicos



correspondientes. Los aldehidos y las cetonas dan las mismas reacciones sobre los tioles como sobre los alcoholes, se forman *mercaptales* y *mercaptoles*, en el caso de los tioles.

52) *Tiales y tioncs.*

Los tiales son aldehidos sulfurados, es decir. en los que el azufre ha reemplazado al oxígeno:



Las tionas o cetonas sulfuradas tienen como fórmula



Estos cuerpos se preparan por acción del sulfuro de fósforo sobre el aldehído o la cetona.

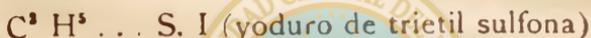
Tioílicos

Se llaman así los ácidos en los cuales el oxígeno del oxidrilo ha sustituido el azufre:



53) *Sulfinas.*

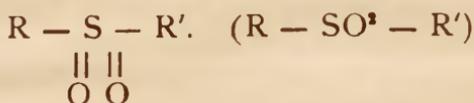
Son derivados de los cuerpos en los que el azufre funciona como tetravalente, y en los cuales el azufre está unido directamente a tres residuos de carburos:



Son cuerpos sólidos cristalizados, solubles en agua; básicos, pues, descomponen las sales amoniacales.

Sulfonas

En estos compuestos el azufre es exavalente: la fórmula de las sulfonas es:



Se preparan por oxidación de los sulfuros de alcoilas por el ácido nítrico o el permanganato. Son cuerpos sólidos neutros,

54) *Disulfonas.*

La oxidación de los mercaptales y mercaptales da *disulfonas*: una disulfona importante es la que se llama *sulfonal*.

Se la prepara tratando la propanona por el etanotiol; se obtiene un mercaptol:

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}^2\text{H}_5 \cdot$ (sulfonal:)

Mercaptol con cuatro oxígenos darán:

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{SO}_3 - \text{C}^2\text{H}_5 \cdot$ (sulfonal

El sulfonal es un cuerpo sólido cristalizado en prismas, sin color; poco soluble en agua fría, más soluble en agua caliente, muy soluble en alcohol a la ebullición. *Sirve como hipnótico.*

55) *Acidos sulfónicos.*

Son derivados del ácido sulfúrico donde un oxidrilo se cambia por un residuo carburo.

Se preparan por medio de los mercaptanes; en efecto, oxidados los alcoholes sulfurados dan los ácidos sulfónicos correspondientes. También se los prepara por medio de los yoduros alcohólicos y los sulfatos; la reacción se hace al calor en presencia de alcohol. Se le separa al estado de sal de plomo. En efecto los sulfonatos de plomo son solubles, el yoduro no. Se trata después el sulfonato de plomo por el ácido sulfúrico.

56) *Derivados organometaloidicos.*

Sabemos que los metaloides de la familia del nitrógeno, tienen entre sí muchas analogías y en particular la de que todos se combinan con tres átomos de hidrógeno.

Así como por el amoniaco, hemos obtenido aminas primarias, secundarias y terciarias, podremos también tener las *fosfinas*, *arsinas* y *estibinas* correspondientes?...

En la practica se conocen sólo las fosfinas primarias y secundarias. Se los prepara por medio del fósforo de hidrógeno sobre los yoduros alcohólicos: es el método que nos ha servido para preparar las aminas. (Hofmann); pero, en realidad se emplea el yoduro de fosfonio, se opera en presencia del óxido de zinc.

Se separan las fosfinas primarias de las secundarias por el agua que descompone las sales de fosfonio prima-

rias en fosfina primaria y yoduro; la fosfina secundaria queda en residuo después de la destilación.

Las fosfinas se combinan con los ácidos para dar sales de fosfonio. El calor no tiene la misma acción sobre el hidrato de fosfario cuaternarios como sobre los hidratos de amonio cuaternarios.

57) *Derivados organometálicos.*

Son carburos en los cuales se ha sustituido uno o más átomos de hidrógeno por un metal monovalente o polivalente.

Derivados orgánicos del zinc.—Se preparan por acción del zinc sobre los yoduros alcohólicos. En realidad se emplea una liga *zinc-cobre*. Se vierte el yoduro en el *balón* que tiene esta liga adaptándole un tubo de seguridad y otro de Liebig. Cuando se forma una masa en el balón, entonces se destila al baño de aceite.

Son líquidos que se encienden espontáneamente al aire, y queman con llama amarilla de bordes azules. Su manejo es difícil, y se debe emplear una atmósfera inerte, como la del gaz carbónico, o en disolución en el éter. Son empleados como agentes de síntesis:

a) Para la preparación de los carburos saturados (acción sobre el agua).

b) Para fijar un residuo de carburo sobre una cadena (acción sobre los yoduros alcohólicos).

c) Para la preparación de las cetonas (acción sobre un cloruro de ácido).

d) Para la preparación de los alcoholes terciarios.

58) *Funciones múltiples.*

I

Cuerpos que tienen una función alcohol y otra carburo etilénico

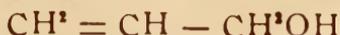
Preparaciones.—a) Por medio de los derivados de función etilénica, se tratan estos derivados por el hidrato de plata o por el acetato de plata.

El propeno yodado con el hidrato de plata, darán yoduro de plata y *propanol*.

a) Los derivados halogenados de los alcoholes primarios, tratados por la plata, dan también alcoholes de esta función múltiple.

Propiedades.—Tienen en general, olor picante; poseen las reacciones de la función alcohólica, y los de la función etilénica.

Propenol.—*Alcohol alílico*



Existe al estado de éter en la esencia de mostaza, de ajo; se forma en pequeñas cantidades en la destilación de la madera.

Para prepararle se hace obrar el ácido oxálico (etanodioio) sobre la glicerina anhidra y al calor.

Es un líquido de olor picante, muy soluble en agua. Por cuanto tiene la función etilénica fija dos átomos de un halógeno dando éteres dihalogenados de la glicerina.

II

59) *Cuerpos que tienen varias veces la función ol.*

Los cuerpos que tienen dos veces la función alcohol se llaman *glicoles*, los que tienen tres veces la función *ol*, son las *glicerinas*, los de cuatro, *eritriats*.

Dioles o glicoles

Los dioles pueden estar formados por *dos veces* un alcohol primario, secundario o terciario; una de primario y otra de secundario; por una de primario y otra terciario; por fin, por una secundaria y otra terciaria.

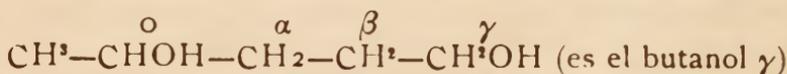
La nomenclatura es la misma que para los alcoholes; es preciso añadir la partícula *diol*. Hay que indicar el *número* de carbono que tiene la función alcohol, pueden ser las dos funciones seguidas o separadas así:



Pero se emplea también, en lugar de cifras para designar el lugar de la función letras griegas:

α (alfa), β (beta), γ (gama), δ (delta).

Ejemplo



Preparación general

Hay un solo procedimiento, que consiste en tratar los derivados bihalogenados de los carburos saturados por el hidrato o acetato de plata.

Dibromo propano con dos de etanoato de plata darán: bromuro de plata y diacetato de propilglicol β (1. 3.)

Este éter saponificado da propanodiol.

Además, el procedimiento por medio del permanganato de potasio en solución acuosa al uno por mil, fija oxígeno y dos oxidrilos sobre los carburos etilénicos.

Propanona y etano tial, dos veces este último, darán: agua y

Los glicoles secundarios, pueden prepararse por medio de los aldehidos y de los álcalis; aquella bajo la influencia de la potasa, doblan su molécula dando así glicoles 1. 2. Los aldehidos hidrogenados por el sodio, dan la misma reacción.

Los glicoles son, en general, sintéticos. El vino contiene propeno diol y buteno diol.

Propiedades.—Tienen las propiedades de los alcoholes. Con los metales alcalinos dan derivados metálicos. Estos derivados metálicos, obran sobre los yoduros alcohólicos dando éteres óxidos. Los ácidos dan éteres sales con los dioles.

Glicoles β .—Los agentes de deshidratación dan en este caso carburos de función etilénica y alcohol (dioles 1. 3.)

Glicoles γ (dioles 1. 4.) Los glicoles γ (1. 4.) por pérdida de agua dan óxidos. Estos óxidos son muy estables.

Los glicoles δ (dioles 1. 5). dan también óxidos.

Etano diol $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}^2\text{OH}$

Sinonimia: etileno glicol, que se calienta con agua y carbonato de potasio. Hay una saponificación:

Bromuro de etileno, mas dos de agua, darán: dos de ácido bromihídrico y etano diol.

Es un líquido oleoso, de sabor azucarado; soluble en el agua y en alcohol. Oxidado, da una serie de cuerpos que tienen diferentes funciones: aldehido, ácido y alcohol, y como último término ácido oxálico (etano dioico).

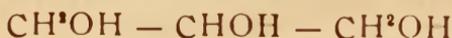
60) *Trioles o glicerinas.*

Sólo el primer término tiene interés; los otros son raros y poco estudiados. El primer término es el *propano triol* o *glicerina ordinaria*.

Preparaciones.—Por medio de los derivados trihalogenados; se trata un derivado tal por el etanoato de plata; se formará un éter triacético; este éter saponificado por la potasa da el triol correspondiente.

También hay otro procedimiento: trátase un alcohol de función etilénica por el permanganato, en solución acuosa al uno por mil.

61) *Glicerina.*



La glicerina es cuerpo que tiene dos veces función, alcohol primario y una vez alcohol secundario; es el *propano triol*.

Síntesis total de Friedel y Silva.—Se toma la acetona ordinaria y se la hidrogena por la amalgama de sodio:

Propanona y dos de hidrógeno, darán el *propanol 2*.

Este, tratado por el cloruro de zinc y al calor se deshidrata, dando como resultado el propeno, éste fija directamente el cloro, dando dicloro propeno.

El dicloro propeno calentado a 140 grados con el proto cloruro de yodo, da el derivado triclorado del pro-

peno. Obtenido este cuerpo, podemos transformarle en triol, por acción del etanoato de plata.

Otra síntesis consiste en tratar el alcohol alílico (propenol) por el permanganato de potasio . . .

La glicerina, existe en los cuerpos grasos al estado de éter; las tres funciones alcohólicas están eterificadas.

Preparación.—Las sustancias grasas siendo éteres saturados de la glicerina, dan por saponificación este producto y tres moléculas de ácido graso.

Se saponifica por una base, por un ácido o con agua caliente. En cuanto a la saponificación por las bases debemos decir que está en desuso.

Saponificación con el ácido sulfúrico.—Calentando a 150° los éteres de la glicerina (grasos) con ácido sulfúrico extendido al dos o tres por ciento, se descomponen en glicerina y ácidos grasos. Se separan estos últimos cuerpos, que son insolubles; se trata después el licor por la barita o la cal para eliminar el exceso de ácido sulfúrico y se concentra y se purifica la glicerina.

Saponificando por el agua tendremos: el vapor de agua sobre calentado, saponifica las grasas y arrastra por la destilación los ácidos grasos y la glicerina; ésta queda en las aguas madres que se las concentra y purifica. Para purificarlo se lo neutraliza y se destila en el vacío (la glicerina no destila a la presión ordinaria sin que se altere).

Propiedades.—Anhidro es un líquido espeso, sin olor en frío; pero de olor especial al calor. Cristaliza cuando es anhidra; hierve a doscientos noventa grados; pero se descompone en parte, es soluble en el alcohol y el agua, pero insoluble en el éter; se hidrata al aire y tiene sabor azucarado. La glicerina oficial tiene diez por ciento de agua.

62) *Dinamita.*

La dinamita es un triéter de la glicerina de gran importancia industrial. Es el éter trinitríco de la glicerina, llamado *trinitro glicerina*, o *nitro glicerina* (impropio).

Se la prepara por acción en frío de una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico sobre la glicerina.

La trinitro glicerina, es el trinitrato de propilo, este cuerpo mezclado con cuerpos inertes constituye la *dinamita*.

63) *Tetroles—Eritritas.*

Son, por decirlo así, dos veces glicoles. Son cuerpos poco conocidos; el más importante es la *eritrita*.

Griner hizo la síntesis de la eritrita por medio del *butanodieno*



este cuerpo fija dos bromos, dando dibromo buteno, el cual tratado por el etanoato de plata da un éter diacético, el cual fija dos átomos de bromo en el lazo etilénico y puede obrar de nuevo sobre el etanoato de plata, cuyo resultado es un éter triacético, éste saponificado da la eritrita: tal el principio. El butano tetros o eritrita existe en ciertas algas, pero, también se extrae del "*Rocella tinctoria y fuchsirmis*", en esta especie, existe al estado de éter orsólico (eritrina).

La eritrita tiene sabor azucarado, soluble en agua: no fermenta, y no reduce el licor de Fheling.

64) *Manita.*

Es el exano exanol, seis veces función alcohol. La manita existe en tres modificaciones: la manita derecha, la manita izquierda y la manita racémica. Las tres han sido reproducidas sintéticamente. La manita natural; es la derecha y que se la encuentra en la secreción de ciertos árboles (fresno) y que se llama *maná*. Se extrae la manita de estos productos naturales. Es cuerpo abundante en la naturaleza; existe en los hongos, en la caña de azúcar, en el vino, en algunas fermentaciones especiales. La hidrogenación de la glucosa produce manita aunque en pequeña cantidad. Es un cuerpo soluble en agua y en el alcohol. insoluble en el éter. Oxi-

dado por el ácido nítrico da la *manosa* y después el ácido sacárico. Existe un éter exanítrico de la manita, cuerpo explosivo.

Sorbita

Existe en numerosas frutas (*sorbus aucuparia*) tiene la misma fórmula plana que la manita. Se la prepara hidrogenando la glucosa por amalgama de sodio. es cristalizada.

Dulcita

La fórmula es la misma que la de la manita y de la sorbita, aunque la consideran muchos autores como que tiene una función hidrato de cetona; estable, acaosa de la acumulación de los oxidrilos en la molécula. De cualquier manera funciona como alcohol; existe en la naturaleza en ciertas manás. Tiene sabor azucarado, soluble en agua, oxidado, da el ácido *múxico*.

65) *Cuerpos que tienen una función aldehído o cetona y funciones alcohol.*

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1861
QUITO
ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO AZÚCARES INTEGRAL

Los cuerpos que tienen una función aldehído o cetona con funciones alcohol, forman la serie importante de los azúcares.

Un azúcar es una sustancia que tiene un sabor dulce (sabor azucarado) y cuya molécula posee algunas funciones alcohólicas.

Hay, en efecto, muchos cuerpos que tienen este sabor y que, sin embargo, son muy diferentes de los azúcares; v. g. la tricloro acetamida, la sulfimida benzoica (*sacarina*).

Estos cuerpos; sobre todo el último poseen de un modo intenso el sabor azucarado, sin que tengan el carácter químico de los azúcares.

Los azúcares se dividen en cuatro grupos:

1º Azúcares que tienen únicamente funciones alcohólicas, glicerina, eritritas.

2º Azúcares que tienen una función aldehído o cetona: glucosa, manosa, levulosa.

3º Azúcares que resultan de la unión, con eliminación de agua, de dos o más moléculas de azúcares de funciones aldehídica o cetónica. sacarosa, lactosa.

4º Azúcares de cadenas cerradas: inosita, quercita

Hemos visto la primera clase, vamos a estudiar la segunda que es la glucosa.

96) *Azúcares que tienen una función aldehído o cetona y cinco funciones alcohólicas.*

Glucosas

Las glucosas o exosas son cuerpos de sabor azucarado, solubles en agua, muy poco en alcohol, e insolubles en el éter. Tienen el carácter de alcoholes-aldehídos o alcoholes-cetonas. Cristalizan en general. Tienen propiedades reductoras, algunas son capaces de fermentar. Existen en algunas modificaciones ópticas isoméricas; las unas desviando a la derecha el plano de polarización, las otras a la izquierda. Finalmente otras, resultan de la unión de estas dos, son inactivas por compensación.

Formación.—Las exosas se producen en las células vegetales, o por acción del agua sobre los hidratos de carbono, del grupo del azúcar de caña, o del almidón, bajo la acción de la *diastasa* o del ácido sulfúrico diluido y a la ebullición.

Síntesis.—*Síntesis de la levulosa racémica.*

NOTA.—La síntesis o la preparación artificial de un cuerpo capaz de obrar sobre la luz da siempre el racémico, es decir, el inactivo por compensación.

1º *Por medio del metanal.*—El metanal en presencia de óxidos metálicos como agua de cal, magnesia, óxido de plomo...etc. se condensa dando una mezcla compleja de donde se puede aislar un azúcar inactivo el

acrosa α (*alfa*) que se cree que es la levulosa inactiva (en realidad así como la glucosa, la manosa y la levulosa dan con la fenil hidrazina el mismo derivado, el que se emplea para aislar el azúcar formado, puede ser que la *alfa* *acrosa* sea también, glucosa o manosa).

Esta *acrosa* se forma por aldolización, pero, al principio se forma el etanolal; éste se condensa con tres moléculas de metano dando una pentosa (pentanotetrolal).

Se hace por fin, una última condensación, pero de modo diferente, con la pentosa y el metanal (Levulosa)

2º *Por medio de la glicerosa (aldehído glicérico y cetona)*.—Cuando se oxida la glicerina se hace una mezcla de *propano diolal* que se llama glicerosa. Por acción de los álcalis, esta glicerosa se condensa dando levulosa (exanolona).

Descomposición del racémico en azúcares activas

Estas síntesis dan el *racémico*, es decir, el inactivo por compensación, o la mezcla del derecho y el izquierdo cuyas propiedades ópticas inversas se anulan.

Para separarlas se emplea los microorganismos, o formando por oxidación el ácido y combinando con sales alcalóidicas y haciendo la separación por cristalizaciones.

1º *Separación por las micro organismos*.—Si se coloca una levadura en presencia de un azúcar racémico y de los elementos necesarios a su vida, la levadura ataca y destruye el azúcar al cual dirige naturalmente su acción; es decir, siempre que le encuentra en la naturaleza tomará él y dejará cualquier otro. Así la levadura de cerveza en contacto de la levadura racémica, absorberá únicamente la levulosa izquierda, que tiene costumbre de encontrar en aquel fruto, dejará la fructosa derecha.

2º *Por medio de las sales alcalóidicas de los ácidos correspondientes*.—Si oxidamos la glicosa racémica tendremos el ácido glucónico (exanolico). Si se combina este ácido con la estricnina, se forma una sal que

cristaliza. Con el microscopio se puede notar que unos cristales tienen una faceta hemiédrica derecha, los otros una izquierda, propiedad de la cual depende, según Pasteur, la acción sobre la luz polarizada.

Se aísla entonces un cristal con faceta hemiédrica derecha por ejemplo, se hace disolver el resto en agua y se hace una nueva cristalización por medio del cristal escogido como cristal tipo. Los cristales que se forman tendrán todos la faceta hemiédrica derecha, y quedará el isómero izquierdo que se puede aislar del mismo modo.

Por procedimientos apropiados se transforman los dos ácidos separados en azúcares activos correspondientes.

Propiedades químicas

Las exosas fermentan en general, puede sufrir la fermentación alcohólica (levadura), o la fermentación butírica o láctica (bacterias). Las exosas que tienen una función aldehído, se llaman aldosas, las que tienen una función cetona, cetosas.

Reacciones de las aldósas y de las cetosas

1º *Acción de la fuchsina descolorada por el anhídrido sulfuroso.*—Las aldosas, en virtud de que poseen la función aldehído, vuelven a colorar la fuchsina descolorada por el anhídrido sulfuroso. Las cetosas no dan esta reacción.

2º *Acción de la fenilhidrazina.*—Las aldosas y las cetosas, se combinan como los aldehídos y las cetonas, dando hidrazonas, en general solubles.

3º *Acción del calor.*—Las exosas dan al principio anhídros, después combinaciones análogas a *caramelo*, por fin, materias carbonadas, etc., etc.

Constitución—Las exosas tienen una cadena normal. En efecto pueden ser transformadas en exanoicas normales. La acción de la fenil hidrazina, prueban que tiene una función aldehído o cetónica, la del anhídrido acético, que tienen cinco funciones alcohólicas.

Cada una de las glucosas tiene algunos átomos de carbono asimétricos y presentan los isómeros ópticos.

Constitución estereoquímica de los azúcares

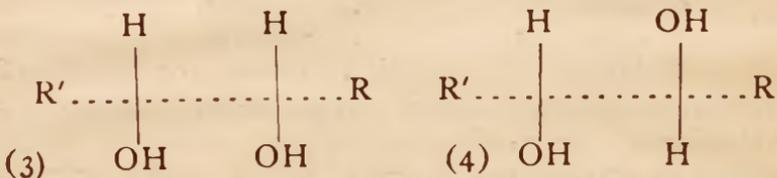
Hemos visto que cuando una molécula tiene un átomo de carbono asimétrico, tenía acción sobre la luz polarizada, y presentaba tres isómeros. Vamos a ver, ahora, cuántos isómeros tendremos para los cuerpos que tienen 2, 3, 4 átomos de carbono asimétrico.

Sea un cuerpo de n átomos de carbono, que posea dos funciones alcohólicas unidas. Sea



en este cuerpo, R y R' son diferentes.

Haciendo todas las figuras posibles llegaremos a cuatro no superponibles:



Las figuras 1 y 3, 2 y 4 son imágenes recíprocas una de la otra en el espejo E E' son inversos ópticos y tendrán las mismas propiedades, excepto la de la acción sobre la luz polarizada. Las figuras 1 y 2 no son idénticas, sus figuras no pueden superponerse; hay entre ellas (y lo mismo para las figuras 3 y 4) una estereoisomería diferente, es decir que tendrán propiedades físicas y poder rotatorio diferente.

La isomería entre 1, 3, 2, 4 es una isomería oenantiomorfa; la isomería entre 1, 2; 3, 4 es estereoquímica, que tiene como consecuencia la diferencia de propiedades. Entonces dos átomos de carbono, asimétricas en una molécula darán *dos isómeros* estereoquímicas.

Una molécula con cuatro carbonos asimétricos dará ocho isómeros de propiedades diferentes, y teniendo cada uno su isómero óptico con propiedades semejantes a excepción del poder rotatorio.

Así la glucosa que tiene cuatro átomos de carbono asimétricos, dará ocho isómeros estereoquímicos, teniendo cada uno un isómero óptico.

Considerando R y R' diferentes

(en la glucosa $R = \text{CHO}$ y $R' = \text{CH}_2\text{OH}$)

si al contrario R igual a R', el número de los isómeros estereoquímicos y ópticos disminuye.

Examinemos las glucosas; si hacemos las figuras de los ocho isómeros y escribimos junto a ellas los ácidos bibásicos que dan por oxidación así:

- | | |
|--------------|---------------------------|
| 1) alomucosa | ácido alomúxico |
| 2) isotalosa | „ talomúxico |
| 3) glucosa | „ sacárico |
| 4) manosa | monosacárico |
| 5) gulosa | „ sacárico (idéntico a 3) |
| 6) idosa | „ sacárico |
| 7) galactosa | „ múxico |
| 8) talosa | „ talomúxico idéntico a 2 |

tendremos que 3 y 5 dan el mismo ácido bibásico; 2 y 8 lo mismo. De consiguiente si por oxidación de un azúcar, se obtiene uno de estos ácidos, será a primera vista, imposible saber a qué glucosa corresponde. Por ejemplo el ácido sacárico, se obtiene por oxidación de la glucosa (3) o de la gulosa (5).

67) Glucosa derecha (*exanolal*)

Sinonimia: azúcar de caña, de uva, azúcar de almidón, dextrosa.

Se la encuentra casi en todas las frutas azucaradas;

muchas veces en estas últimas está acompañada de levulosa (fructosa) y de sacarosa. Se encuentra en los líquidos animales, en la sangre, en el hígado, en la orina que puede tener hasta cien gramos por litro, en la orina de los diabéticos.

La sacarosa (azúcar de caña) se descompone bajo la influencia de los ácidos en glucosa y levulosa.

Los almidones, las dextrinas etc. se descomponen por los ácidos en solución acuosa, al calor, dando glucosa, la diastasa hace lo mismo. Los glucósidos por acción de los ácidos o de los fermentos dan la glucosa.

Preparación.—Se prepara en la Industria por medio del almidón o de la fécula. Se calienta el almidón con ácido sulfúrico diluido y cuando la reacción ha terminado se satura por la cal. Bien purificada se puede hacerla cristalizarla en el alcohol absoluto. Desvía a la derecha el plano de polarización.

Se oxida con facilidad, es por esto, un cuerpo reductor, precipita el oro, la plata de sus disoluciones, y hace pasar las sales cúpricas al estado de cuprosos (Licor de Fheing). Fermenta en contacto de la levadura de cerveza dando alcohol y anhídrido carbónico.

Glucosa izquierda.—No fermenta en contacto de la levadura y tiene las propiedades de la derecha a excepción del poder rotatorio que es igual, por inverso.

Glucosa racémico.—Es un jarabe soluble en agua, que fermenta la mitad por acción de la levadura (es solamente la glucosa derecha la que fermenta).

Gulosas.—La gulosa derecha es un líquido espeso, muy poco soluble en el alcohol absoluto: La gulosa izquierda no fermenta con la levadura.

68) *Manosas.*

La derecha se forma en la oxidación de la manita por el ácido nítrico, o por hidratación del marfil vegetal por acción de los ácidos diluidos.

Es soluble en el agua, poco en el alcohol absoluto. Tiene sabor azucarado, reduce el licor de Fheing y por acción de un hidrogenante da la manita. Fermenta.

La izquierda es un líquido espeso soluble en el

agua, no fermenta y da por hidrogenación la manita izquierda. El racémico fermenta la mitad al contacto de la levadura destruyendo el compuesto derecha y dejando intacto el izquierdo.

69) *Galactosas.*

La derecha, se produce en la descomposición de la lactosa; ésta, por acción de los ácidos diluidos da en efecto, una molécula de glucosa y una de galactosa.

Se prepara por hidratación (ácido sulfúrico diluido) del *agar-agar* y de algunas especies de gomas arábigas; pero en general, se la prepara por medio del azúcar de leche. Se calienta este azúcar (lactosa) con ácido sulfúrico al dos por ciento, se satura por carbonato de calcio y se evapora.

Se la separa de la glucosa por el alcohol en el cual la galactosa es menos soluble que la glucosa.

Es sólido y reduce el licor de Fheling. No fermenta con levadura sino tiene glucosa.

La galactosa izquierda, es un cuerpo sólido, que proeuce la dulcita por reducción; la racémica es un sólido. La talosa es un jarabe sin licor.

Las idosas, derecha e izquierda, son líquidos espesos que no fermentan con la levadura. Reducen el licor de Fheling.

Levulosas.—(Fructosas) (Exanoloicoona).

La laulosa izquierda, existe en numerosas plantas y frutas con la glucosa y la sacarosa. La descomposición de la sacarosa por medio de los ácidos diluidos da glucosa derecha y fructosa izquierda. La mezcla de los dos azúcares tiene el nombre de *azúcar invertido*. Se lo prepara por medio del azúcar invertido al que se lo trata con cal.

Forman cristales de combinación calícea; que descompuesta por el etanodioico (ácido oxálico) da la fructosa pura.

La fructosa es sólida, un poco soluble en alcohol, reduce el licor de Fheling.

La fructosa derecha, se obtiene por fermentación de la fructosa racémica en contacto de la levadura, la izquierda se destruye.

La fructosa racémica, es un cuerpo sólido que reduce el licor de Fheling, y una vez reducido, da la manita racémica.

Fermenta con la levadura destruyéndose primero la fructosa izquierda. Se obtiene al mismo tiempo que la *acrosa*, por medio del aldehído glicérico y de la forma aldehida.

Sorbina (sorbosa, sorbinosa).

Tiene la misma cadena que la levulosa, y como ella, una función cetónica. Se saca del jugo de la fruta ee *serbal de las aves* por fermentación. Es soluble en el agua, de sabor tan azucarado como el de la sacarosa. Reduce el licor ee Fheling; hidrogenada da la *sorbita*.

70) *Azúcares que resultan de la union de dos o más moléculas de azúcares de función aldehído o cctona.*

Sacarosas.—Se llaman sacarosas a cuerpos de sabor azucarado que tratados por los agentes de hidratación, se descomponen en dos o mas moléculas de glucosas idénticas o no.

La constitución de las sacarosas no se determina todavía: son sin duda acetales. La sacarosa está formada de glucosa y de fructosa que reducen ambas el licor de Fheling; la sacarosa no reduce este licor, entonces las funciones aldehídica y cetónica han desaparecido al unirse y formar la sacarosa.

La lactosa, al contrario, formada de glucosa y de galactosa, reduce el licor de Fheling; la unión se ha verificado de modo diferente, y por lo mismo una de las funciones aldehídicas ha quedado intacta.

71) *Sacarosa* (Azúcar de caña, azúcar).

Existe en el jugo de numerosas plantas y en pe-

queña cantidad en algunas frutas. Es abundante en la caña de azúcar y en la remolacha de donde se la extrae.

Para obtener el azúcar de estos productos, se saca primero el jugo. Se impide la inversión neutralizándole por la cal. Se quita el exceso de cal por el anhídrido carbónico, se concentra el jugo, la cristalización se hace en el vacío y en aparatos especiales.

Se aíslan los cristales de la melaza y se refina el azúcar.

La sacarosa cristaliza en prismas gruesos cuando es lenta la cristalización (azúcar cande).

Es muy soluble en agua, poco en el alcohol absoluto. Tiene poder rotatorio derecho. Calentada a doscientos grados da caramelo, masa oscura que sirve para dar color a los licores.

No fermenta directamente, pero la levadura de cerveza la transforma al principio en glucosa derecha y en fructosa izquierda, las que fermentan. No reduce el licor de Fheling.

Los ácidos la transforman por hidratación en azúcar invertido (glucosa, más fructosa). El ácido nítrico le oxida dando sucesivamente ácido sacárico, ácido tártrico y por fin ácido oxálico. El ácido sulfúrico concentrado la carboniza. La sacarosa se combina con la cal, barita y estroncia dando *sacaratos*.

Los ácidos y también el anhídrido carbónico descomponen las sacarotas dando el azúcar.

72) *Lactosa* (azúcar de leche).

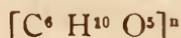
Existe sólo en el reino animal, en la leche y en las orinas de ciertos enfermos. Se la extrae de la leche. La leche separada de su caseína y mantequilla, se evapora hasta la cristalización. La lactosa se deposita y se la purifica por otra cristalización en agua. Tiene sabor azucarado menor que el de la sacarosa. Reduce el licor de Fheling. Oxidada por ácido nítrico da sucesivamente ácidos mícico, sacárico, tártrico, oxálico.

Los ácidos diluidos la hidratan dando la glucosa y la galactosa. No fermenta con la levadura de cerveza sino por acción de fermentos especiales.

Maltosa.—Se la obtiene de la dextrina por acción de la diastasa sobre el almidón. Es masa blanca soluble en agua. Los ácidos diluidos la transforman en dos moléculas de glucosa. Reduce el licor de Fehling y tiene poder rotatorio derecho.

73) *Hidratos de carbono*.

Se llaman así estos cuerpos, porque su fórmula bruta contiene los elementos del agua unidos con el carbono. En efecto la fórmula general es:



lo que se puede escribir:



Son, en realidad, productos de condensación de los azúcares cuyo peso molecular no se ha determinado todavía, por causa de su insolubilidad. Pero su carácter general es el de dar azúcares (glucosas) cuando se las calienta con los ácidos diluidos. Son cuerpos indiferentes; con los ácidos dan éteres, porque ciertas funciones alcohólicas han quedado intactas. Oxidados dan ácidos análogos a los que dan los azúcares: ácidos sacárico, múxico, oxálico.

Inulina

Existe en ciertas plantas, en diversas raíces. Es poco soluble en el agua, un poco más en el alcohol. Los ácidos la transforman en diez partes de levulosa y una e glucosa.

Dextrinas

Estos cuerpos no son bien conocidos. Se ignora sus fórmulas. Se llama dextrina, todo producto obtenido por acción de los ácidos del calor o de un fermento sobre el almidón.

El peso molecular debe ser considerable. Las dextrinas se utilizan con los nombres de *gomelina*, *leicomoma* . . . etc.

Se las prepara calentando el almidón humedecido por una solución de ácido nítrico diluido, pero, el almidón debe secarse antes.

La dextrina es amorfa, soluble en agua; tiene un gran poder rotativo, da con el yodo una coloración púrpura. Es insoluble en el alcohol absoluto. Reduce el licor de Fehling.

Por hidratación las dextrinas dan la glucosa, No fermenta directamente. Presenta aunque débilmente el carácter de un aldehído.

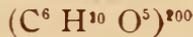
Glicogeno (almidón animal),

Existe al estado normal en el hígado del hombre, y de los herbívoros, en muchas hongos y en la levadura de cerveza. Se le extrae del hígado. Es un polio blanco amorfo, soluble en agua la cual da un líquido opaco; con el yodo da una coloración roja. Los ácidos le transforman en glucosa, pero se forma como reacción intermediaria una dextrina y la maltosa.

74) *Almidón*

Se llama así un hidrato de carbono que se halla en los cereales; el almidón que se encuentra en las patatas se llama también *fécula*; el «*sagus rumphii*» da el almidón llamado *sagú*; el *jatropha manioe*, da el almidón llamado *tapioca*. Pero no se sabe si todos estos almidones tienen la misma fórmula.

Para determinar el peso molecular del almidón soluble se aprecia aproximativamente el del almidón ordinario en doscientas, la fórmula será entonces:



El número de isómeros de una fórmula tan complicada debe ser naturalmente muy grande. El almidón es insoluble en el agua, en el éter y en el alcohol. Mezclado con el agua da un líquido oleoso que se colora en azul por el yodo. Calentado con el agua da por enfriamiento una masa gelatinosa llamada engrudo. Con

el ácido sulfúrico en frío, el almidón da, *almidón soluble*, que desvía a la derecha el plano de polarización. Con los ácidos diluidos y al calor, el almidón se transforma en *dextrina* y en *glucosa*.

75) *Celulosa*.

El peso molecular de la celulosa debe ser muy grande, pero no se sabe nada de él. La celulosa forma en su mayor parte la pared de las celdas y vasos de los vegetales.

Existe al estado de pureza en el algodón, en la médula de saúco, en el papel filtro de Berzelius. Es insoluble en el agua, no tiene sabor ni olor, ni poder rotatorio.

Es soluble en el licor de Schweitzer (solución de óxido de cobre en el amoníaco). El ácido sulfúrico concentrado, el cloruro de zinc, la disuelven, pero sufre al mismo tiempo una alteración. El papel impregnado de ácido sulfúrico al medio por ciento diluido, se vuelve transparente y duro: es el papel *pergamino*. Se ha formado un hidrato de celulosa.

La celulosa da éteres: por ejemplo con el anhídrido acético da un éter hexacético, se ha podido también aislar éteres hexaníbricos. La mezcla de penta y hexanitrosatos constituye el *fulminalgodón*, o algodón pólvora, cuerpo explosivo. Este cuerpo, o producta, mezclado con alcanfor, da el *celuloide*.

IV

Cuerpos que tienen dos funciones aldehido

Uno solo de estos cuerpos es conocido, el primero, es el *etono dial* o *gloxal*. Se prepara por la oxidación del *etano diol*, del *etanal*, o del *etanol*, por acción del ácido nítrico.

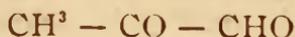
Se presenta en una masa amorfa, no volátil, muy soluble en agua, alcohol y éter. Obran como si fueran independientes sus dos funciones aldehido. Con la hi-

droxilamina da una dioxima. Los álcalis en solución alcohólica oxidan una de las funciones y reducen la otra.

V

76) *Cuerpos de función cetónica y aldehído* (alonas)

Son poco conocidos. El metil glioxal



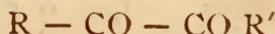
es cuerpo soluble en agua y volátil.

El aldehído *acetacético* (butanonal 2.) Es cuerpo poco estable que se descompone cuando se le quiere aislar, sólo su derivado sodado ha sido aislado.

77) *Dicetonas.*

Se llaman así los cuerpos que tienen dos veces la función cetónica. Se dividen en diversos grupos, y las preparaciones y propiedades son diferentes para cada grupo.

a) Dicetonas 1. 2 (dicetonas alfa); las dos funciones están juntas en la posición 1. 2.; su fórmula general es:



b) Dicetonas 1. 3 (dicetonas beta); las dos funciones cetónicas están separadas por un átomo de carbono;

c) Dicetonas 1. 4 (o dicetonas gamma); en este caso dos átomos de carbono separan las funciones cetónicas.

d) Dicetonas 1. 5 (dicetonas delta); tres carbonos separan las dos funciones *ona*.

Las primeras (a) se preparan tratando las cetonas oximas (nitroso-cetonas) por el ácido sulfúrico diluido.

Las nitroso-cetonas, a su vez, se preparan por acción del ácido nitroso sobre las cetonas. Son cuerpos amarillos, líquidos y volátiles. Con la hidroxilamina dan al principio una oxima, después una dioxima. Las dicetonas de la primera subdivisión (*a*), se condensan

con las diaminas aromáticas, para dar derivados de cadena cíclica.

Las dicetonas en (b) son las más importantes por sus reacciones. Se las prepara: 1º por medio de los *ésteres sales y de las cetonas*. Es el procedimiento de Claisen. Se hace obrar sobre una mezcla de cetona metilada y de un éter sal, el etanol sodado o el sodio metálico.

2º Por el cloruro de etanoilo sobre el cloruro de aluminio. Se prepara el primer término de la serie (pentano diona) por acción del cloruro de aluminio sobre el cloruro de acetilo en presencia del cloroformo. Se forma al principio el cloruro del ácido diacetil acético; el agua destruye este cuerpo dando un ácido; este ácido es inestable, pierde anhídrido carbónico y da la pentano diona.

Son líquidos sin color, volátiles y que poseen olores agradables. La dicetona 1.3 es tan netamente ácida que desaloja al anhídrido carbónico y al ácido acético de sus combinaciones. Los cloruros de ácidos obran sobre estas dicetonas, mejor dicho, sobre los derivados metálicos de las dicetonas, para dar tricetonas.

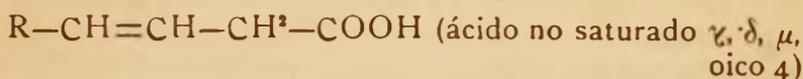
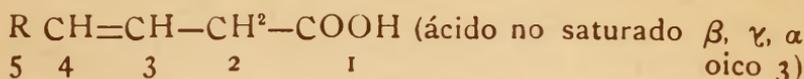
Los álcalis, en solución acuosa, descomponen las dicetonas en una molécula de cetona simple y en otra de ácido. El percloruro de hierro, da con estas dicetonas coloraciones rojas.

Las dicetonas (c), tienen un sólo término que merece atención: la *hexanodiona*. Es un líquido sin color; de olor agradable; soluble en agua, alcohol y éter. Da una dioxima con la hidroxilamina, calentada con el amoníaco da el *dimetil pirrol*.

VII

78 *Cuerpos que tienen una f ácida y una f carburo etilénica*

Se llaman también ácidos no saturados. Se designa la situación del lazo etilénico, respecto de la función oico, por cifras o por letras griegas: así:



Después se indica la posición etilénica únicamente por cifras.

Preparaciones.—1º Por medio de los alcoholes o aldehidos de función etilénica.

2º Por medio de los derivados halogenados de los ácidos. En realidad, este procedimiento sirve cuando se emplean los derivados halogenados en posición *tres*. Los que tienen cloro o yodo en posición *dos*, dan un ácido alcohol; las de posición *cuatro* dan lactonas.

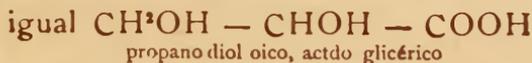
3º Por medio de los yoduros de función etilénica y del cianuro de potasio.

4º Por condensación de los aldehidos por acción de los ácidos. Para hacer esta operación, se emplea una sal de sodio de ácido orgánico en presencia de un agente de deshidratación y de aldehido.

Propiedades.—Algunos de estos ácidos existen en las grasas animales o vegetales (ácido oleico). Los primeros términos son solubles y volátiles, esta propiedad disminuye con la condensación del carbono.

El hidrógeno los transforma con gran dificultad en ácido saturado. Para esto débese tratar los primeros por un halógeno a fin de formar un derivado clorado o bromado, a los cuales el hidrógeno puede sustituirlos después con facilidad.

Los halógenos los saturan, dando compuestos dihalogenados de los ácidos saturados. Los agentes de oxidación como el permanganato de potasio en solución diluida, crean dos funciones alcohólicas sobre la función etilénica, y se tiene un ácido dos veces alcohol.



79) *Acido acrílico o propánico.*

Se le prepara por medio de la *acrolina* (propenal) que se trata por ácido clorhídrico gaseoso:

Propenal más ácido clorhídrico darán propenal monoclorado; oxidado este cuerpo por ácido nítrico se transforma en cloro tres propánico; éste calentado con potasa o sosa acuosa dará el ácido acrílico,

Es un líquido que se solidifica a ocho grados; tiene olor de etanoico. Soluble en agua, alcohol y éter; es poco estable.

El ácido (maleico) o ácido alfa crotónico.—Es el ácido *etiledeno* malónico, es cuerpo sólido que funde a setenta y dos grados, es soluble en agua.

El *ácido crotónico fumárico* o *ácido beta crotónico*; se encuentra en el ácido piroleñoso; es un líquido que se transforma en parte y a la ebullición en el ácido anterior; es soluble en agua.

80) *Acido angélico.*

Es el metil dos butanoico. Se le encuentra en la raíz de angélica y en la esencia de manzanilla romana, de donde se la extrae. Es un sólido que funde a cuarenta y cinco grados, poco soluble en agua fría, bastante en la caliente. El ácido yohídrico y el fósforo le transforman de ciento ochenta a doscientos grados en ácido valérico (metil butanoico).

Acido tiglico.—Metil dos butenoico. Existe al estado del éter en unión de la glicerina en el aceite de cetona. Es cuerpo sólido que funde a 64°.

81) *Acido oleico.*

Se presenta en dos formas estereoquímicas: *ácido oleico* y *ácido elaidico*. El ácido oleico existe en casi todas las grasas al estado de éter de la glicerina: la trioleína. Ciertos aceites vegetales (de olivas, de almendras dulces. . . .) son compuestos en totalidad o en gran parte de trioleína. Las grasas animales tienen algo de

trioleína. El ácido oleico forma el residuo de la fabricación de las bujías esteáricas.

No tiene ni olor ni sabor; funde a catorce grados, se descompone a la temperatura de su ebullición y a la presión ordinaria.

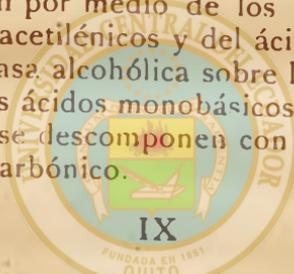
El *ácido elaidico*, se prepara por acción del ácido nitrroso sobre el ácido oleico puro. Cuerpo cristalizado que funde a cuarenta y cinco grados, soluble en el alcohol.

VIII

82) *Cuerpos que tienen una función ácida y otra acetilénica.*



Se preparan por medio de los derivados sodados de los carburos acetilénicos y del ácido carbónico o por acción de la potasa alcohólica sobre los derivados dihalogenados de los ácidos monobásicos. Son cuerpos poco estables que se descomponen con facilidad en carburo y anhídrido carbónico.



Ácidos alcoholes

DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

1º *Cuerpos que tienen una función alcohol y otra ácido,*

Las propiedades son diferentes según sea la posición que tenga una de estas funciones con relación a la otra; por esta razón es necesario dividir las en ácidos alcoholes: *alfa, gama . . . delta*, etc. según que la función alcohólica esté junto a la ácida o separada por 2. 3. . . . átomos de carbono.

Preparaciones.—Se puede emplear un cuerpo que tenga función alcohólica y crear la función ácida, o recíprocamente partir de un ácido para crear una función alcohol.

a) *Por medio de los glicoles.*—Oxidados con precauciones los glicoles que tienen una función alcohol

primaria, dan primero un aldehido, después un ácido alcohol.

b) *Por medio de los derivados halogenados de los alcoholes.* Estos derivados obran sobre el cianuro de potasio dando un nitrilo de función alcohol; el nitrilo por hidratación dará el ácido alcohol correspondiente.

c) *Por medio de los ácidos con carbino terciario.* Estos ácidos tratados por el permanganato dan con facilidad un ácido de función alcohol terciario.

d) *Por hidrogenación de los aldehidos o cetonas de función ácida.* Se los hidrogena por la amalgama de sodio

Propiedades.—Son líquidos o sólidos, solubles en el agua. El calor tiene acción diferente según el lugar que ocupe la función alcohol con relación a la función ácida. Los ácidos alcoholes dan dos anhídridos internos; los que tienen la función alcohol terciario no dan esta reacción.

Los ácidos alcoholes (tres) pierden agua para dar un carburo etilénico. Los ácidos alcoholes (cuatro) prestan agua a cien grados dando cuerpos neutros llamados *lactonas* u *olidas*.

Los ácidos alcoholes (uno—cinco) dan también por deshidratación *olidas*.

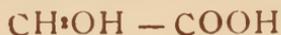
El hidrógeno y sobre todo el ácido yodhídrico transforman la función alcohol en la función carburo saturado

Los agentes de oxidación transforman la función alcohol en aldehido o cetona.

El percloruro de fósforo transforma la función alcohólica en derivado clorado y la función ácida en cloruro de ácido.

El ácido sulfúrico deshidrata los alcoholes (beta) y da con los que tienen posición (alfa) un aldehido y el metanoico.

83) *Acida glicocólico* (etanoico)



Existe en pequeñas cantidades en la naturaleza. Se prepara por diazotación de la glicocola o amino eta-

noico, por oxidación de numerosos azúcares, o por reducción del ácido oxálico. Esta reacción es interesante pues en general, la función ácida es estable al frente de los agentes de reducción. Sin embargo el ácido oxálico es reducido por el hidrógeno nascente, que se forma en la acción del ácido sulfúrico sobre el zinc. Se prepara en general el etanoloico, por acción de la potasa sobre el ácido monocloro acético.

Propiedades —El etanoloico, cristaliza y funde a ochenta grados. Se deshidrata por el calor dando la diglicocolida. Oxidado el etanoloico da el ácido oxálico.

84) *Acido láctico.*



Es el propanoico. El ácido láctico teniendo un carbono asimétrico debe existir en tres formas: el *derecho*, el *izquierdo* y el *racémico*.

El ácido láctico racémico se encuentra en la leche agria, en el opio y en la *torina* normal; es uno de los productos de la fermentación del azúcar, de la glucosa, de la lactosa, de la glicerina, etc..... por la acción de diversos fermentos.

Se prepara por acción de los álcalis sobre el cloruro, o bromuro propanoico. Pero también la acción del metano nitrilo sobre el etanal da el ácido láctico.

En la práctica se saca el ácido láctico del azúcar de caña, se calienta ésta con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico a cincuenta grados, se forma azúcar invertido, se calienta éste con un exceso de sosa cáustica en solución acuosa. Se neutraliza y se separa el ácido láctico al estado de lactato de zinc (se trata por carbonato de zinc). El hidrógeno sulfurado descompone el lactato dando el ácido,

La fermentación de la glucosa en presencia del carbonato de calcio y de queso, sirve también para preparar el ácido láctico, se forma lactato de calcio que se

purifica por cristalización y se trata después por ácido sulfúrico u oxálico.

Es un líquido espeso soluble en agua, alcohol y éter, calentado da una lactida por deshidratación. Si se lo calienta con ácido sulfúrico da el etanal y óxido de carbono.

Acido láctico derecho.—Existe en los músculos, en la sangre del hombre y en la orina, donde se forma, sobre todo, después de grandes fatigas. Muchos azúcares en fermentación neutra producen este ácido. Se le puede extraer de la carne.

Acido láctico izquierdo—Casi todos los azúcares y la glicerina en presencia de carbonato de calcio y bajo la influencia de un *bacilo especial*, fermentan dando ácido láctico izquierdo.

85) *Lactonas u olidas.*

Se llaman lactonas u olidas a los éteres formados por la unión con deshidratación de una función ácida y de una función alcohol pertenecientes a la misma molécula.

Los ácidos alcoholes ^{1. 2} pueden dar olidas, pero hasta ahora no se ha podido preparar sino la olida de los que derivan de un ácido alcohol ^{1. 2.} y aún ésta no directamente.

Los ácidos alcoholes (beta) no dan olidas en ninguna circunstancia. Por fin los ácidos alcoholes (gama) y (delta) dan con facilidad la lactona correspondiente.

Lactonas (gama) y (delta). Olidas 1. 4—1. 5.

Preparaciones.—1º Por medio de los ácidos alcoholes correspondientes, calentados a cien grados dan por deshidratación una olida.

2º Por medio de los ácidos de función etilénica 3. 4. calentados éstos con ácido sulfúrico diluido de ciento cuarenta a ciento cincuenta grados.

3º Por medio de los ácidos halogenados en posición *cuatro o cinco*, calentados con agua o con los carbonatos alcalinos dan lactonas.

Propiedades.—a) *Acción del hidrógeno;* el hidrógeno producido por la amalgama de sodio transforma las lactonas en ácido saturado. El ácido yodhídrico obra como agente de hidrogenación de un modo más seguro,

b) *Acción de los oxidantes.*—Los oxidantes verifican la oxidación de los átomos de carbono que forman la lactona y dan, en general, un ácido succínico con las olidas 1. 4 y un ácido glutárico con las lactonas 1. 5.

2º *Cuerpos que tienen una función ácida y algunas funciones alcohol*

Acido glicérico o propano diolico

Se le prepara por medio de la glicerina que se oxida por acción del ácido nítrico. Es un jarabe soluble en el agua y en el alcohol, pero insoluble en el éter.

El cuerpo



amino propanolico se llama también *serina* porque se le prepara por medio de la goma de seda y del ácido sulfúrico

86) *Acido eritríco (butanolico).*

Se prepara por oxidación de la eritrita con la intervención del negro de platino, o por el ácido nítrico diluido. Es soluble en el agua, reduce el licor de Fheling. . . .

Los cuerpos que tienen *una función ácida* y cuatro funciones alcohol son los pentanolicos, hay cuatro isómeras que son: ácido *arabónico*, *ribónico*, *xilónico*, *brunósico*. Sólo los tres primeros son conocidos.

Los cuerpos que tienen una función ácida y cinco funciones alcohol (exanolicos). Estos cuerpos tienen la misma isomería que las *aldosas correspondientes*, es decir que como las glucosas, tendrán ocho isómeros estereoquímicas, y cada uno de éstos tendrán su enantio-

merfo. El total con los racémicos será el de veinte y cuatro isómeros.

Acidos glucónicos.—El ácido glucónico derecho se obtiene oxidando la glucosa por el cloro o bromo. Es un jarabe que en presencia de cloruro de calcio o de ácido sulfúrico se transforma en olida.

El ácido glucónico izquierdo se prepara por medio de la arabinosa y el ácido cianhídrico; este ácido es estable sobre todo al estado de olida. El racémico se prepara mezclando el derecho y el izquierdo.

Acidos manónicos.—El ácido derecho se obtiene oxidando la manosa por el bromo. Por el calor el ácido malónico da la lactona; cuerpo sólido estable y que por hidrogenación da la manosa derecha. El ácido izquierdo, se transforma también en lactona. Cuerpo sólido, soluble en agua y en alcohol.

88) *Acidos gulónicos.*

El derecho se puede preparar por reducción del ácido sacárico derecho o de su lactona; este ácido no es estable sino al estado de lactosa.

El izquierdo se prepara por medio de la xilosa y del ácido cianhídrico; en realidad, se obtiene la lactona que cristaliza y que da la gulosa por reducción.

Acidos galactónicos

El racémico se prepara oxidando el azúcar de leche o la galactosa por el bromo, o por reducción de la dilactona del ácido múxico; cristaliza y da por acción del calor una lactona. Se puede por medio de las sales de estricnina aislar los ácidos derechos e izquierdos.

Acidos talónicos

La lactona de este ácido da por reducción la talosa; el ácido talónico oxidado por el ácido nítrico se transforma en ácido talomúxico.

X

89) *Cuerpos que tienen una función ácida y una función aldehído.*

Sólo dos ácidos aldehídos son conocidos. Estos cuerpos son reductores como los aldehídos, dan las reacciones de éstos, y al mismo tiempo las reacciones de la función ácida.

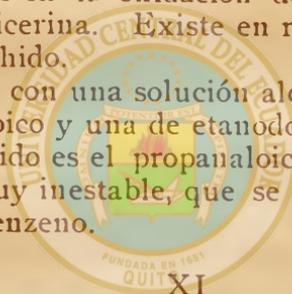
Acido glioxílico

(etanaloico) $\text{CHO} - \text{COOH}$

Se produce en la oxidación del alcohol etílico, del glicol, de la glicerina. Existe en realidad en estado de hidrato de aldehído.

Calentado con una solución alcalina, da una molécula de etanaloico y una de etanoico.

El otro ácido es el propanaloico, o ácido formalacético; cuerpo muy inestable, que se condensa dando un derivado del benzeno.



XI

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

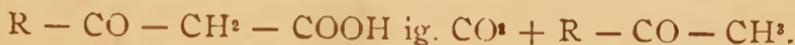
90) *Cuerpos que tienen una función ácido y una función cetona.—Acidos cetónicos.*

Los ácidos cetónicos se dividen en ácidos cetónicos alfa, beta, gama, delta (1. 2) (1. 3) (1. 4) (1. 5).

Preparaciones generales.—1º Por oxidación de los alcoholes ácidos correspondientes; se emplea la mezcla crómica.

2º Por medio de los nitrilos cetónicos; estos nitrilos por hidratación dan el ácido cetónico correspondiente.

Propiedades generales.—Los ácidos 1. 2 son poco solubles, se descomponen en aldehído y anhídrido carbónico. Los ácidos *beta*, no pueden existir libres sino al estado de éteres, si pierden anhídrido carbónico dan una cetona.



Los ácidos *gama* calentados dan lactonas no saturados.

91) *Acidos alfacetónicos.*

Se preparan por los métodos generales, dan con la fenilhidrazina, hidrazonas.

Acido pirúvico (propanoico).—La oxidación del ácido láctico da algo de acido pirúvico. Se prepara por destilación del ácido tártrico, o por acción del agua y del calor sobre el dicloro propanoico.

Tiene el olor del etanoico. Es sólido, pero funde a trece grados descomponiéndose a la ebullición. El ácido pirúvico es reductor; esto se explica por su descomposición fácil en etanol; da por hidrogenación el ácido láctico.

92) *Acidos betacetónicos.*

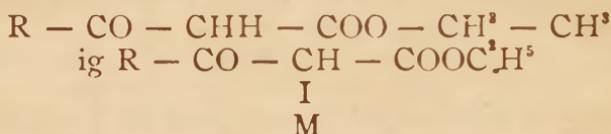
Son los más importantes; son estables solamente al estado de éteres.

Preparaciones.—1º Por medio de los éteres sales; se tratan los éteres de los ácidos saturados por el sodio,

2º Por medio de los cloruros de ácidos; éstos tratados por el cloruro de aluminio dan, por efecto de una reacción compleja éteres beta cetónicos.

3º El percloruro de hierro, también da con los cloruros de ácido, *cloruros de ácido cetónicos*, que con alcohol dan el éter betacetónico.

Propiedades.—Los metales alcalinos dan derivados por sustitución:



Los derivados metálicos se preparan por medio de los alcoholatos, porque la acción del metal produce al mismo tiempo una hidrogenación. Los derivados metálicos de los éteres betacetónicos tratados por el yodo verifican la unión de dos moléculas de éter.

Vimos que los éteres betacetónicos, con los cloruros, bromuros o yoduros alcohólicos, cambien el metal por el residuo carburo, se forma un cloruro; yoduro etc. del metal empleado.

XII

93) *Cuerpos que tienen dos funciones ácidas.—Dioicos.*

Así como en los otros cuerpos que tienen dos funciones distintas, hemos considerado las posiciones que ocupan las dos funciones; así también en éstos, debemos tenerlos en cuenta; tendremos pues diácidos 1. 2 1. 3 . . . 1. 5 . . . etc.

No hay sino un solo ácido 1. 2, es el etanodioico u ácido oxálico. Los otros son numerosos.

Preparaciones.—1º Por oxidación de los glicoles primarios: etanodiol más cuatro de oxígeno darán agua y el etanodioico.

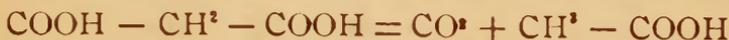
Los aldehidos, los dialdehidos, las aldehidos de función alcohol o aldehido, dan por oxidación la misma reacción.

2º Por medio de los nitrilos de función ácida; si se hace obrar sobre un ácido monohalogenado el cianuro de potasio, se forma un nitrilo de función ácido; hidratado, da el diácido.

3º Por medio de los dinitrilos; el procedimiento es el mismo.

Propiedades.—Son sólidos y solubles en el agua,

Los ácidos 1. 3 que se llaman en posición *malónica* tienen la propiedad de perder por el calor una molécula de anhídrido carbónico para dar un ácido monobásico

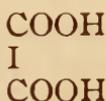


Los ácidos 1. 4 por el calor dan al contrario un anhídrido de ácido por pérdida de una molécula de agua. Los ácidos *delta* es decir en posición 1. 5 tienen también esta propiedad.

Los diácidos funcionan como bibásicos y dan sales neutras ácidas, éteres neutros y éteres ácidos.

Con el percloruro de fósforo dan cuerpos dos veces cloruro de ácido.

94) *Acido oxálico*



Es el dioico 1. 2 posible. Existe en el reino vegetal y animal; su formación se debe a la oxidación de los cuerpos orgánicos; las oxidaciones enérgicas orgánicas, dan casi siempre este ácido: los ácidos cítrico, tártrico, fórmico, la celulosa fundidos con KOH cáustica dan el ácido oxálico.

El glicol, el ácido glioxílico, el ácido gliocólico oxidados se transforman en *etanodioico*. El cianógeno en presencia de agua se transforma lentamente en ácido oxálico.

Preparación.—Se oxida la glucosa o el almidón por el ácido nítrico: el ácido oxálico se deposita.

En la industria se le prepara por medio del serrín de madera y de una mezcla de potasa y de sosa. Se deseca el producto y se calienta sobre una plancha de fundición. Se trata después por agua en pequeña cantidad, el oxalato de sodio queda insoluble, el resto se disuelve; se transforma la sal de sodio en sal de calcio y se trata este último por ácido sulfúrico. Se purifica por cristalización.

Propiedades.—Es un cuerpo cristalizado con doscientas moléculas de agua; pero, puede perder su agua de cristalización. Se sublima sin descomponerse a ciento cincuenta grados; pero después de descomponerse en agua, gas carbono y óxido de carbono. Es soluble en agua, alcohol y éter. El ácido sulfúrico lo descompone en agua, anhídrido carbónico y óxido de carbono esta reacción sirve para la preparación de este último cuerpo.

El permanganato de potasio en solución sulfúrica lo descompone: es el procedimiento empleado para do-

sificar el ácido oxálico, o también el permanganato. La reacción es la siguiente. dos de permanganato de potasio, tres de ácido sulfúrico, cinco de ácido oxálico, corresponde a una de sulfato de potasio, diez de gas carbónico y ocho de agua.

El ácido oxálico es reductor, reduce las sales de oro al estado metálico. Vimos que con la glicerina anhidra da el alcohol alílico y con la diluida el ácido fórmico.

Los oxalatos se descomponen por el calor; el de plata es explosivo. Son insolubles, en general, pero los de potasio, sodio y amonio son solubles.

El ácido oxálico da oxalatos ácidos o neutros, puede también dar combinaciones que tienen por cuatro funciones ácidas una molécula de base, así, la *sal de acedera* del comercio tiene por fórmula:



Los éteres más importantes del etanoico son: el oxalato de metil, cuerpo cristalizado, y el oxalato de etilo, que se prepara por medio del ácido oxálico desecado y el alcohol absoluto. Es un líquido de olor agradable.

95) *Dioicos 1.3 (betadioicos).*

DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

El más importante es el ácido *malónico*



Existe el ácido malónico en la remolacha y se forma en la oxidación del ácido láctico, málico, etc. Se prepara por medio del ácido monocloroacético (cloro etanoico) y del cianuro de potasio, darán en primer resultado el propano nitriloico, éste hidratado dará el diácido,

Es un cuerpo sólido cristalizado, que se descompone a temperatura poco elevada a la de su fusión dando etanoico y gas carbónico. Los aldehidos calentados

con el ácido malónico dan en una primera fase un diácido de función carburo etilénico, éste es inestable, pierde gas carbónico y da un monoácido de función etilénica.

96) *Dioicos* 1. 4.

Acido succínico 2 ($\text{CH}_2 - \text{COOH}$)

Existe como el ácido oxálico en el reino vegetal y animal; se encuentra en una resina fósil, el *succino* (ámbar amarillo) y en numerosas plantas. En la glándula tiroides y en el vaso del buey, se le ha encontrado también en las orinas del buey, caballo, cabra, conejo: El vino contiene normalmente el ácido succínico; que entonces se produce por acción de ciertos fermentos sobre los azúcares. Se hace su síntesis por medio del etano bibromado y del cianuro de potasio. Se formará primeramente butano nitrilo, éste calentado con la potasa dará el ácido succínico.

Se le obtiene por los otros métodos generales. Su verdadera preparación se hace por el ácido tártrico. Se neutraliza este ácido por el amoníaco; se añade fosfato de potasio, sulfato de magnesia, cloruro de calcio y un poco del líquido de una operación precedente, este líquido lleva el fermento, se deja de seis a ocho semanas y de veinticinco a treinta grados; trátase y se añade lechada de cal y se evapora; la sal de calcio cristaliza, se trata después por ácido sulfúrico.

Es un sólido que se transforma en parte en anhídrido a la ebullición. Soluble en agua, un poco menos en el alcohol, más en el éter.

XIII

97) *Cuerpos que tienen dos funciones ácidas y una función etilénica.*

Acido fumárico

Es el buteno dioico trans, existe en la naturaleza y en particular en el reino vegetal. Es un cuerpo cris-

talizado que se sublima sin fundir a doscientos grados, y sin alterarse. Calentado largo tiempo se transforma en ácido y anhídrido maleico.

Poco soluble en agua, más en el éter y alcohol. Hidrogenado se transforma en ácido succínico; oxidado en ácido tártrico, racémico.

XIV

98) *Cuerpos que tienen dos funciones ácidas y una o más funciones alcohol.*

Pa.a preparar estos cuerpos sirven las métodos generales de preparación de los ácidos o de los alcoholes.

Acido tartrónico o propanoldioico

Se le prepara por medio del ácido tricloro láctico



o por medio del ácido glioxálico y del metano nitrilo. Cristaliza y funde a 187° perdiendo gaz carbónico y dando la glicólida.

Acidos tártricos: butano diol dioicos

Se conocen cuatro ácidos tártricos: el derecho, ácido ordinario, el izquierdo, el racémico, y un ácido tártrico inactivo por naturaleza; estos cuatro ácidos tienen una fórmula plana:



Se puede pasar de un ácido a los otros.

Síntesis del ácido tártrico.—1º El ácido dibromo succínico tratado por (AgOH) hidrato de plata, da el ácido tártrico, racémico y el inactivo por naturaleza.

2º El etano dial, glioxal, tratado por el ácido cianhídrico, da un dinitrilo, que saponificado da el ácido tártrico.

3º La oxidación del ácido fumérico, da el ácido

racémico, y la oxidación del ácido málico da la oxidación del ácido tártrico inactivo por naturaleza.

La oxidación de numerosos cuerpos que tienen algunas funciones alcohólicas, da ácido tártrico (azúcar de caña, levulosa, sorbina....) Los ácidos tártricos dan dos clases de éteres: ácidos y neutros; dos clases de sales ácidas y neutras. Los ácidos tártricos reducen las sales de plata, oro y de platino,

Acido tártrico derecho (butano diol dioico)

Existe en numerosas frutas.

Preparación,—Se le extrae de las heces de vino o tártrato bruto.

Este residuo está compuesto sobre todo de bitartratos de potasio.

Se pone en libertad el ácido tártrico por ácido clorhídrico y después, se transforma el ácido tártrico en tartrato de calcio.

Se puede prepararlo de otro modo. se trata el tártrato por la cal, luego por cloruro de calcio; en realidad las dos reacciones se verifican simultáneamente en la Industria. Este tartrato de calcio se lava para tratarle después por el ácido sulfúrico en cantidad teórica. Se deposita sulfato de calcio y el ácido tártrico cristaliza.

Propiedades.—Cristaliza en grandes prismas. Es soluble en el agua y en el alcohol, no en el éter. El ácido tártrico da en licor neutro, con sales solubles de calcio, un tartrato de calcio insoluble; además el ácido tártrico o un tartrato soluble con sal ferrosa y algunas gotas de agua oxigenada da una coloración violeta por adición de un álcali.

Acido tártrico izquierdo

A excepción del poder rotativo, las propiedades físicas y químicas de este ácido son iguales a las del ácido derecho. Es en el estudio de este ácido que Pasteur descubrió su teoría de la *hemiédrica no superponible*.

99) *Eméticos.*

Los eméticos son cuerpos que resultan de la unión de una sal ácida, del ácido tártrico con un óxido metálico que hace el papel de ácido y por eso eterifica una de sus funciones alcohólicas. Se ha creído durante mucho tiempo que las eméticas eran sales dobles; así, se daba al emético ordinario el nombre de tartrato doble de potasio y de antimonio.

Los eméticos tienen una reducción ácida, y una molécula de écali les da la neutralidad a la fenil ptaleína.

Emética o tártrato estibiado

Se prepara por acción del calor sobre la mezcla de tartrato ácido de potasio y de óxido de antimonio. El emético cristalino, es empleado en Medicina; hay también un emético férrico.

100) *Cuerros que tienen tres funciones ácido y una o más funciones alcohol.*

ARAcido cítrico
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

Se le encuentra en muchas frutas, hojas y raíces. Se conoce diversas síntesis de este ácido.

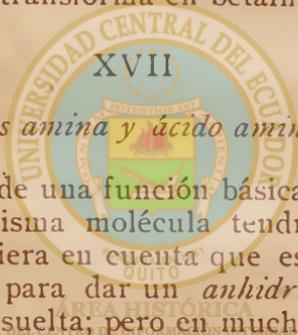
Preparación.—Se le prepara por medio del jugo y se le transforma en sal tricálcica por medio del carbonato de calcio y de la cal. El citrato de calcio, es soluble en frío, pero si se le hace hervir durante cierto tiempo se hace insoluble y se deposita. Se le recoge y se le trata después por ácido sulfúrico.

Propiedades.—Calentado pierde su función alcohólica y se transforma en ácido acoufítico. El ácido sulfúrico le hace perder óxido de carbono y agua y se transforma entonces en ácido acetona dicarbónico, o pentano nadioico.

XVI

101) *Cuerpos de función amina y de función alcohol o aldehido.*

Amino etanal.—Se prepara por acción del amoníaco sobre el cloro etanal (método general de preparación de los amina alcoholes). Este alcohol, tiene un derivado importante la *kolina*, la cual existe en ciertos hongos y en diversas plantas; por fin existe al estado de *lecitina* en la sustancia medulosa y cerebral; se la extrae de la yema de huevo. La *kolina*, es un líquido espeso que tiene reacción francamente alcalina; por el calor da el etano diol y la trimetil amina; oxidada por ácido nítrico, la *kolina* se transforma en *betaina*.



102) *Cuerpos amina y ácido aminoicos.*

La presencia de una función básica y de una función acida en la misma molécula tendrá carácter particular, si no se tuviera en cuenta que estas funciones se combinan entre sí para dar un *anhidrido interno*. La cuestión no está resuelta; pero en muchas reacciones se debe admitir esta combinación interna.

Preparaciones generales.—Se las prepara tomando un cuerpo de función ácida y creando por los métodos generales una función amina; o recíprocamente, tomando un cuerpo de función amina y creando la función ácida.

Propiedades generales.—Las aminas pe función ácida son sólidas y solubles. Calentadas con el hidrato de bario, dan gas carbónico y una amina. La combinación interna se realiza por medio de una corriente de gas ácido clorhídrico. El ácido nitroso obra sobre un aminoico, transformando la función amina, en función alcohol.

Sarcosina.—Sinonimia: metil glicocola, metil aminoetanoico. Se obtiene por acción del agua de barita sobre la cafeína o creatina y al calor. Desde doscientos

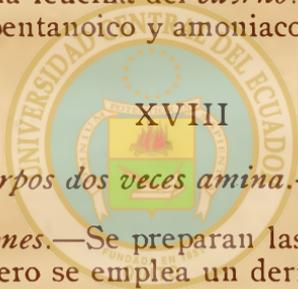
diez grados a doscientos veinte, este ácido pierde gas carbónico y da dimetil amina.

Betaina.—Sinonimia: trimetil glicocola, licina, oxinedrina. Se la ha encontrado en la remolacha, en la semilla de algodón. Se forma en la fermentación pútrida de las sustancias animales. Se puede obtener por oxidación de la kolina. Se la extrae del jugo de remolacha. Es un cuerpo sólido delicuescente; fundida en los álcalis, la betaina, da la trimetil amina.

Leucina.—Sinonimia: ácido amino caproico, amino exanoico.

La leucina existe en el reino animal y vegetal. Proviene en todos los casos de la descomposición de la albúmina.

Se extrae la leucina del *cuerno*. Con un álcali la leucina da un pentanoico y amoniaco.



XVIII

103) *Cuerpos dos veces amina.*—*Diaminas.*

Preparaciones.—Se preparan las diaminas como las monoaminas, pero se emplea un derivado bihalogenado o un diinitrilo.

Los diaminos tratados por los ácidos, dan diamidas. Con el agua las diamidas se combinan; hay formación de un óxido. Las sales de las diamidas pierden por el calor una molécula de sal de amonio dando aminas de cadena cerrada.

XIX

104) *Cuerpos dos veces nitrilo.*—*Dinitrilos.*

Nitrilo oxálico



Es el etano dinitrilo, cianógeno; se le prepara por destilación del cianuro de mercurio,

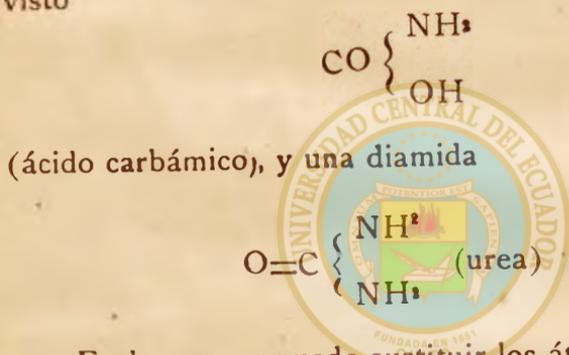
Puede, también, preparársele por deshidratación

del oxalato de amonio o de la oxamida por medio del anhídrico fosfórico.

Propiedades.—Es un gaz incoloro, de olor particular, se puede liquidarle y solidificarle. Es combustible, su llama tiene color rojo violeta; es soluble en agua, y más todavía en alcohol. La solución acuosa se altera (se forma oxamida, oxalato de amonio, urea....). Se combina con los metales dando el cianuro correspondiente. Pero con un álcali da también un cianato.

105) *Ureas.*

El ácido carbónico da una monoamida, como hemos visto



En la urea se puede sustituir los átomos de H por restos de carburo y se tendrá *ureas sustituidas o ureinas*.

Si se cambia los H por restos ácidos se tendrá así las *ureidas*.



Sinonimia: diamida carbónica, carbamida. Se encuentra en la orina de los carnívoros; el hombre elimina de veinticinco a treinta gramos diariamente. Los excrementos de los pájaros de presa son muy ricos en esta carbomida.

Se prepara la urea por todos los procedimientos de formación de las amidas.

1º Por medio del cloruro de carbonilo y del amoniaco.

- 2º Por medio del éter carbónico y del amoniaco.
- 3º Por deshidratación del carbonato de amonio.
- 4º Por medio del cianato de amonio.
- 5º Por descomposición de los ureidos; casi todos los ureidos se descomponen con facilidad por hidratación dando urea.

Preparación.—1º Por medio de la orina; se evapora la orina hasta la cuarta parte de su volumen; se deja enfriar y se añade ácido nítrico; el nitrato de urea poco soluble, cristaliza. Se pone la urea en libertad por el carbonato de bario; se evapora al seco y se trata por el alcohol hirviente.

2º Por medio del cianato de amonio.

Propiedades.—La urea no tiene color. un poco soluble en agua, y bastante en alcohol. poco en el éter. Los hidratos la transforman en carbonato de amonio. El ácido nitroso descompone la urea dando gas carbónico, nitrógeno y agua. Los éteres nitrosos, dan la misma reacción. La urea se combina con los ácidos dando sales cristalizadas. La urea da con ciertas sales combinaciones dobles. El calor produce una reacción compleja cuando obra sobre la urea; se forma biurato. El cloro descompone la urea en ácido cianúrico, ácido clorhídrico y nitrógeno.

El nitrato de plata da con la urea a la ebullición cianato de plata y nitrato de amonio. Los alcoholes calentados con la urea o el nitrato de urea en tubo cerrado dan uretonas.

Reacción coloreada de la urca.—Si se añade un cristal de urea a una gota de solución diluida de furfuro y una gota de ácido clorhídrico, se forma una coloración violada que se hace púrpura después de algunos minutos.

Dosificación de la urea

1º *Procedimiento de Bunsen.*—Se calienta la solución que tiene urea con cloruro de bario amoniacal. La urea se descompone en amoniaco y gas carbónico; éste último con el cloruro de bario da un precipitado que se lava, se seca y se pesa.

El inconveniente de este método está en que las ureidas dan esta reacción con desprendimiento de gas carbónico.

2º *Procedimiento de Liebig.*—Si se vierte una solución de urea otra de nitrato de mercurio, se tiene un precipitado compuesto de una molécula de urea por dos de mercurio.

3º En Fisiología se emplean los métodos que tienen como base la descomposición de la urea por los oxidantes en gas carbónico, nitrógeno y agua.



Se absorbe el gas carbónico y se recoge el nitrógeno que se mide, del volumen del nitrógeno se deduce la urea.

Se emplea el hipoclorito de sodio, pero exige calor; ahora se emplea el hipobromito de sodio (Ivon). Se hace un licor de hipobromito de sodio con exceso de sosa. Sólo el nitrógeno se desprende, el que es medido, Es método ligero. Las ureidas no se atacan.

Ureidas. Son las amidas de la urea.

106) *Poliureidas.*—*Acido úrico.*

El ácido úrico existe en la orina del hombre que elimina 0,5 a 9,6 cada día. La orina de los carnívoros los excrementos de las tortugas, de los pájaros y serpientes tienen ácido úrico.

La sangre del hombre, la carne de aligator y la sangre de las gallinas y de los gansos, tienen ácido úrico.

Se forma al estado de concreciones, sales de sodio del ácido úrico en las articulaciones de los *gotosos*.

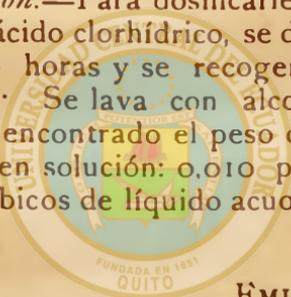
Se ha podido hacer la síntesis por medio de la urea y del amido tricloroláctico (tricloro etanol amida).

Preparaciones.—Se le saca de los excrementos de los pájaros (guano) o de serpiente. Se hace hervir el guano con carbonato de potasio, cal y agua; se le con-

centra y filtra y se le descompone por ácido clorhídrico. El ácido úrico se precipita. El ácido úrico se presenta bajo la forma de prismas losángicos pequeños. Es casi insoluble en el agua; insoluble en alcohol. La glicerina, el acetato de sodio y fosfato de sodio le disuelven. Tiene el papel de ácido básico y descompone los carbonatos. Por el calor el ácido se descompone en amoníaco, ácido cianhídrico, urea y ácido ciánico.

Reacciones del ácido úrico.—La solución nítrica de ácido úrico se evapora; se trata por amoníaco o carbonato de amonio: se forma una coloración *púrpura* que por un álcali pasa al violado. El ácido úrico reduce el licor de Fheling.

Dosificación.—Para dosificarle en la orina, se acidula ésta con ácido clorhídrico, se deja en reposo durante veinticuatro horas y se recogen los cristales sobre un doble filtro. Se lava con alcohol, seca y pesa; se añade al peso encontrado el peso del ácido úrico que puede quedar en solución: 0,010 por ciento cincuenta centímetros cúbicos de líquido acuoso.


EMILIO REINOSO,
ÁREA HISTÓRICA Profesor de Química.
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL