

# Breves lecciones de Química Orgánica

## NOTA

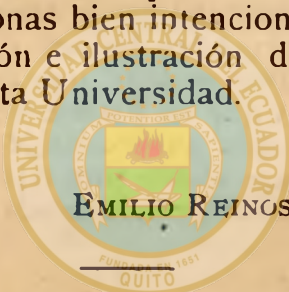
He procurado, señores estudiantes, presentarles estas lecciones de "Química Orgánica" en dos series, Mas, desde que no sólo ustedes leerán las dichas lecciones, sino también, por curiosidad, algunas personas ilustradas, me conviene manifestar, con sinceridad, que mis profesores fueron franceses, y los textos que estuvieron a mi disposición, cuando estudiante, era de autores franceses o traducciones al francés.

Yo, he descuidado *mucho* el manejo de la de la lengua de Castilla; así pues, las faltas gramaticales, que son y serán muchas, no deban atribuir las sino a mí únicamente, Es preciso siempre hablar la verdad.

Hubiera sido muy del agrado de ustedes que las fórmulas representativas de los cuerpos orgánicos, de sus combinaciones, sustituciones, etc., etc. las presente en mi modesto trabajo: mas, me encuentro con la dificultad, por de pronto, de no contar con los signos correspondientes, adecuados a tal trabajo, en la Imprenta, que gentilmente se me ha ofrecido por la primera autoridad de

este centro de cultura; con todo, he logrado subsanar, en parte, este inconveniente: tengamos siempre presente la tetra o cuadrivalencia del carbono, y, así será muy fácil formar los exágonos correspondientes a las fórmulas representativas.

Desde que no puedo disponer de mucho espacio en "Los Anales", y además, por no estar suficientemente preparado para tratar del importante capítulo de "*Los alcaloides*", quedará este trabajo para insertarlo en el número subsiguiente, bien y muy bien entendido, que no será trabajo exclusivo mío, sino que contaré con la cooperación de personas bien intencionadas y amantes de la educación e ilustración de cuantos son estudiantes de esta Universidad.



EMILIO REINOSO LÓPEZ.

### SERIE CICLICA

#### 1) *Núcleos carbonados.*—*Carburos cíclicos.*—*Carburos benzénicos.*

Los carburos que forman parte de esta serie, tienen todos por núcleo  $C^6 H^6$ , llamado *benceno*, *bencina*, *benzol*, *feno* según la nueva nomenclatura.

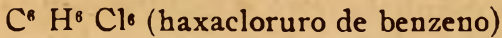
*Constitución del benceno.*—1º El benceno tiene por composición, según el análisis y la determinación del peso molecular  $C^6 H^6$ .

2º El benceno, por el cambio de un H (cuando el cambio se hace por un *resto monovalente*) da lugar a un solo derivado, entonces no puede ser de cadena lineal.

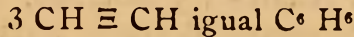
3º El benceno por el cambio de dos H con dos residuos monovalentes idénticos o diferentes da tres series de derivados llamados: *orto*, *meta*, *para serie*.

4º El benceno, fija por simple adición, en condi-

ciones especiales, seis átomos de elemento halógeno, da por ejemplo:

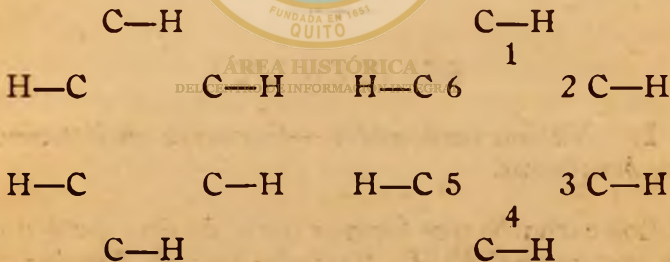


5º El benceno se obtiene sintéticamente calentando hacia el rojo sombra el acetileno (etino)  $CH \equiv CH$  así:

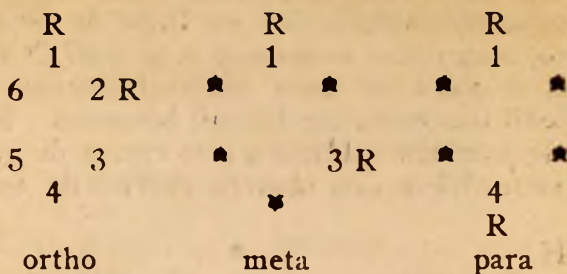


6º En el benceno los seis átomos de carbono se unen entre sí uno a uno. En efecto calentando al contacto de HI a  $280^\circ$  se transforma en exano normal (Berthelot).

7º Experimentalmente se demuestra que los seis átomos de H fijados sobre los seis C, tomados aisladamente, son idénticos; es decir, que tienen mismo valor de combinación, y que en consecuencia, no puede dar lugar sino a una sola sustitución, a un solo derivado. Por estas razones se admite para representar la constitución del benceno la fórmula debida a Kekule y Coper



Se da a los ángulos del exágono, números como lo indica la figura. El benceno, da derivados de sustitución cambiando, uno, dos, tres, etc. átomos de H por otro cuerpo v. g. el Br o también por un residuo. No puede haber más que un solo derivado monosustituido.



Si se sustituyen dos átomos de H en el exágono, no podrá haber más de tres isómeros bisustituídos. Representemos por R la sustitución hecha al H. Ya sabemos que R debe ser un mismo elemento en todos tres isómeros.



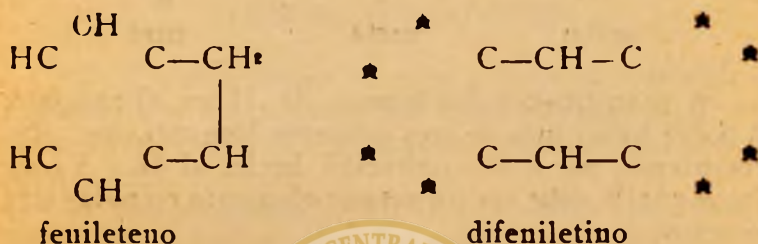
ÁREA HISTÓRICA  
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

Si hacemos tres sustituciones de esta clase, tomarán los nombres de *ortho* para las sustituciones en (1—2); *meta* para las de (1—3) y si la sustitución es en (1—4) *para*. Cuando sean tres H los sustituidos por un mismo elemento o resto monovalente, habrán tres derivados isómeros. Si se hace cuatro sustituciones, habrá tres isómeros tetra sustituídos. No hay más que uno solo de cinco sustituciones y uno, también de seis.

En los derivados bisustituídos y siguientes, cuando R es diferente en algunas posiciones, es evidente que el número de los isómeros crecerá

En el benceno se puede cambiar 1. 2. 3. átomos de H por residuos de carburos monovalentes; se podrá así tener un metil benceno  $C^6H^5-CH^1$ , un etil propil benceno, tres dimetil bencenos, tres dipropil bencenos; los cuerpos así formados se llaman *homólogos del benceno*. Estos restos que se llaman cadenas laterales, pueden te-

ner una o más funciones etilénicas o acetilénicas. Se puede concebir también, que en lugar de ser restos de carburos, sean restos *aromáticos* v. g. *fenil* C<sup>6</sup> H<sup>5</sup> monovalente; se podrá así tener un fenil benceno (difenil), tres difenil bencenos, tres trifenil bencenos. El benceno puede también soldarse a otro cuerpo de cadena cerrada, se tendrá de esta manera, cuerpos de esta forma:

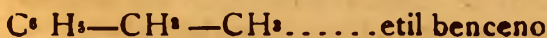
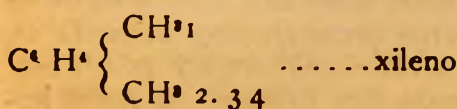


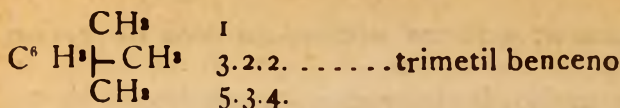
Estos núcleos pueden tener también cadenas laterales. Además, cada clase de cuerpo que hemos visto, puede cambiar todo o parte de los átomos de H por restos oxihidrilo, creando así alcoholes especiales llamados *fenoles*; o por grupos de amidógeno, formando *aminas fenólicas*. Por fin cada cadena lateral puede funcionar como cadena grasa y llevar así, funciones *alcohol*, *aldehido*, *ácido* . . . etc.

## 2) Carburos bencénicos C<sup>n</sup> H<sup>2n-6</sup>

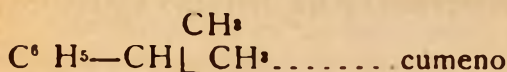
Toman su nombre de una de sus propiedades o de su origen.

Benceno, indica que este carburo se ha extraído del *ácido benzoico*; tolueno, del *tolú*; xileno, de la *madera*, etc.





{ mentileno 1. 3. 4.  
hemimelliteno 1. 2. 3.  
pseudocumeno 1. 2. 4.

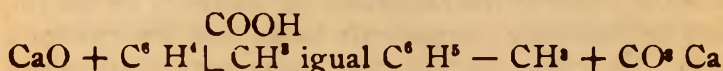


*Preparaciones generales.*—a) Por medio de los ácidos

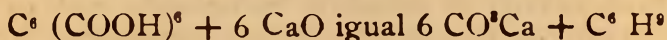
Si se calientan los ácidos aromáticos en presencia de cal, pierden  $\text{CO}^2$  que forma  $\text{CO}^2\text{Ca}$  y destilará el carburo.



Así mismo los tres ácidos toluicos (metil benzoi-  
cos) dan por el calor tolueno (metil benceno)



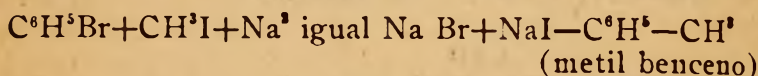
El ácido málico, pierde también seis moléculas de  $\text{CO}$  dando el benceno:



Para hacer estas preparaciones se tomarán pequeñas cantidades de ácido, mezclarlas con tres veces su peso de cal viva, o introducir el todo en una retorta de vidrio verde que comunique a un refrigerante y calentarla con precauciones. El carburo destilará; después de lavarlo con agua, se lo deseca con  $\text{Ca Cl}^2$  y después se rectifica. No se debe calentar demasiado para evitar la formación de compuestos pirogenados que serán difí-

ciles de separarse; se forma siempre un poco de cetona (benzo-fenona).

b) Por medio de los yoduros alcohólicos y de los carburos aromáticos halogenados en el núcleo o en una cadena lateral. Este procedimiento debido, Wurtz, consiste en hacer obrar al sodio sobre una mezcla de un carburo aromático halogenado y un derivado alcohólico, así:



Un derivado bihalogenado da también, un derivado bisustituido; por ejemplo los tres derivados bromados del benceno, dan en estas condiciones los tres xilenos.



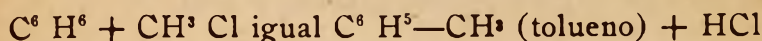
Quando el carburo cíclico, tiene el halógeno en una cadena lateral, la reacción es la misma.

Para hacer estas reacciones, se disuelve la mezcla de los dos derivados halogenados en el éter absoluto y se añade el sodio al frío; después se calienta en un balón con refrigerante ascendente hasta que desaparezca el sodio. Se trata después por agua para disolver las sales de sodio formadas, se secará el líquida al cloruro de calcio, y se destila para separar el éter y los derivados halogenados que no han reaccionado. Se puede emplear, cuando el elemento halogenado está en una cadena lateral, la reacción de los compuestos órgano metálicos del zinc. Se hace caer gota por gota el derivado halogenado disuelto en el éter absoluto; se trata después por agua, se le lava, seca al  $\text{Ca Cl}^2$  y luego se lo rectifica.

c) Por medio del cloruro de aluminio y de los derivados halogenados de los carburos saturados (Friedel y Craftz).

Quando se hace obrar sobre el  $\text{C}^6\text{H}^6$  los derivados halogenados de los carburos saturados en presencia del

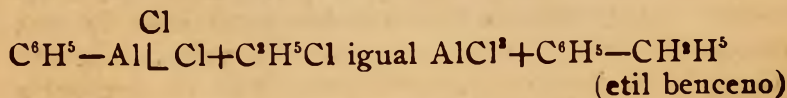
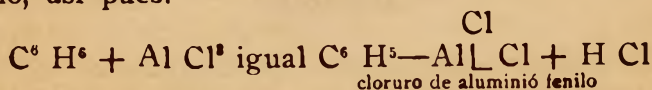
cloruro de aluminio anhidro, se tiene un desprendimiento regular de HCl, y se forma un derivado del carburo bencénico correspondiente al derivado halogenado empleado.



Se introduce en un balón seco, que comunica a un refrigerante ascendente, un peso de carburo diez veces mayor a él que se trate de obtener. El corcho del balón tiene un tubo largo que descansa sobre un vaso (tarrado) de agua. Si el derivado halogenado es líquido, se le introduce en el balón y se calienta al baño maria, por el tubo largo se introducirá una cierta cantidad de cloruro de aluminio anhidro y en polvo, la reacción empieza y el ácido halogenado se desprende; se lo recoge en el vaso de agua, que como se ha dicho es ya previamente pesado; cuando disminuya la acción del cloruro de aluminio, se añade nueva cantidad, hasta que se tenga la cantidad prevista de HCl, lo que se averigua por una segunda pesada del vaso.

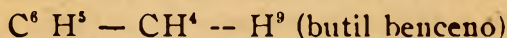
Si el cuerpo es gaseoso, se hace pasar el gaz a la mezcla calentada como antes. Cuando la reacción ha terminado, se vierte la mezcla refrescada en un exceso de agua fría acidulada por HCl; se decanta el carburo, se lo lava, seca y se lo rectifica por destilación fraccionada.

*Teoría de la reacción.*—El cloruro de aluminio se encuentra íntegramente al fin de la reacción; pero, no tiene, como se podría suponer una simple acción de presencia; es casi seguro que se forme un derivado *cloroalamínico* del carburo aromático, y, que éste obra sobre el derivado halogenado regenerando el cloruro de aluminio, así pues:

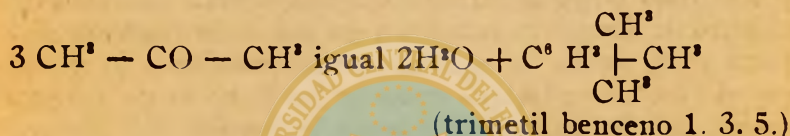




d) Por medio de los alcoholes, de los carburos bencénicos y del cloruro de zinc.—Los alcoholes de la serie grasa obran en vaso cerrado (de 270° a 370°) sobre los carburos bencénicos en presencia de cloruro de zinc para dar homólogos del benceno y agua:



e) Por condensación de las cetonas.—Las cetonas de la serie grasa dan derivados del benceno por condensación bajo la influencia de ácido sulfúrico.



f) Por medio de los carburos acetilénicos.—Hemos visto que  $CH \equiv CH$  se condensa por el calor dando  $C^6 H^6$ . Los carburos homólogos obran lo mismo por destilación en presencia de ácido sulfúrico.

g) Estado natural.—Ciertos carburos existen en los productos naturales, así el cimeno existe en la esencia de comino y se forma por la acción de los agentes de deshidratación sobre el alcanfor, entre otros por acción del sulfuro de fósforo.

h) Las reacciones pirogenadas de las materias orgánicas (destilación de la madera, de la hulla) dan muchos carburos, benceno, tolueno, xilenos, etil benceno etc.

### *Métodos de separación y purificación de los carburos bencénicos*

La Industria da los primeros términos; el etil benceno, trimetil benceno, cimeno se prepara en los laboratorios. La destilación fraccionada en el caso de una mezcla de carburos no da para los dos primeros términos, sino una separación incompleta, deja en presencia los isómeros. Hay dos métodos para separarlos.