

QUIMICA ORGANICA

LECCION 5

Por ANDRES LEON
MAROTO (Catedrático)

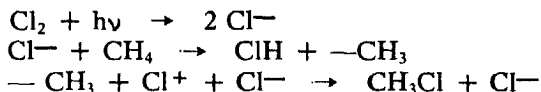
FUNCIONES MONOVALENTES.—HALOGENUROS DE ALCOHILO.—ALCOHOLES Y FENOLES.—AMINAS.—MOLECULAS CON GRUPO CARBOXILO.—ALDEHIDOS Y CETONAS.—QUINONAS.—REACCIONES DE ADICION AL GRUPO CARBOXILICO Y SUS DERIVADOS.—ACIDOS CARBOXILICOS Y SUS DERIVADOS.—FUNCION ACIDO CARBOXILICO.—AMIDAS Y NITRILOS.

HALUROS DE ALCOHILO

Como vimos en la lección anterior, los haluros de alcohol resultan de sustituir uno o varios átomos de hidrógeno, de los hidrocarburos, por átomos de halógenos. Se diferencian de los haluros de hidrógeno en que así como estos se disocian iónicamente dando H^+ , o sea que tienen carácter ácido, los halogenuros de alcohol reaccionan muy lentamente con el agua.

OBTENCIÓN:

1.º *Por la acción directa de los halógenos sobre los hidrocarburos en presencia de la luz solar.* Esta, por sus radiaciones ultravioletas, da lugar a la formación de iones (cloro Cl^- ; por ejemplo, los que al actuar sobre los hidrocarburos dan ClH y un radical que en contacto con el halógeno da el haluro),



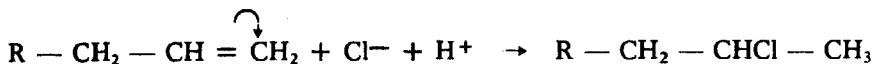
y así sucesivamente.

2.º Por la acción de un halogenuro de fósforo sobre los alcoholes.
Ejemplos:



No hay necesidad de partir del haluro de fósforo, basta con poner en contacto el alcohol con el fósforo (rojo) y hacer actuar sobre ellos el halógeno.

3.º Por la acción de un hidrácido sobre hidrocarburos con doble enlace. Ejemplo:



PROPIEDADES:

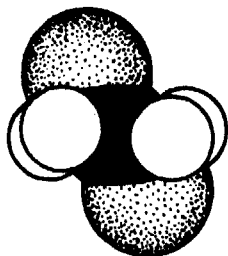


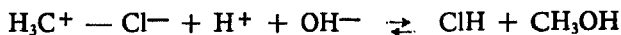
Fig. 5-1. Molécula del dicloro 1,2 etano.

Los primeros términos son gaseosos (ClCH_3 , Cl_2CH_2 , etc.), pero la mayoría son líquidos.

La unión de los halógenos con los átomos de carbono, en estos cuerpos, es de tipo *homopolar*, por lo que no se ionizan y por ello no dan precipitado con el nitrato de plata, como lo hacen las sales haloideas. Son cuerpos sumamente activos, debiendo esta actividad a la polarización de sus moléculas. Cuando un halógeno está unido a un átomo de carbono en un hidrocarburo, ejerce un efecto inductivo negativo y el átomo de carbono queda con una carga positiva y por ello en situación apta para unirse a reactivos nucleófilos. Por ejemplo:



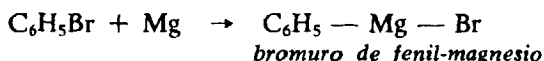
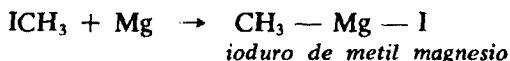
Este cuerpo reacciona con el agua, pues se tendrá:



Si estos cuerpos se ponen en presencia de un álcali, por ejemplo, CO_3Ca , la reacción se efectuará cuantitativamente, pues el carbonato va neutralizando el ácido clorhídrico que se forma.

Por la anterior explicación se comprende el que los haluros de cadena corta reaccionan más rápidamente que los de cadena larga.

Con el magnesio metálico dan los compuestos de *Grignard*, que son muy importantes en síntesis



Los haluros de metilo son mucho más reactivos que los de etilo, pero luego su grado de reactividad es sencillamente constante. Los ioduros son siempre más reactivos que los bromuros y cloruros.

Por su gran reactividad son muy empleados en síntesis orgánica. El difluor-dicloro-metano, $\text{F}_2\text{Cl}_2\text{C}$ (FREON), se emplea mucho en instalaciones frigoríficas en sustitución del amoníaco. El ClC_2H_5 y el BrC_2H_5 se emplean como anestésicos locales en odontología, pues proyectando un chorro fino sobre la piel congela los tejidos haciéndolos insensibles.

Los haluros polimetilénicos ($\text{X} - (\text{CH}_2)_4 - \text{Y}$) se emplean mucho en síntesis, pues permiten reacciones en los dos lados de la cadena.

El cloruro de vinilo ($\text{ClCH} = \text{CH}_2$) se polimeriza con facilidad y se emplea por ello para fabricar plásticos, como los discos de gramófono.

CLOROFORMO — CHCl_3 , *Tricloro-metano*

Se obtiene por la acción del hipoclorito sobre el alcohol etílico. El hipoclorito, como sabemos, es oxidante y transforma el alcohol en aldehído, el cual, por la acción del cloro da el cloral (*tricloro-etanal*) que por hidrólisis da el cloroformo:



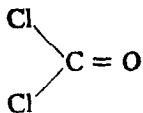
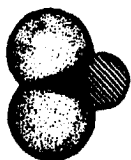
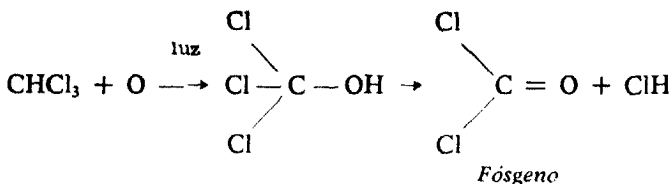


Fig. 5-2. Estructura del fósgeno

El cloroformo es un líquido muy denso, de olor aromático característico y sabor dulce. En estado puro es fácilmente oxidado por el aire en presencia de la luz produciendo *fósgeno*, sumamente venenoso



Si al cloroformo se agregan pequeñas cantidades de alcohol y se conserva la mezcla en frascos amarillos herméticamente cerrados, el alcohol destruye la pequeña cantidad de fósgeno que pueda formarse.

Es un buen disolvente de muchas sustancias (fósforo, iodo, grasas, alcaloides). Si se respiran sus vapores actúa como anestésico, pero debe de estar muy puro.

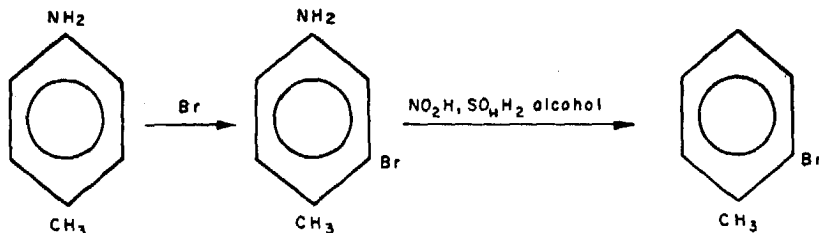
HALUROS DE ARILO (aromáticos)

Los halógenos reaccionan con los hidrocarburos aromáticos dando productos de sustitución en reacción reversible



Si el grupo arilo, Ar, es el benceno, pueden emplearse oxidantes para destruir el hidrácido que se forma y hacer que la reacción deje de ser reversible. De estos oxidantes el que más se emplea es el ácido nítrico.

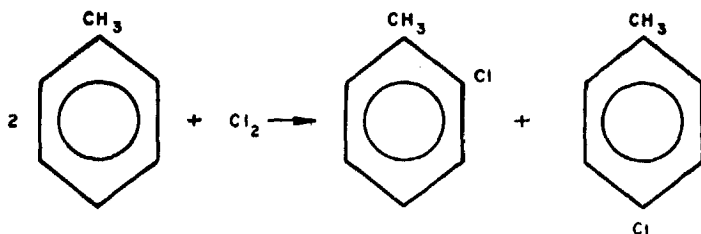
Hay casos en los que hay que pasar por productos intermedios; por ejemplo: para preparar el orto bromo-tolueno se procede de la siguiente manera:



La halogenación en las cadenas laterales ya vimos cómo se hace en la lección anterior.

La reactividad de estos compuestos es mayor que la de los derivados halogenados de los hidrocarburos de cadena abierta.

Por halogenación directa se forman isómeros, pero en cantidades desiguales: el compuesto *orto* en pequeña cantidad y como el *para* es sólido (por su mayor simetría) y el *orto* es líquido, la separación se hace sencilla.



ALCOHOLES

PREPARACIÓN.—Se obtienen por la acción de los haluros de alcoholo sobre el óxido de plata húmedo (hidróxido):

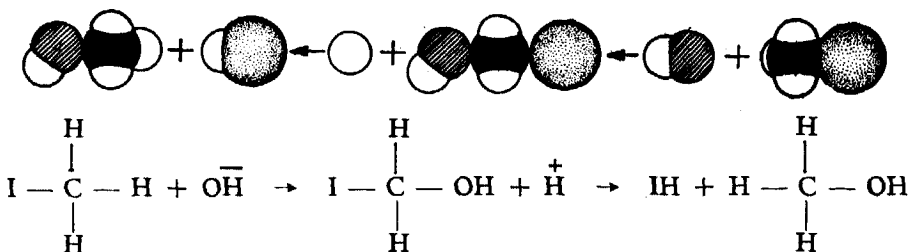
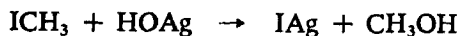
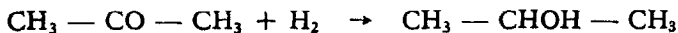
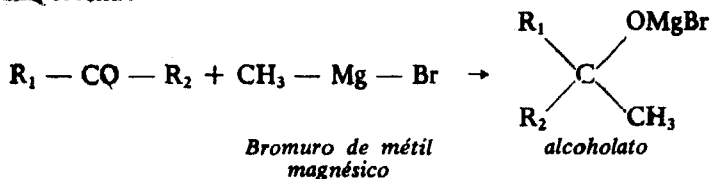


Fig. 5-3. Representación de la reacción del ioduro de metilo sobre el hidróxido de plata.

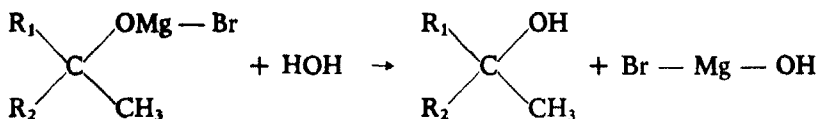
Otro método es la reducción de aldehidos y cetonas por el hidrógeno de los hidruros metálicos:



Los compuestos de *Grignard* (haluros de alcohol-magnesio) reaccionan con el grupo carbonilo (CO) de los aldehidos y cetonas. Veamos la acción sobre una cetona:



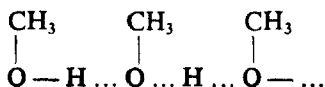
El alcoholato con el agua da el alcohol



La misma reacción se tendrá con los aldehidos, pues no hay en la reacción anterior más que suponer que R_1 ó R_2 sea un átomo de hidrógeno.

PROPIEDADES :

Los primeros términos son líquidos, incoloros, de olor aromático, volátiles, su punto de ebullición va creciendo de 18 a 20° a medida que va aumentando el número de átomos de carbono. La solubilidad en agua de los alcoholes inferiores, se explica por la influencia del grupo OH que es *hidrófilo*. Esta solubilidad disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono, pues entonces predomina la influencia del radical del hidrocarburo a la del grupo OH. Así como en el agua, por *punto de hidrógeno*, se asocian unas moléculas a otras formando moléculas grandes, de igual manera el átomo de hidrógeno del grupo OH de los alcoholes es atraído por el O del grupo OH de otra molécula próxima, formando asociaciones de moléculas de alcohol lo suficientemente grandes para producir la elevación del P.E de los alcoholes de pocos átomos de carbono, en relación al de los hidrocarburos del mismo número de átomos de carbono. Ejemplo:



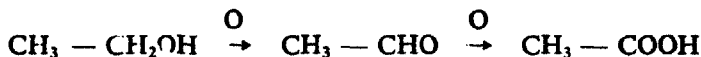
El grupo OH característico de los alcoholes es quizás el más activo de todos los grupos funcionales de Química Orgánica.

Por su semejanza con el agua reaccionan los alcoholes con el Na dando *alcoholatos*:

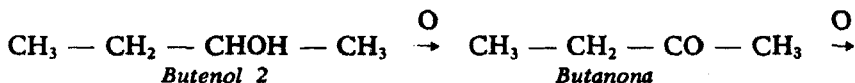


Ahora bien, el carácter negativo del grupo OH es menos pronunciado en los alcoholes que en el agua y por ello la unión con el resto de la molécula no es tan fuerte como en aquélla. Por ello los alcoholatos no son estables en presencia de agua, reaccionando con ella, volviendo a formar el alcohol.

Los agentes oxidantes, como la mezcla crómica, oxida a los alcoholes dando productos distintos, según sean estos primarios, secundarios o terciarios. Con los primarios se produce primero un aldehído y finalmente un ácido del mismo número de átomos de carbono



Si es secundario, da primero una cetona y luego ésta se rompe dando dos ácidos de menor número de átomos de carbono que el alcohol. Ejemplo:



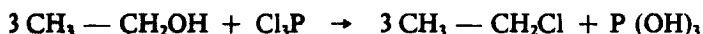
Si el alcohol es terciario da directamente una mezcla de ácidos. Esta distinta conducta de los alcoholes permite distinguir los que son primarios, de los secundarios y terciarios.

El paso de un alcohol primario a aldehído o de uno secundario a cetona se puede también verificar por *dehidrogenación*, que se realiza pasando los vapores de alcohol por cobre metálico calentado a unos 300°.

Los ácidos se comportan con los alcoholes de manera análoga a como lo hacen con las bases. Forman agua y un éster:

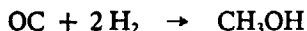


Con los haluros de fósforo dan ésteres:



Metanol (alcohol metílico) CH₃OH. Se le llama también espíritu de madera por obtenerse en la destilación seca de ésta. Parte de los vapores que desprende esta destilación dejan al enfriarse un líquido (ácido *piroleñoso*), que contiene ácido acético (10 por 100), alcohol metílico (2-3 por 100) y acetona (0,5 por 100). Se obtiene además un producto espeso llamado *alquitrán de madera* que se emplea para el asfaltado. Del ácido *piroleñoso* se separa el alcohol metílico destilándolo, en presencia de cal, que retiene el ácido acético. El destilado mezcla de alcohol metílico y acetona se trata por ácido oxálico que con el alcohol da un éster (oxalato de metilo), cuerpo sólido, que se separa por filtración. Purificado este éster, por sucesivas cristalizaciones, se le descompone, con lo que vuelve a dar alcohol y ácido.

El consumo industrial de alcohol metílico es hoy tan grande que un 60 por 100 de la producción mundial se obtiene por síntesis. Consiste ésta en someter el gas de agua privado de nitrógeno (mezcla de CO y H) a una gran presión y elevada temperatura (200 atmósferas y 400°) en presencia de catalizadores (cromato básico de cinc):



Se obtienen también otros alcoholes (propílico, isopropílico, etc.), pero en menor cantidad. Del producto resultante se quita la mayor parte del agua por destilación fraccionada, pues el metílico no forma mezclas azeotrópicas con ella. Las últimas cantidades de agua se quitan con cal.

PROPIEDADES:

Es un líquido de olor suave (punto de ebullición = 66°), miscible con el agua en todas proporciones. Arde con llama luminosa. Es muy tóxico (10 gr. produce ya ceguera). Se emplea mucho en la industria como disolvente; su poder de disolución se halla entre el del agua y el alcohol etílico. Como es más barato que el etílico es por lo que tiene gran aplicación para preparar formol, barnices, desnaturalizar el alcohol y como carburante mezclado con benzol y gasolina.

Etanol (alcohol etílico) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$

Es un líquido incoloro de olor agradable característico. Es muy higroscópico, miscible con agua en todas proporciones, con contracción de volumen y desarrollo de calor. Disuelve al iodo, alcanfor, cuerpos grasos y otras sustancias orgánicas. Se inflama fácilmente ardiendo con llama pálida, por su mucha proporción de hidrógeno y poca de carbono. Hierve a 80 grados.

El alcohol absoluto, o sea anhidro, se obtiene destilando el alcohol en presencia de cuerpos como el OCa que se combinan con el agua. Industrialmente se obtiene destilándolo con benceno, el cual con el agua y el alcohol forma una mezcla *azeotrópica* que hierve a temperatura constante. Primero destila completamente todo el agua con la mezcla de benceno-alcohol, después el benceno con algo de alcohol y por último el alcohol anhidro puro.

En la industria es de interés la determinación sencilla y rápida de la riqueza de líquidos hidroalcohólicos. Se hace con los densímetros, llamados *alcohómetros*, y luego unas tablas dan la proporción de alcohol teniendo en cuenta además la temperatura.

El consumo industrial de alcohol es muy grande, pues se emplea como combustible, como disolvente, como carburante, para motores, mezclado con esencias ligeras de petróleo y para la preparación de muchos productos orgánicos (cloroformo, cloral, ioforno, colodión, etc.).

Con el fin de que el alcohol destinado a la industria no puede utilizarse para la fabricación de bebidas, se le añaden sustancias difíciles de separar, que aunque le comunican mal olor y sabor no impidan sus usos industriales. La mezcla obtenida se llama *alcohol desnaturalizado*. Este no tiene gravamen especial por el Estado y por ello puede venderse a precio muy inferior al empleado para bebidas alcohólicas. En España se desnaturaliza añadiéndole una mezcla de alcohol metílico y acetona.

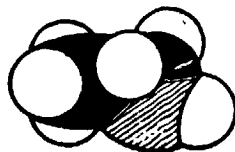


Fig. 5-4. Molécula del alcohol etílico

POLIALCOHOLES

El más sencillo es el etano-diol ($\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$), llamado *glicol* (*glyk* = dulce; *ol* = alcohol). El más importante es el propano-triol (*glicerina*).

La glicerina, $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$, se encuentra en la Naturaleza en las grasas. Estas, tanto las vegetales como las animales, son ésteres de la glicerina. De ellas se obtiene ésta por saponificación. Separados los ácidos grasos se purifica la glicerina (que es líquida) por destilación a presión reducida. Pura es un líquido incoloro, siruposo y de sabor dulce. Por la gran proporción que contiene de grupos oxhídricos, es muy soluble en agua, siendo miscible con ella. Es muy higroscópica, y por ello se produce irritación cuando se la extiende sobre la piel, pues absorbe agua de los tejidos. Hierve a unos 300° . Su alta solubilidad en agua y su elevado punto de ebullición se explican por los fuertes enlaces de hidrógeno que puede formar.

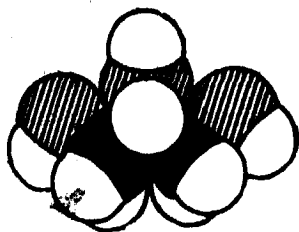
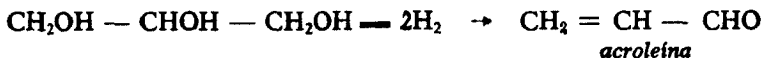


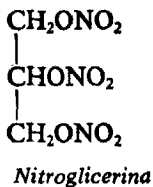
Fig. 5-5. Estructura de la molécula de la glicerina.

Por su bajo punto de congelación, se emplean sus disoluciones acuosas para el agua de refrigeración de los automóviles, contadores de gas, prensas hidráulicas, etc.

Sometida a la acción del calor, pierde hasta dos moléculas de agua, transformándose en *acroleína*, cuerpo que tiene un olor irritante para la garganta.

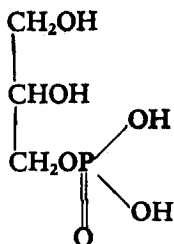


Tratada en frío por una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, se esterifican las tres funciones alcohólicas dando el éster *nitroglicerina*.



El nombre de nitroglicerina no es muy apropiado, pues los grupos NO_2 no están unidos directamente a los carbonos, sino a los oxígenos. Es un cuerpo aceitoso, más denso que el agua. Detona por el choque o con el fulminante, produciendo violentas explosiones. Como es muy inestable es difícil de manejar y por ello se mezcla con tierra de infusorios o con pulpa de madera, o carbón constituyendo la *dinamita*. La nitroglicerina contiene más del oxígeno necesario para la combustión de estos cuerpos. También se la mezcla con nitrocelulosa (algodón pólvora) como estabilizante, obteniéndose así la *gelatina*

explosiva, que tiene la ventaja sobre la dinamita de no dejar residuo al quemarse en la explosión y además de ser mucho más potente.



Acido glicerofosfórico

El éster fosfórico de la glicerina es el ácido *glicerofosfórico*, que se emplea como reconstituyente. La *lecitina* que existe en el sistema nervioso separa por hidrólisis el ácido glicerofosfórico.

FENOLES.—Como vimos en la lección 23, los fenoles son los alcoholes de los hidrocarburos aromáticos. El más importante es el fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$. Su nombre proviene del griego *phen* = brillar, por encontrarse este cuerpo en el gas del alumbrado.

Se saca de los productos de la destilación de la hulla. Alcalinizando los alquitranes se obtienen los *fenatos* que por acidificación dan los *fenoles*. Sintéticamente se obtienen fundiendo los benceno-sulfonatos con hidróxido sódico.

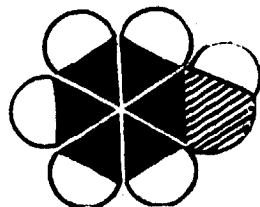
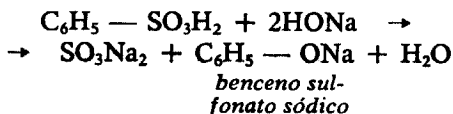
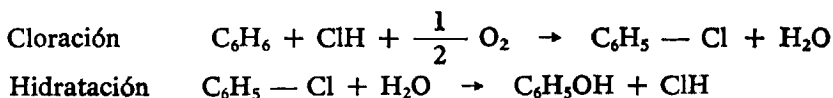


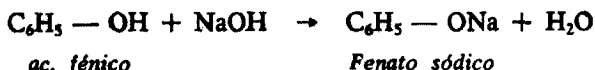
Fig. 5-6. Molécula del fenol.

No pueden obtenerse tan fácilmente como los alcoholes, por la acción de las lejías alcalinas sobre los derivados halogenados, porque los halógenos unidos al núcleo están más fuertemente unidos a los carbonos que en los derivados halogenados acíclicos. Operando en autoclave se pueden llegar a obtener por este procedimiento. Hoy se obtienen a partir del benzoi. Para ello, se clora éste por la acción combinada del clorhídrico y el oxígeno, operando con catalizadores a la presión ordinaria. Se obtiene así el clorobenzol que luego, por hidratación, también a la presión ordinaria, con la ayuda de catalizadores, se obtiene el fenol:

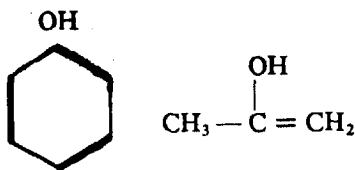


Como se ve se recupera el clorhídrico que puede volver a emplearse.

Los fenoles se distinguen de los alcoholes en tener carácter ácido débil. Sus disoluciones no tienen carácter ácido al tornasol, pero se disuelven en los álcalis dando cuerpos de constitución análoga a las sales llamados *fenatos*.



El ácido fénico es tan débil que los fenatos son descompuestos por el ácido carbónico.

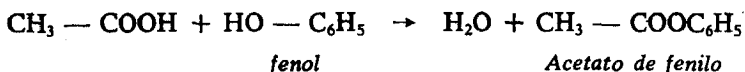


Tanto el fenol como el alcohol tienen carácter ácido.

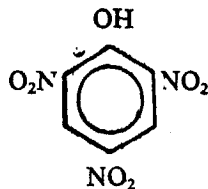
El carácter ácido de los fenoles se debe a la influencia del doble enlace que existe en el átomo de carbono que sostiene el grupo OH.

Los alcoholes que tienen análogamente un grupo OH en un átomo de carbono con una doble valencia tienen también carácter ácido.

Los fenoles pueden ser considerados como alcoholes terciarios, ya que no tienen otro átomo de H en el carbono en el que reside el grupo OH. Por ello, a semejanza de aquéllos dan ésteres con los ácidos

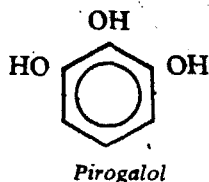


El grupo OH de los fenoles da una gran reactividad a los átomos de carbono del núcleo que están en posición *orto* y *para*. Por ello se halogenan, nitrán y sulfonan, en esas posiciones, con más facilidad que los hidrocarburos correspondientes. Ya vimos en la lección anterior (pág.), la aplicación de esa actividad. En la nitración se puede llegar hasta el trinitrofenol 2,4,6 que es el *ácido picrico* (de *pikros* = amargo). Es éste un cuerpo de color amarillo intenso que se usa como anti-séptico en quemaduras. Es un explosivo de gran estabilidad y por ello se necesitan detonadores para hacerle estallar.



Trinitro-fenol 2, 4, 6 (ácido picrico).

Los *polifenoles* se forman por fusión con KOH de muchos productos vegetales (taninos y colorantes) y también por síntesis. Tienen muchas aplicaciones en la preparación de medicamentos, colorantes y reveladores fotográficos. A ello contribuye la capacidad de los polifenoles de ceder hidrógeno y actuar como reductores (por ejemplo, la hidroquinona, que es el p. difenol).

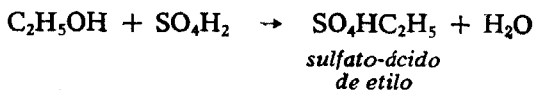


El *pirogalol* en disolución alcalina se emplea para absorber el oxígeno en mezcla de gases.

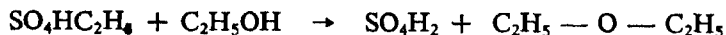
ETERES (1).—Como vimos en la lección 2.^a son los cuerpos que resultan de sustituir el hidrógeno del grupo OH de los alcoholes por un radical hidrocarbonado o bien sustituir los dos átomos de H del agua por radicales alquílicos. También pueden considerarse como anhídridos de los alcoholes. Por ejemplo:



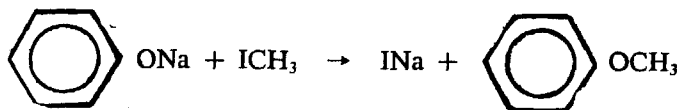
Preparación.—Deshidratando los alcoholes por el ácido sulfúrico operando sólo a unos 150°, pues a temperaturas mayores sabemos se obtiene el etileno. En una primera fase se forma el sulfato ácido del radical alcohólico



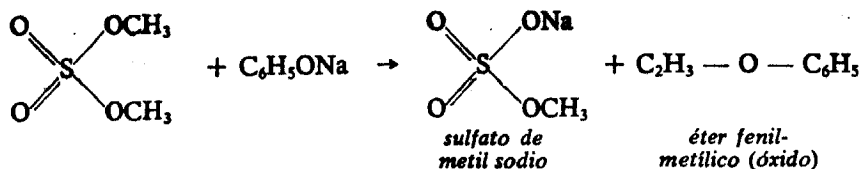
y luego éste reaccionando con una segunda molécula de alcohol da el éter óxido



Los alcoholatos o fenatos tratados con haluros de alcohilo dan también éteres



En lugar del haluro de alquilo se emplea hoy más frecuentemente el sulfato de dimetilo



Propiedades.—Son cuerpos más volátiles que los respectivos alcoholes. El punto de ebullición disminuye del agua al alcohol y de éste al éter. Algo solubles en agua, más en los hidrácidos y más aún en sulfúrico concentrado.

El éter etílico, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, es un líquido incoloro y muy movable, más ligero que el agua y poco soluble en ésta. Es muy volátil y sus vapores más pesados que el aire, forman con éste mezclas detonantes, por lo que hay necesidad de manejarlo con cuidado y siempre a distancia de las llamas. Es un buen disolvente de las grasas y otras sustancias orgánicas, en especial de los que tienen oxhídricos. Disuelve también el I, P y S. Es uno de los productos indispensable en los laboratorios. Se emplea como anestésico en sustitución del cloroformo. Guardado mucho tiempo da peróxidos que explotan cuando se les destila. Para destruir estos peróxidos no hay más que agitarle con disolución acuosa de sulfato ferroso.

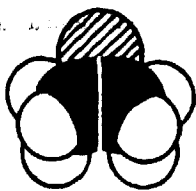


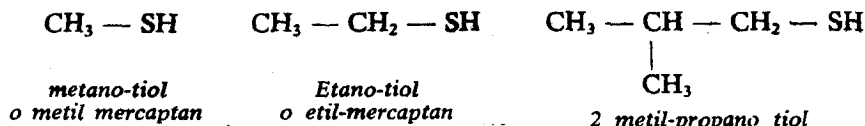
Fig. 5-7. Estructura del éter metílico

La denominación de éteres proviene del latín *ether* (que significa volátil, aeriforme), pues el éter más conocido es el éter dietílico que tiene punto de ebullición = 34°.

COMPUESTOS SULFURADOS.—Son compuestos que contienen azufre. Entre ellos tenemos *tioalcoholies*, *tioéteres* y *tioácidos*. Resultan de reemplazar un átomo de oxígeno de los compuestos oxigenados por un átomo de azufre.

TIOALCOHOLES.—La fórmula general es $\text{R} - \text{SH}$, en donde R representa un radical alquílico. Al grupo $-\text{SH}$ se le llama *tioal*. El nombre de los tioles se forma por su analogía con los alcoholes sustituyendo la

terminación *ol* de los alcoholes por la de *tiol*. En un principio se llamaron *mercaptanes* y por ello aún se conserva ese nombre. Ejemplos:



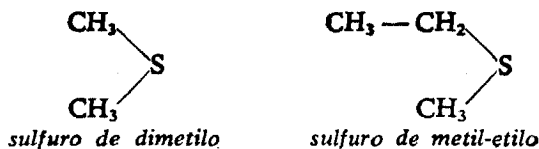
Se pueden considerar como ésteres del ácido sulfhídrico.

El método más sencillo para su obtención es tratar un halogenuro de alquilo por un sulfhidrato



El metano-tiol tiene un olor muy desagradable. Se forma en la putrefacción de las sustancias albuminoideas y por ello se encuentra en los gases intestinales. Son ácidos débiles. Por hidrogenación dan disulfuros $\text{R}_1 - \text{S} - \text{S} - \text{R}_2$. Un compuesto de este tipo es el que da el olor al ajo. Sólo unos pocos tienen importancia.

TIOETERES.—Son los éteres del ácido sulfhídrico. Su fórmula general será: $\text{R} - \text{S} - \text{R}'$. Se llaman también *sulfuros de alquilo*. Se nombran como si fuesen sales de un ácido. Ejemplos:

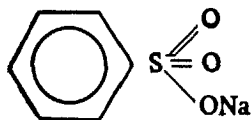


Un cuerpo importante de este grupo es el gas *mostaza* o *iperita* (1) que es sumamente venenoso. Resultan de sustituir un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo por el grupo SO_3H o bien sustituir en el ácido sulfúrico un grupo OH por un radical alquilico (*considerándolos entonces como ácidos alquil-sulfónicos*).

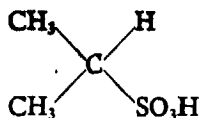
(1) Es el sulfuro de 2-2' dicloro-dietilo $\text{S}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl})_2$

Ejemplos.—Se diferencian de los ésteres del ácido sulfúrico en que el azufre está unido directamente al carbono. El benceno sulfonato sódico

tiene por ello la siguiente fórmula estructural:



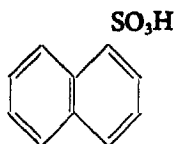
Acido metil sulfónico



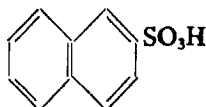
Ac. isopropil-sulfónico

Los del benceno y naftaleno son importantes para la síntesis de materias colorantes. La presencia del grupo SO_3H les hace solubles en agua, propiedad necesaria para esta aplicación.

En el caso del naftaleno podremos considerar dos ácidos sulfónicos: el α y el β , según la posición del grupo SO_3H

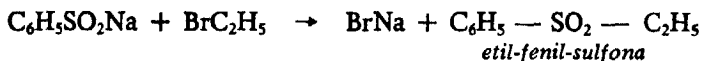


ac. α naftalen sulfónico



ac. β naftalen sulfónico

La sustitución de un grupo OH de los ácidos sulfónicos por el cloro da lugar a los cuerpos llamados *cloruros de sulfonilo*. Así, tendremos $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_2\text{Cl}$. Si reemplazamos en éstos el Cl por el H tenemos los ácidos *sulfínicos* $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_2\text{H}$ y si las sales sódicas de éstos se hacen reaccionar con un halogenuro de alquilo se tienen las *sulfonas*



ALDEHIDOS Y CETONAS

Vimos en la lección 2.^a que los aldehídos y las cetonas tienen el grupo

$\text{C} = \text{O}$. En los *aldehidos* una de las valencias del grupo CO está satu-

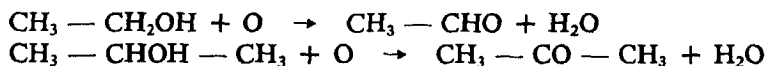
rada con un átomo de hidrógeno y la otra con un radical alquílico. En cambio, en las cetonas, las dos valencias están saturadas por radicales al-

quílicos. La fórmula general de los aldehídos será, pues, $R - C \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ y la

de las cetonas $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R' \end{matrix} = O$. Su semejanza es muy grande y por ello a ex-

cepción de ciertas propiedades características de cada grupo se pueden estudiar conjuntamente.

Obtención de aldehídos y cetonas.—1.ª Se obtienen por oxidación de los alcoholes primarios las primeras y de secundarios las segundas. Ejemplo:

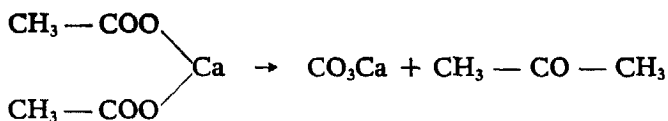


Puede realizarse esta oxidación con MnO_4K . Este método va mejor con las cetonas, pues en el caso de los aldehídos la oxidación, si no se controla bien, va más adelante y lo que se obtienen son ácidos.

2.ª *Por deshidrogenación de los alcoholes.*—Conduciendo vapores de alcohol sobre Pd (1) finamente dividido pierde el alcohol el hidrógeno y se transforma en aldehído

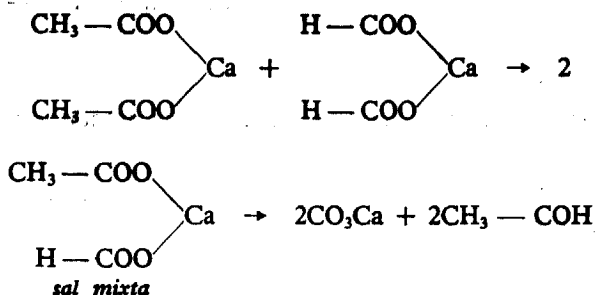


3.ª *Por destilación seca de las sales cálcicas de ácidos orgánicos.*—Si se calientan aisladas se obtienen cetonas

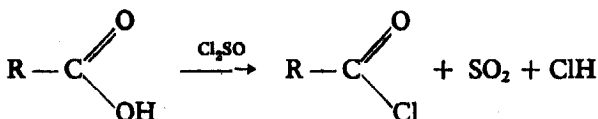


(1) Durante la última guerra, Alemania empleó como catalizador, acetato de cinc, que con el aire a 500° forma OZn , que actúa como catalizador, llegando a obtener acetona con un rendimiento del 80 por 100.

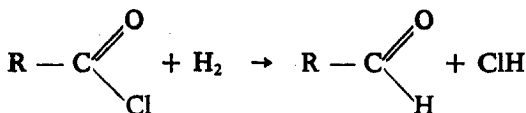
Si la sal cálcica se mezcla con formiato cálcico se obtiene un aldehído. Se cree se forma primero una sal mixta que inmediatamente se descompone dando aldehído



4.ª *Métodos especiales para obtener aldehídos y cetonas.*—Se tratan los ácidos con Cl_2SO (cloruro de tionilo), que reemplazan al grupo hidroxílico de éstos por el cloro



A este cloruro de ácido obtenido, disuelto en tolueno y en presencia de un catalizador (sales de Pd y Ba) en caliente, se hace pasar hidrógeno



Para las cetonas se hace reaccionar el cloruro de ácido con una molécula del reactivo Grignard



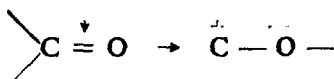
La reacción no es sencilla de realizar, pues hay que controlar muy bien las condiciones en que se realiza.

PROPIEDADES DE LOS ALDEHIDOS Y CETONAS

Los primeros términos son volátiles, aromáticos, con olores que recuerdan a los de las frutas (el alcanfor es una cetona). Por ello se emplean como perfumes.

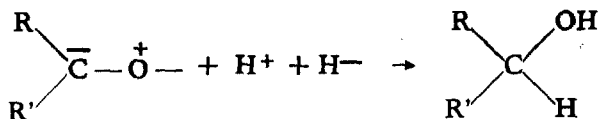
Son cuerpos dotados de una gran actividad, fácilmente polimerizables, reductores y dan compuestos de adición por el doble enlace del átomo de carbono con el oxígeno y de sustitución los aldehídos por el enlace sencillo con el átomo de hidrógeno.

a) *Reacciones de adición.*—Es común para aldehídos y cetonas, pues se debe a la polarización de su doble enlace. Esta polarización se verifica de la manera siguiente:



y este cuerpo activado podrá reaccionar con distintos reactivos. Ejemplos:

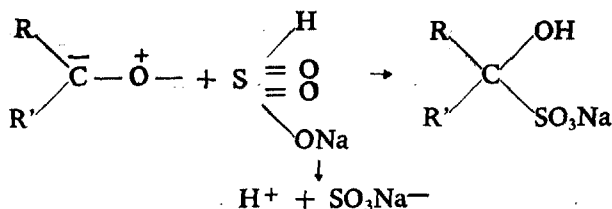
a) Con hidrógeno, dando los alcoholes de que proceden



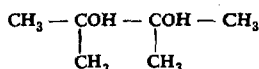
Estas reacciones se hacen con amalgama de sodio o níquel a presión.

Las cetonas proceden de manera algo distinta dando lugar a los cuerpos llamados *pinaconas* (cuerpos con dos funciones alcohólicas secundarias en átomos de carbono contiguos) (1).

b) *Acción del bisulfito sódico*

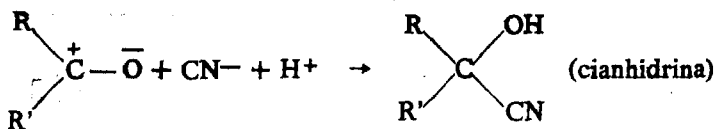


(1) Una *pinacona* es el 2, 3 dimetil-butano-diol



De estas combinaciones bisulfíticas se regeneran los aldehídos o las cetonas tratándolas por ácidos, y por ello se emplean para su purificación, pues esos cuerpos bisulfíticos son fácilmente cristalizables y, por tanto, fáciles de tenerlos en estado puro.

c) *Reacción con el ácido cianhídrico*

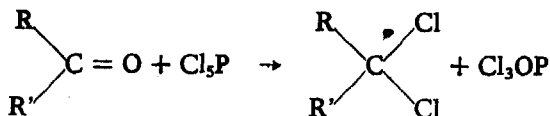


Estas *cianhidrinas* se pueden transformar con facilidad en oxácidos.

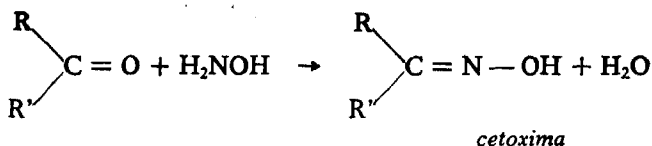
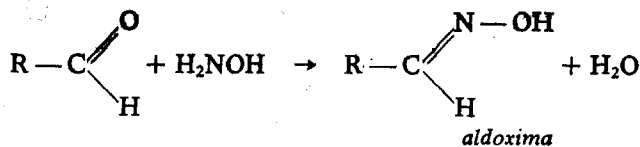
b) *Reacciones por sustitución*

Proceden todas ellas de la eliminación del O del grupo CO, fijándose a las dos valencias que quedan libres al átomo de carbono, átomos o grupos de átomos. Ejemplos:

a) *Acción del Cl₅P.*—Fija dos átomos de Cl dando derivados dihalogenados

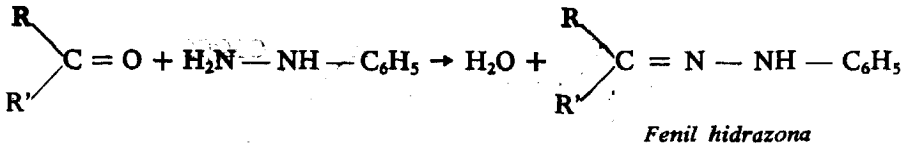


b) *Acción de la hidroxilamina HONH₂.*—Da lugar a los cuerpos llamados *aldoximas* o *cetoximas*



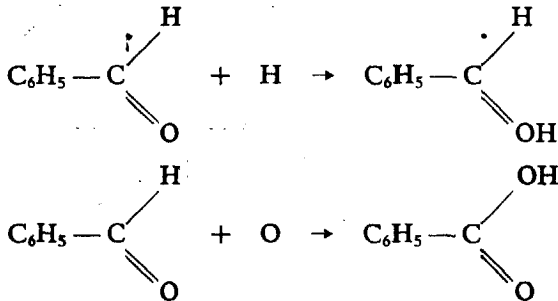
c) Acción de la fenilhidracina $C_6H_5 - NH - NH_2$

Da lugar a la formación de fenilhidrazonas

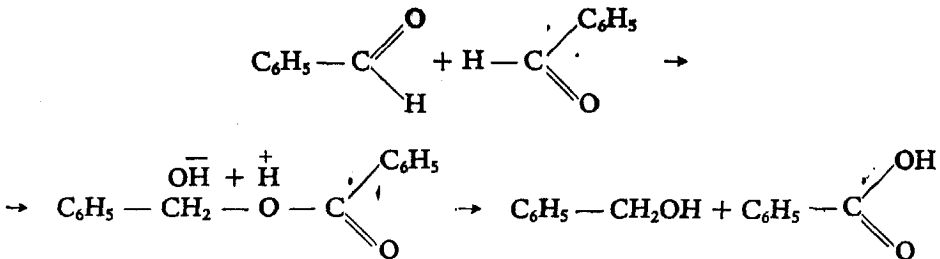


Las oximas y las hidrazonas son, por lo general, cuerpos sólidos, fáciles de purificar por cristalización, por lo que se utilizan para la identificación de aldehidos y cetonas (véase el caso de los azúcares, lección 6.ª).

d) Reacción Cannizzaro.—Excepto el formaldehído, los otros aldehidos, pero principalmente los de la serie aromática, pueden reaccionar con potasa en disolución alcohólica oxidándose uno de ellos a ácidos y reduciéndose el otro a alcohol; por ejemplo: con el benzaldehído tenemos:

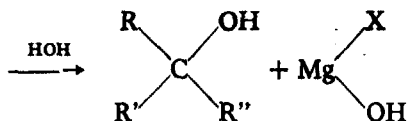
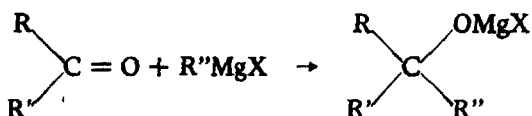
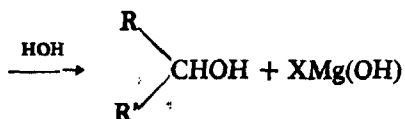
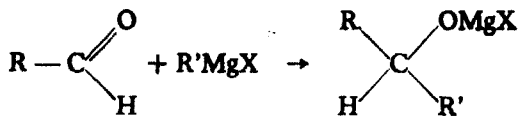


La reacción anterior se explica suponiendo la formación de un éster intermedio



Esta reacción se denomina *desproporción* o *dismutación*.

d) *Reacción con los magnesianos.*—Dan compuestos de adición, que con el agua dan alcoholes

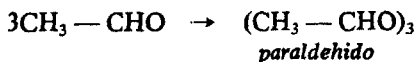


REACCIONES ESPECIALES DE LOS ALDEHIDOS Y CETONAS

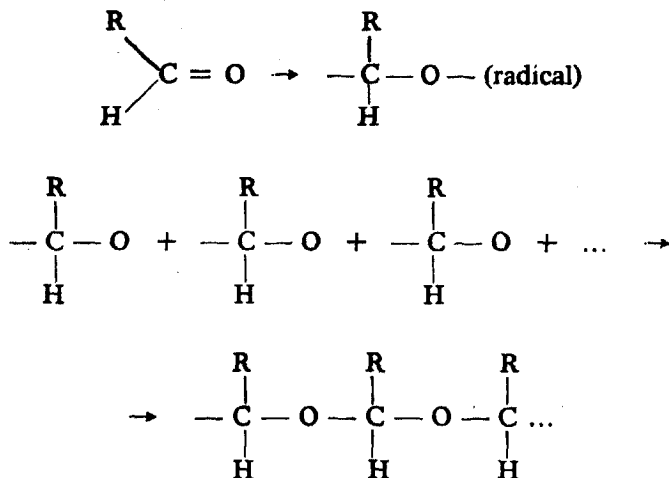
La posición terminal del grupo carbónilo CO, hace que estos cuerpos tengan además de las propiedades comunes otras especiales.

a) *Polimerización.*—Es la unión de varias moléculas de la misma clase para formar un compuesto más complejo. La palabra *polimerización* viene del griego *polus* = varios, y *meros* = partes.

Los aldehídos se polimerizan cuando en estado hirviendo, se les agregan unas gotas de ácido sulfúrico



El mecanismo de esta condensación se explica suponiendo que la doble unión del O con el C se rompe y se originan radicales, capaces de unirse unos con otros.



Si esta polimerización se hace en frío, se produce un cuerpo sólido blanco, el *metaldehído*, cuya magnitud molecular no se conoce con exactitud aun cuando se supone sea $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4$. (Figura 5-6). Este cuerpo comprimido en pastillas se conoce con el nombre de "meta" o *alcohol sólido*, y se emplea como combustible. Al acercarle una cerilla encendida, por el calor de ésta, se despolimeriza y los vapores del aldehído resultantes se inflaman dando una llama azul, sin olor y sin dejar residuo carbonoso, por lo que se utiliza todo su poder calorífico. El calor de la llama continúa la despolimerización total de la pastilla.

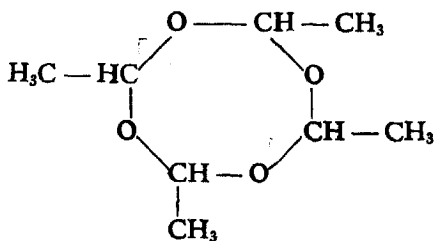
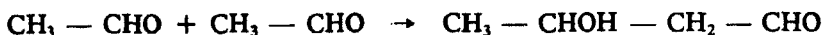


Fig. 5-8. Fórmula desarrollada del metaldehído

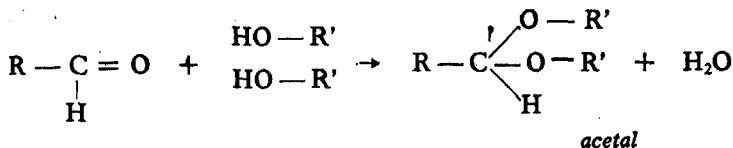
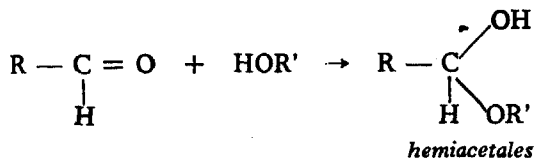
b) *Condensación*.—Por la acción de pequeñas cantidades de álcalis se condensan dando cuerpos mixtos de aldehídos y alcohol que se llaman *aldoles*



Esta forma de condensación se diferencia especialmente de la polimerización, por verificarse cambios en la posición de los átomos y por ello los *aldoles* no pueden despolimerizarse, es decir, volver a dar aldehídos. Esta aldolización tiene importancia en síntesis orgánica, pues permite el alargar las cadenas obteniendo cuerpos de gran peso molecular, parecidos a las resinas.

c) *Acción reductora*.—Los aldehídos, por su facilidad para oxidarse convirtiéndose en ácidos, son cuerpos *reductores*. Reducen por ello el reactivo Fehling pasando éste de azul a rojo. También reducen las disoluciones amoniacales de NO_3Ag depositando la plata reducida en forma de espejo sobre la superficie de la vasija.

d) *Acción sobre los alcoholes*.—Con los alcoholes forman los *hemiacetales* o los *acetales*, según reaccionen con una o con dos moléculas de alcohol



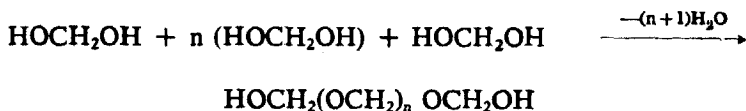
ALDEHIDO FORMICO H - COH

Por ser el primer término de la serie tiene algunas propiedades distintas de las de las demás. Puede explicarse esta diferencia por estar el grupo CO unido no a un átomo de carbono sino a uno de hidrógeno. Su nombre proviene de que por oxidación da ácido fórmico.

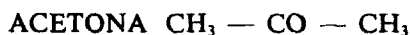
Su síntesis a partir del CO y el H ha adquirido gran importancia industrial.

A la temperatura ordinaria es gaseoso, fácilmente soluble en agua, consiguiéndose disoluciones hasta de 33 por 100 (*formol*). Irrita las membranas mucosas (ojos, garganta, nariz). Se emplea como desinfectante (semillas, recipientes, etc.). Esta acción desinfectante se debe al endurecimiento que produce a las albúminas. A esta misma acción se debe su aplicación para la conservación de piezas anatómicas. En casos de epidemias se riegan los suelos de las habitaciones, tranvías y estaciones, con disoluciones de formol. Para desinfectar habitaciones se hierven disoluciones de formol, teniendo las puertas y ventanas cerradas.

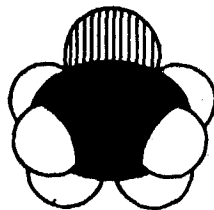
El hidrato de formaldehído se transforma por eliminación de agua entre moléculas sucesivas en el polímero *polioximetileno*



Como veremos, al estudiar las macromoléculas el formaldehído tiene gran importancia para la fabricación de *bakelita*, *plexiglás*, *galatita*.



Es un líquido incoloro de olor fuertemente aromático, miscible en agua en todas proporciones y muy volátil (por ejemplo, 56°). Es un gran disolvente de las sustancias orgánicas y de aquí sus grandes usos. Se emplea en la fabricación de barnices, pólvera sin humo, seda artificial, materias colorantes y materias plásticas. El acetileno se vende disuelto en acetona.

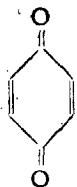


Se obtiene industrialmente por destilación seca de la madera y por fermentación de las melazas con bacterias especiales. Hoy también se obtiene del ácido acético colentándole a 400° en presencia de un catalizador

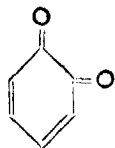


El organismo humano, en ciertos estados patológicos, puede fabricar acetona y así se encuentra en la orina en casos graves de diabetes.

QUINONAS



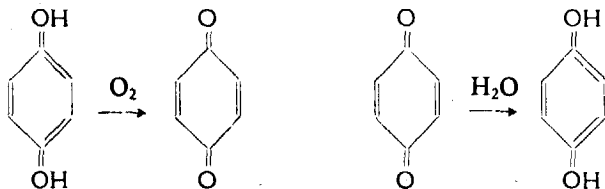
p quinona
(amarilla)



o quinona
(roja)

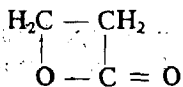
Derivan de los difenoles, por pérdida de los átomos de hidrógeno de sus oxihídricos. Son las cetonas aromáticas. El benceno puede dar lugar a la *para* y a la *orto*-quinona. Su nombre se debe a que la primera que se obtuvo fue por oxidación del ácido *químico*, que se encuentra en la semilla del café.

La *p*-quinona es la más importante. Se encuentra en la naturaleza entre los colorantes de los hongos. Se obtiene por oxidación del *para*-difenol. Es cristalina, de color amarillo intenso. Esta coloración se debe a los muchos enlaces dobles que tiene. Es cuerpo muy reactivo. Se reduce por el hidrógeno a hidroquinona (*p*-difenol).

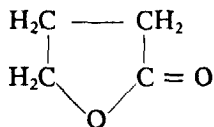


Las materias colorantes de muchos insectos están constituidas principalmente por quinonas. La vitamina K (antihemorrágica) tiene también en su constitución una quinona.

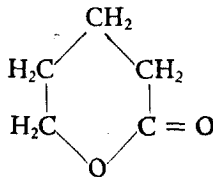
Hay sustancias heterocíclicas que tienen en su constitución el grupo $C = O$ y se llaman *lactonas*. Entre las más importantes están las siguientes:



β propil-lactona



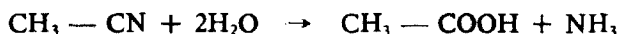
γ butil-lactona



δ lactona

ACIDOS ORGANICOS

Ya vimos al estudiar los alcoholes y los aldehídos que por oxidación de éstos se tienen los ácidos. Se obtienen también por hidratación de los nitrilos, que se consigue hirviéndoles con ácidos minerales

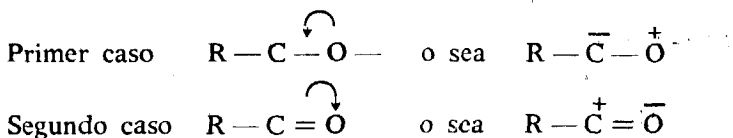


En realidad, lo que se obtiene es la sal amónica, ya que el ácido y el amoníaco forman esta sal, pero de ella es fácil separar el ácido por la acción de un ácido mineral. Se obtienen también por saponificación de ésteres, amidas y nitrilos.

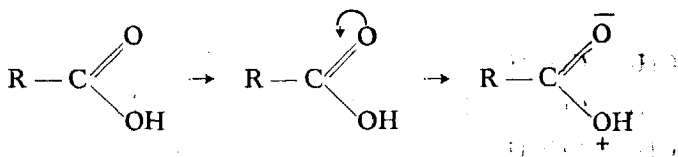
En estado libre se encuentran en la naturaleza en forma de sales o en alguno de sus derivados (amidas, ésteres). Las grasas y los albuminoides son derivados de los ácidos y por ello se encuentran en abundancia en el reino vegetal y en el animal.

Propiedades físicas.—Los primeros términos de la serie son líquidos, de olor aromático y solubles en el agua en todas proporciones. A partir del octavo ya son sólidos y poco solubles en agua. La influencia del grupo carbónilo va desapareciendo y cuando los ácidos tienen ya muchos átomos de carbono se asemejan cada vez más a los hidrocarburos.

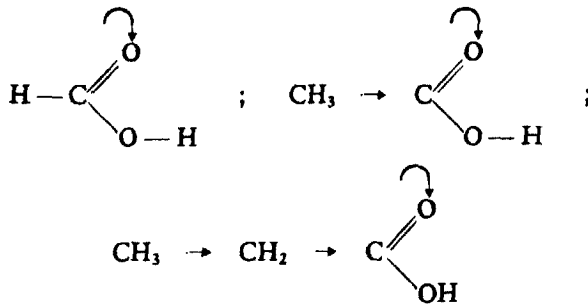
Propiedades químicas.—Son cuerpos resistentes a la acción de los oxidantes que finalmente lo que hacen es destruir la molécula. El oxígeno, en los compuestos orgánicos, tiende a aumentar la covalencia de sus uniones cuando está unido por una sola valencia, y, por tanto, a desplazar sus electrones, por lo que adquirirá polaridad positiva. Por el contrario, cuando está unido por una doble valencia, tiende a disminuir su covalencia, por lo cual atraerá electrones y quedará con una polaridad negativa.



En los ácidos orgánicos se tienen los dos sistemas y la distribución electrónica será:



La carga positiva que adquiere el oxígeno en el grupo OH, llegará a un estado tal que el protón H esté débilmente unido y se separará por la molécula del disolvente. Cuanto mayor sea la fuerza positiva que adquiere el oxígeno mayor será la disociación y, por tanto, la fuerza de acidez del ácido. En la serie de ácidos orgánicos



tenemos que en el primero, el fórmico, la disociación será grande pues la atracción electrónica del grupo C = O no está compensada por el H unido al átomo de carbono. En el segundo caso, parte de esta atracción está compensada por la presión electrónica del grupo H₃C — (obsérvese la flecha en la fórmula) y por ello la disociación será menor. Este efecto está aún más pronunciado en el tercer caso.

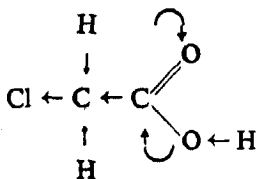
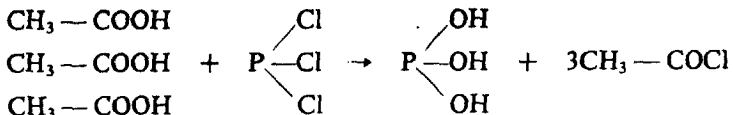


Fig. 5-10. El Cl aumenta el grado de ionizaciones del ácido

Si la cadena hidrocarbonada tiene algún átomo de halógeno, su efecto inductivo aumentará el grado de ionización del ácido (fig. 5-8).

El grupo OH de los ácidos puede ser reemplazado por un halógeno, dando los *halogenuros de radical ácido*. Así, del ácido acético se puede obtener el *cloruro de acetilo* (CH₃ — COCl). Esto se consigue por la acción del tri o del pentacloruro de fósforo sobre el ácido



Estos cloruros de ácidos son inestables. En contacto con agua se hidrolizan y regeneran los ácidos correspondientes (fig. 5-11). Comparados

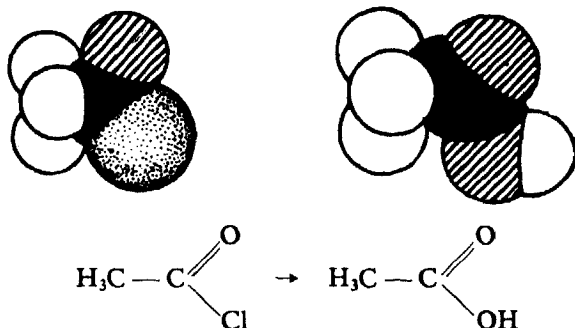
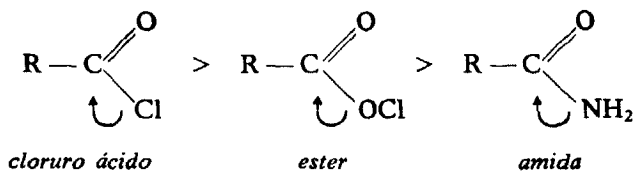
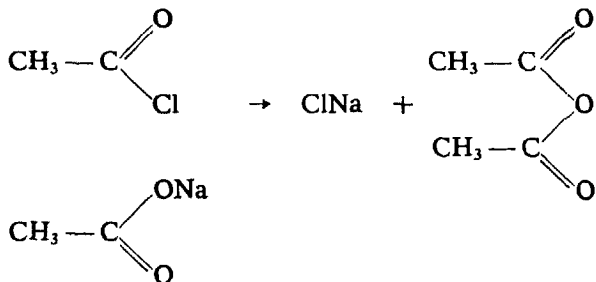


Fig. 5-11. Paso del cloruro de ácido a ácido.

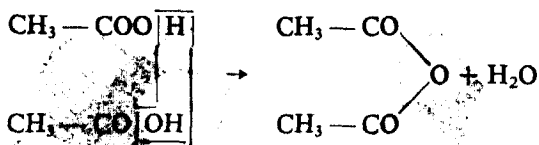
con otros derivados análogos de los ácidos, son los que tienen mayor reactividad. Se ha observado la siguiente graduación de actividad con los compuestos siguientes:



Si un cloruro de ácido se hace reaccionar con una sal del mismo ácido se obtienen los *anhídridos de ácidos orgánicos*



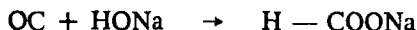
Estos anhídridos resultan de separar una molécula de agua de dos moléculas de ácido.



Esta separación de agua puede hacerse en algunos ácidos por la acción del calor. La reacción anterior es reversible, pues si se hierve el anhídrido con agua se regenera el ácido.

ACIDO FORMICO H — COOH

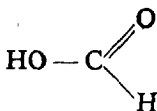
Se encuentra en las hormigas, ortigas y abejas, atribuyéndose el dolor de sus picaduras a este ácido (1). Se prepara sintéticamente por la acción del CO sobre la sosa caústica a unos 200°



El formiato sódico destilándolo con SO_3HNa nos da el ácido

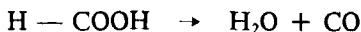


Es un líquido de olor penetrante. Como sucede con todos los primeros términos de las series, tiene propiedades de que carecen los demás, siendo una de ellas su carácter reductor. Colocando su fórmula de la manera adjunta, puede considerarse como un aldehído. Por ello precipita la plata de sus disoluciones amoniacaes y reduce las sales mercurícas a mercuriosas.



Esta fórmula del ácido fórmico nos lo muestra como un aldehído.

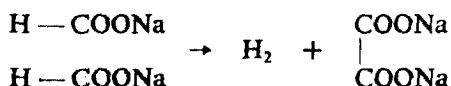
Por deshidratación con el ácido sulfúrico desprende CO



Por esta reacción se puede considerar el CO como el anhídrido del ácido fórmico. Ya vimos que $\text{CO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H} - \text{COONa}$ si se les calienta a suficiente presión y temperatura.

(1) Hoy más bien se cree que esta acción es debida no sólo al ácido, pues neutralizándolo no desaparece; se atribuye más bien a una base orgánica.

Calentando los formiatos pierden hidrógeno y forman oxalatos

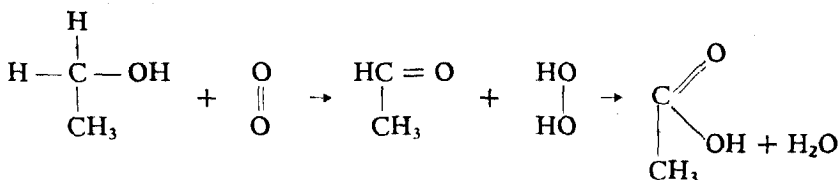


Con los oxidantes da CO_2 y H_2O .

Se emplea el ácido fórmico en tintorería, para obtener ácido oxálico, en la industria del cuero (para desencalar las pieles), como desinfectante de los toneles de cerveza y para coagular los jugos del caucho en sustitución del ácido acético.

ACIDO ACETICO $\text{CH}_3 - \text{COOH}$

Se encuentra en el vinagre, juntamente con otros compuestos del vino. Se conoce desde muy antiguo. El proceso de formación del vinagre es algo complicado: bacterias que llegan al vino del aire, deshidrogenan el alcohol y el acetaldehído que se va formando se oxida poco a poco a ácido por el oxígeno del aire. Las series de reacciones se indican a continuación



El agua oxigenada que se forma en el intermedio de la reacción la descompone el fermento *catalasa*.

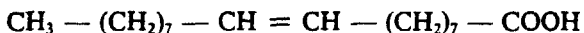
Ya vimos al estudiar el metanol se obtiene también el ácido acético en la disolución seca de la madera.

El ácido acético glacial o cristizable es ácido acético anhidro. Tiene aspecto muy parecido al hielo. Funde a 17° . Es un ácido muy estable frente a los agentes oxidantes. Las sales son solubles en agua empleándose en tintorería y en la preparación de cuerpos por síntesis.

ACIDOS GRASOS

Se llaman así los ácidos *palmitico*, $C_{15}H_{31} - COOH$; *esteárico*, $C_{17}H_{35} - COOH$, y *oleico*, $C_{17}H_{33} - COOH$. Su nombre de grasos proviene de que se encuentran en las grasas, en combinación con la glicerina. Los dos primeros son sólidos, blancos, insolubles en agua, solubles en alcohol, éter, cloroformo, sulfuro de carbono, benzol y otros líquidos que no tengan en su constitución grupos OH. Por la gran cantidad de átomos de carbono que poseen tienen propiedades que recuerdan las de las parafinas (hidrocarburos saturados), diferenciándose de éstas en su fragilidad y falta de transparencia, debida a que estos ácidos en estado sólido, están formados por pequeños cristales. Una mezcla de los ácidos palmítico y esteárico sirve para la fabricación de bujías.

El ácido oleico es un ácido sin saturar. Tiene un doble enlace. Su fórmula es:



Es líquido a la temperatura ordinaria y entra en la constitución de las grasas líquidas, principalmente en el aceite de oliva. Sometido a la hidrogenación se rompe su doble valencia fijándose dos átomos de hidrógeno en cada molécula, transformándose en ácido esteárico. También adiciona los halógenos.

Estudios muy recientes han conseguido obtener ácidos grasos por oxidación de parafinas.

ESTRUCTURA DE LOS ACIDOS GRASOS Y DE SUS SALES

Ya vimos en la lección 4.^a que las cadenas de átomos de carbono tienen forma de zig-zag y que el grupo carboxílico tiene afinidad con el agua (*hidrófilo*). Cuando estos ácidos se ponen en contacto con ella, el grupo carboxílico entrará en el agua, mientras que el extremo de la

molécula tenderá a quedar fuera de ella y, por tanto, tomará una configuración representada por la figura 5-12.

Por eso, soplando con un tubo una disolución acuosa de jabón (sal sódica de un ácido graso) las moléculas de jabón se disponen unas al lado de otras (fig. 5-13), con sus grupos salinos — COONa hacia dentro en contacto con el agua y sus grupos — CH₂ hacia fuera, puesto que como hemos dicho antes los grupos — COONa tienen afinidad por el agua (*hidrófilos*) al contrario de los grupos hidrocarbonados CH₃ — CH₂ — ... que

no presentan ninguna y que, por tanto, tienden a alejarse de ella. Por la misma causa, aproximando a una pompa de jabón otra, se verá que no muestran tendencia alguna a unirse (fig. 5-14), ya que las dos presentan por sus caras externas los grupos — CH₂ que no tienen afinidad mutua ninguna.

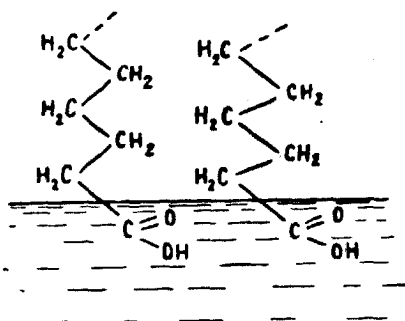


Fig. 5-12. En los ácidos grasos el extremo de la molécula que tiene el grupo ácido se mezcla con el agua mientras que el otro extremo tiende a separarse de ella.



Fig. 5-13. Las moléculas en una pompa de jabón, se disponen unas al lado de otras con los grupos activos COONa (que sienten atracción por el agua) para adentro, y los inactivos CH₂ para afuera.

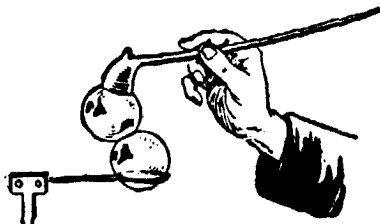


Fig. 5-14. Dos pompas de jabón no muestran tendencia a unirse.

Extendiendo el ácido graso en una superficie, las moléculas del ácido se disponen también en capas, como sucedía con el jabón, con la diferen-

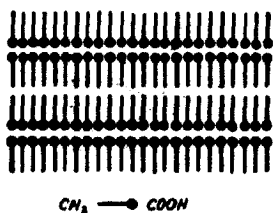


Fig. 5-15. Las moléculas del ácido graso se colocan ordenadas en capas dobles; cada una de éstas formada por dos láminas con los grupos activos $COOH$, en contacto. Las propiedades lubricantes de estos cuerpos se explican porque unas capas resbalan fácilmente sobre las otras (Bragg).

cia de que las capas aquí son dobles (figura 5-15), pues los grupos activos — $COOH$ se atraen colocados unos frente a otros. El grueso de las capas es proporcional al número de átomos de carbono que tenga el ácido empleado y alcanza un valor máximo aproximado a la diezmillonésima de milímetro.

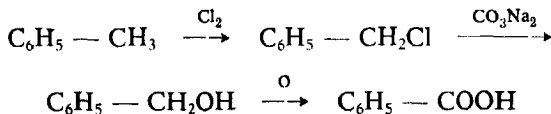
La disposición en capas que hemos descrito antes, la adoptan también las grasas y los hidrocarburos, además de los jabones y los ácidos grasos. Es sabido que todas estas sustancias tienen de común el ser lubricantes y que por ello se usan para las máquinas,

automóviles, etc. Esta acción depende de la disposición que adoptan sus moléculas en capas superpuestas, porque las moléculas de cada capa resbalan fácilmente sobre las otras, como le ocurre al grafito.

Bujías.—Se hacen con el producto llamado estearina, que es una mezcla de los ácidos palmítico y esteárico. Las velas preparadas con estearina son quebradizas y para evitarlo se mezcla ésta con parafina. La mezcla fundida se echa en moldes que contienen la mecha, que es un trenzado de algodón impregnado en ácido bórico. Este último cuerpo al fundir disuelve las cenizas resultantes de la combustión.

ACIDOS AROMATICOS

Como tipo de esta clase tenemos el *ácido benzoico*, $C_6H_5 - COOH$. Se encuentra en muchas plantas formando resinas y bálsamos; el de benjuí contiene 20 por 100 de ácido benzoico libre y 40 por 100 esterificado por alcoholes. Se encuentra también en los bálsamos de Perú y Tolú. Se prepara por la oxidación de los homólogos del benceno. Es conveniente clorar el hidrocarburo y luego oxidar el compuesto resultante



Es un sólido blanco, cristalino, sublimable por el calor y soluble en agua. Se usa generalmente en forma de sal sódica para impedir fermentaciones. Se emplea también para introducir el grupo *benzoilo* en combinaciones hidroxiladas.

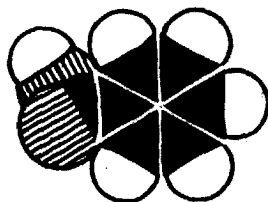
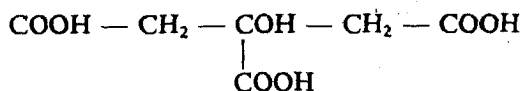


Fig. 5-16. *Acido benzoico*

ACIDOS POLIBASICOS

Muchos de los ácidos que contienen las plantas y las células animales, contienen dos grupos carboxílicos. Entre ellos tenemos el *oxálico* (COOH — COOH) que lo contienen las acederas, el ruibarbo y las espinacas; el *tartárico* (ya estudiado en la lección 3.^a); el *cítrico*,



que lo contiene el limón, y el *málico* (COOH — CH₂ — CHO — COOH) que lo contienen los frutos verdes.

ACIDO OXALICO

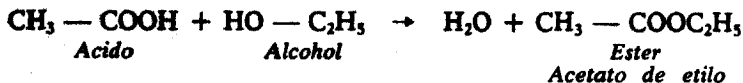
Se obtuvo industrialmente calentando la celulosa (serrín de madera) con disolución de NaOH. Hoy se obtiene calentando el formiato sódico



Es un sólido blanco, cristalino, soluble en agua. Es muy ácido, siendo su acidez comparable con la de los ácidos inorgánicos. Es muy venenoso. Por el calor se descompone en CO₂, H₂O y CO. Su sal cálcica es insoluble y por ello se emplea en análisis para determinar cuantitativamente el Ca. Los agentes oxidantes (en determinadas condiciones) le transforman en CO₂ y H₂O y a esta reacción se debe su carácter reductor; por esta propiedad decolora a las disoluciones de MnO₄K. Se emplea como reactivo.

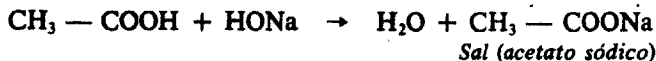
ESTERES

Acción de un ácido sobre un alcohol.—Al reaccionar un alcohol sobre un ácido se separa agua y se forma un cuerpo que se llama *éster*.



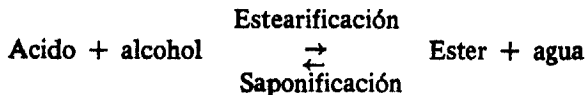
Los estudios más recientes (1) han llegado a la conclusión de que la separación del agua se realiza entre el *oxhidrilo de ácido* y el *hidrógeno del grupo OH del alcohol*.

Durante muchos años se consideró esta reacción análoga a la que se verifica entre un ácido y una base. Por ejemplo:



y por ello se dio a los ésteres el nombres de *éteres sales* y su nomenclatura se hizo como si fueran sales que en lugar del metal tenían radicales alquísicos; por ejemplo: $\text{CH}_3 - \text{COOCH}_3$ se llamó *acetato de metilo*. Sin embargo, pronto se vio era una reacción distinta, pues mientras la acción de un ácido y una base es instantánea, la de un ácido sobre el alcohol es lenta, influyendo mucho la temperatura en la velocidad de la misma. Además los ésteres no son ionizables.

La reacción de un ácido y un alcohol es limitada, pues el agua formada actúa sobre el éster para verificar la reacción en sentido contrario al de su formación. Cuando la reacción se verifica de izquierda a derecha se llama *esterificación*, y cuando lo hace en sentido inverso, *saponificación*.



Para evitar la saponificación del éster se agrega un deshidratante (cloruro de cinc o cálcico) y entonces la esterificación puede hacerse total.

Propiedades.—Son, en general, líquidos, muchos de ellos de olor aromático (2). El olor de muchas flores y frutas se debe a la presencia de és-

(1) Saponificando un éster con agua formada con el isótopo del oxígeno pesado (O^{17}) resulta que el alcohol obtenido no tiene isótopo O^{17} , lo que indica que la reacción transcurre según se ha explicado antes.

(2) Aun los ésteres de los ácidos grasos que tienen olor desagradable tienen olor a frutas (plátanos, manzanas).

teres. La propiedad más importante es la *saponificación*. Si ésta se hace con agua, la reacción es limitada, según hemos dicho antes; pero si se verifica la saponificación con bases alcalinas el desdoblamiento puede llegar a ser total



Los fenoles que introducimos en el organismo con los alimentos, son expulsados por el riñón como sales alcalinas de los ésteres sulfúricos, cuerpos menos tóxicos que los fenoles.

Aplicaciones.—Los ésteres ácidos de los polisacáridos inhiben la coagulación de la sangre (a este tipo pertenece la heparina).

En las plantas tienen interés fisiológico los ésteres fosfóricos de la glicerina y de los azúcares. Veremos el efecto que producen en la cédula el capítulo "Contracción muscular".

El nitrito de etilo, $\text{NO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, y el de iso-amilo, $\text{NO}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, son muy volátiles y actúan como vasodilatadores, por lo que encuentran aplicación en terapéutica.

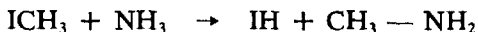
El explosivo nitroglicerina tiene grandes aplicaciones. Su nombre no es correcto, pues debería llamarse trinitrato de glicerina.

ETERES DE ACIDOS ORGANICOS

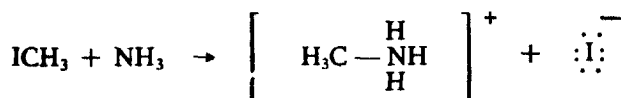
El acetato de etilo, $\text{CH}_3 - \text{COOC}_2\text{H}_5$ (éster acético) se emplea mucho en la industria como disolvente. Se obtiene por la acción del ácido acético sobre el alcohol en presencia de sulfúrico, que actúa como deshidratante. El acetato de amilo $\text{CH}_3 - \text{COOC}_5\text{H}_{11}$ se utiliza como disolvente de lacas. La cera de abejas es una mezcla de ésteres del ácido palmítico y superiores (de 30 y más átomos de carbono).

AMINAS

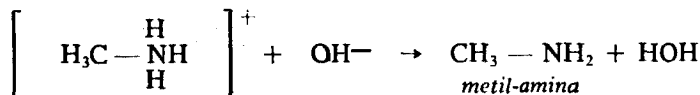
Métodos de obtención.—1.º Método de Hoffman.—Calentando en tubo cerrado los derivados halogenados de los hidrocarburos con amoníaco



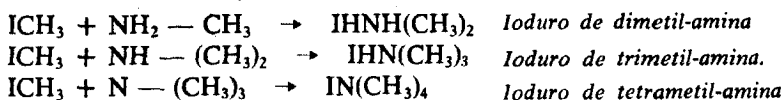
Se explica esta reacción de la siguiente manera:



y en presencia de OH^- (hidróxidos alcalinos) el ión $\text{CH}_3 - \text{NH}_3^+$ se descompone



Se ha obtenido así una amina primaria, pero ésta, con nuevo derivado iodado, da una amina secundaria y ésta, a su vez, con otra molécula de ioduro de alquilo da una terciaria, la cual por el mismo proceso puede llegar a formar amina cuaternaria.



De las sales amónicas obtenidas tratándolas con hidróxidos alcalinos se pueden poner en libertad las bases. De las disoluciones alcalinas obtenidas, se separan por destilación las aminas volátiles quedando como residuo sólo las bases cuaternarias. Del destilado se separa por destilación fraccionada las distintas aminas.

2.º *Por reducción de los derivados nitrados.*—Se emplea este método para las aminas aromáticas

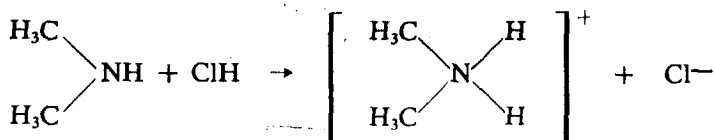


Esta reducción se lleva a cabo principalmente con hierro en exceso y ácido clorhídrico.

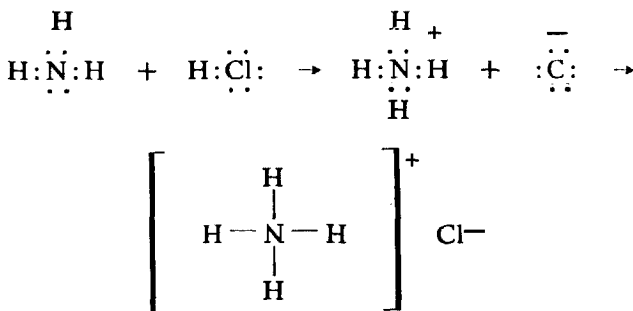
Propiedades.—Los primeros términos de la serie son gaseosos, luego ya son líquidos y aún sólidos. Los primeros términos son muy solubles en agua dejando de serlo cuando tienen muchos átomos de carbono. Estos primeros términos tienen olor a pescado.

Los primeros términos son cuerpos básicos, aún más que el amoníaco. Los grupos alcoholos son dadores de electrones y aún cuando este efecto es pequeño es la causa del aumento de alcalinidad que experimenta el amoníaco cuando se sustituye algún átomo de hidrógeno por un radical.

Adicionan los ácidos para formar sales en las que el N aparece como pentavalente.

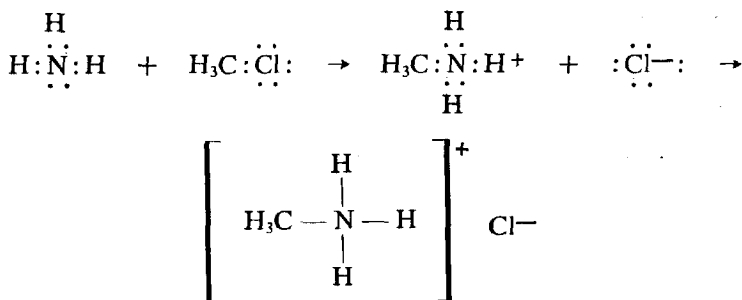


La formación electrónica de estos cuerpos se verifica de la siguiente manera:

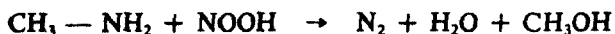


Como vemos, el par de electrones solitarios del amoníaco atrae al H del ácido clorhídrico y forma la base NH_4 . Al perder el ClH su hidrógeno el Cl se encuentra con una carga negativa y forma el Cl^- .

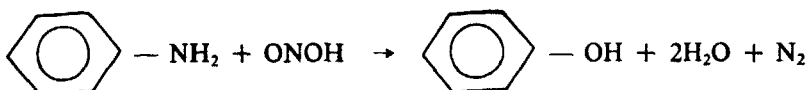
Una reacción análoga se produce entre el ClCH_3 y el NH_3



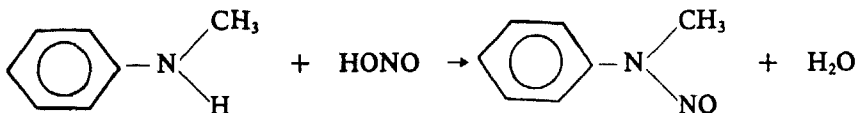
A diferencia del amoníaco, son combustibles. La acción del ácido nítrico sobre las aminas tiene importancia. En primer lugar se forman las sales pero luego éstas se descomponen



Esta reacción es de excepcional importancia en las aminas aromáticas, pues por ella se pueden obtener fenoles



Las aminas secundarias forman las nitroso-aminas

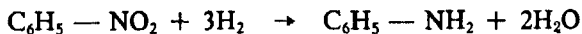


Las aminas terciarias no son atacadas por el NO_2H .

La di y las trimetil aminas se encuentran en algunas plantas. Esta última se encuentra en el metabolismo del ser humano. En el de algunos animales se encuentra la *adrenalina* que es una amina compleja. Las aminas terciarias también se encuentran en muchas plantas y por su carácter básico se llaman *alcaloides*.

ANILINA $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$ (fenil-amina)

Es la más importante de las aminas aromáticas. Se obtuvo primeramente del índigo (1). Se fabrica reduciendo el nitrobenzeno con Fe y ClH



(1) Por haberse obtenido del índigo, añil en español, es por lo que se denominó *anilina*.

En realidad, se obtendrá el clorhidrato pero de él se libera la anilina tratándola con cal y luego arrastrándola con vapor de agua.

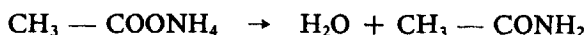
Es líquido incoloro, de olor fuerte, pardea al aire, muy venenosa. El persistente contacto con este cuerpo parece ser que produce *cáncer*.

Introduciendo en su molécula el grupo acetilo — CO — CH₃ se obtiene la *antifebrina* o acetanilida, C₆H₅ — NH — CO — CH₃, que no es tóxica y se emplea para combatir la fiebre.

Con mezcla crómica se colorea la anilina primero de rojo, luego de azul verdoso y finalmente de negro.

AMIDAS

Preparación.—1.ª Deshidratando por la acción del calor las sales amónicas de ácidos orgánicos



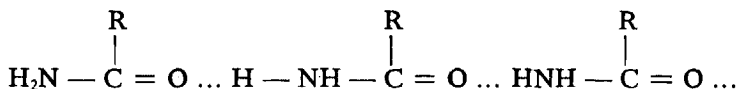
2.º Por la acción del amoníaco sobre los cloruros de radicales ácidos o sobre los anhídridos.

En los cloruros de ácidos R — COCl el átomo de O debilita la unión de los otros grupos, pues hemos visto ya varias veces que ejerce una atrac-

ción electrónica $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \\ \text{Cl} \end{array}$ y por ello estas sustancias tienen el átomo

de Cl débilmente unido al C, siendo ésta la causa de que estos cuerpos reaccionen con facilidad con el amoníaco.

Propiedades.—Excepto la formamida que es líquida, las demás son sólidas, cristalizables, solubles en agua. Los primeros términos tienen punto de fusión y punto de ebullición superiores a los que corresponden a su P_m. Esto se debe a los puentes de hidrógeno que se forman entre las moléculas. Por ejemplo:



Son cuerpos neutros, pues el carácter ácido del radical queda neutralizado por el básico del grupo NH_2 . No obstante, tienen un doble carácter, pues participan en él los dos grupos que las forman, teniendo las propiedades de ambos. Así se reúnen a los ácidos dando sales

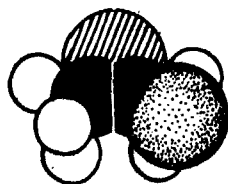
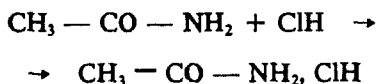
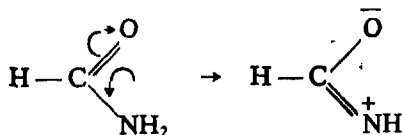


Fig. 5-17. Estructura de la acetamida.

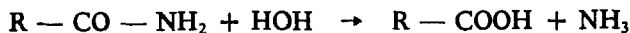
y en cambio parte del hidrógeno del grupo NH_2 puede ser sustituido por el Na como si tuviese carácter ácido. Así se obtiene, por ejemplo, $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NHNa}$ (sodio acetamida). El grupo NH_2 en estos cuerpos no está tan fuertemente unido al C como en las aminas, por lo que una ebullición con ácidos o bases diluidas (hidrólisis) provoca una separación introduciéndose un O, dando lugar a una sal amónica



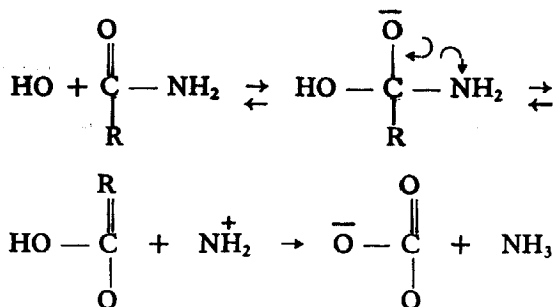
El nitrógeno de las amidas no tiene, pues, un carácter básico tan grande como lo tiene en las aminas. La razón es la siguiente:



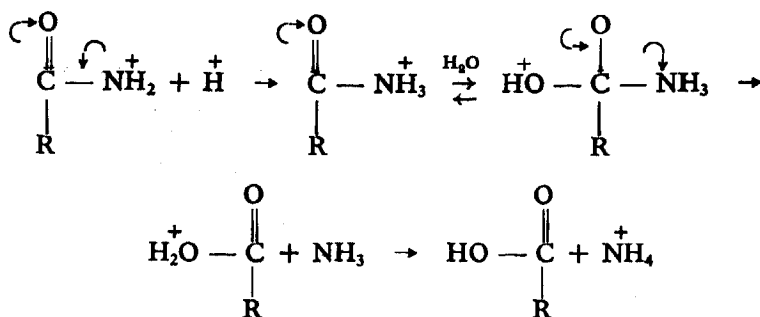
El agua las hidroliza



El mecanismo de esta hidrólisis es distinto según sea la hidrólisis ácida o alcalina. En la alcalina se verifica:

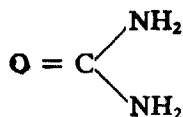


y en la ácida

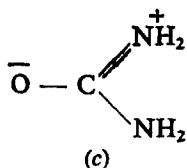
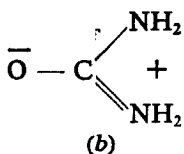
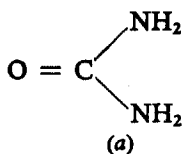


UREA

Es la ~~diamida~~ del ácido carbónico. Su fórmula será, pues:

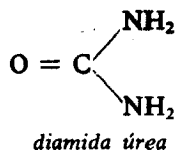
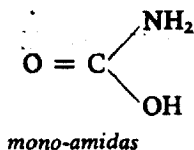


Sin embargo, se considera hoy tiene una estructura resonante de las tres siguientes



El estudio de sus cristales por rayos X, parece inclinarse el que sea sólo una estructura resonante entre las (b) y (c).

El ácido carbónico puede dar dos amidas



La primera no existe, pues se descompone en CO_2 y NH_3 , pero se conoce su sal amónica $\text{O} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{ONH}_4 \end{array}$ que se encuentra en el carbonato amónico.

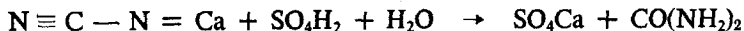
La urea se encuentra en la orina como producto de descomposición de las proteínas. El hombre elimina diariamente unos 30 grs.; en los casos de uremia esta cantidad aumenta de un modo considerable.

Se obtiene tratando la orina concentrada con ácido nítrico que la precipita en forma de nitrato de urea, poco soluble. Tratando este cuerpo con CO_3Ba se pone la urea en libertad. Se extrae el residuo obtenido, con alcohol y por concentración de éste cristaliza la urea.

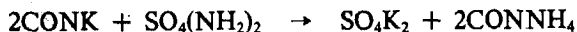
Industrialmente se obtiene calentando NH_3 y CO_2 a 150° a grandes presiones (unas 60 atmósferas).



o tratando la cianamida con sulfúrico

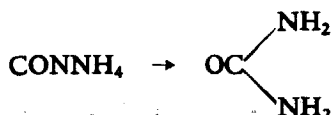


Síntesis.—Históricamente tiene mucho interés. La realizó Wöhler en 1826. Se propuso obtener cianato amónico, para lo cual calentó cianato potásico con sulfato amónico creyendo se verificaría la reacción

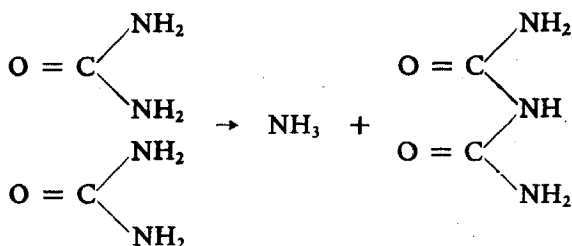


Al extraer con alcohol el producto resultante, con el fin de separar el SO_4K_2 , insoluble, su sorpresa fue grande al no poder caracterizar el resi-

duo de la evaporación como cianato amónico y después de varios ensayos encontró se había formado urea .

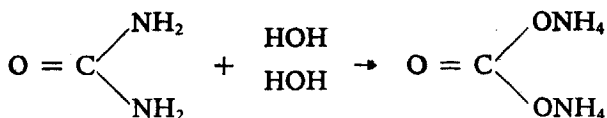


Propiedades.—Es sólida, cristalina, incolora, soluble en el agua y en el alcohol e insoluble en éter. Tiene carácter básico. Calentada por encima de su punto de fusión desprende una molécula de NH_3 por cada dos de urea, dando lugar a un cuerpo llamado *biuret*

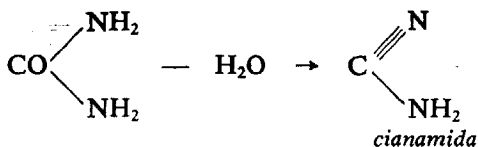


El *biuret* con unas gotas de una disolución diluida de SO_4Cu y otras de NaOH da una coloración púrpura debida a la formación de un ión complejo de cobre y biuret (*reacción biuret*).

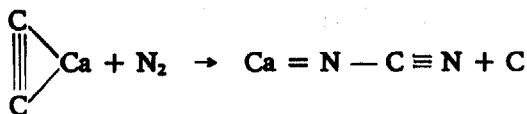
Con los ácidos da sales. Por la acción de ciertos fermentos, se hidrata a la temperatura ordinaria dando $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$



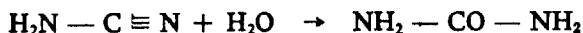
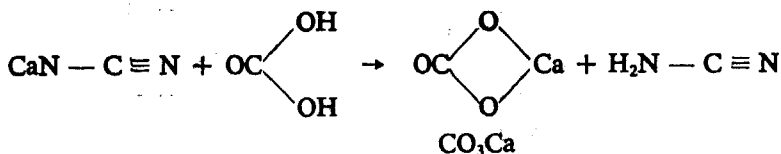
A esta reacción se debe el olor a amoníaco de los urinarios y letrinas. Por eliminación de agua forma cianamida



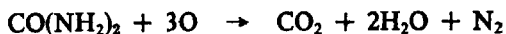
Su compuesto cálcico $\text{N} \equiv \text{C} - \text{N} \text{Ca}$ (cianamida cálcica) se fabrica en escala industrial por su empleo como abono. En la industria se obtiene este cuerpo por la acción del N sobre el C_2Ca (carburo cálcico)



Esta cianamida cálcica se emplea como abono y en la tierra por la acción del ácido carbónico da la cianamida que por la acción del agua da urea

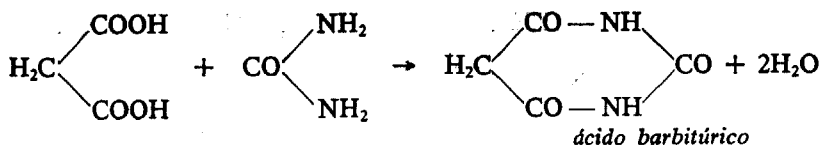


Los agentes oxidantes la descomponen desprendiendo N

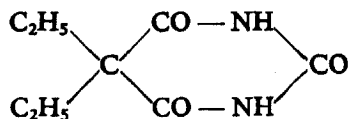


En esta reacción se basa un proceso industrial de determinación cuantitativa de la cantidad de urea que tiene la orina. Un volumen determinado de ésta, se trata con una disolución de hipoclorito sódico (oxidante) en disolución alcalina y se mide el N desprendido. De la cantidad recogida de éste se puede calcular la cantidad de urea que tiene la orina analizada.

La acción de los ácidos dicarboxílicos sobre la urea tiene importancia por dar el ácido *barbitúrico*



Este ácido se emplea en medicina como hipnótico. El derivado dietílico de este ácido es el *veronal*



El ácido *carbámico* es la monoamida del ácido carbónico $\text{O} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$

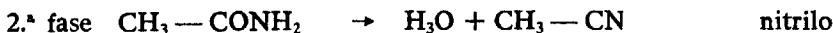
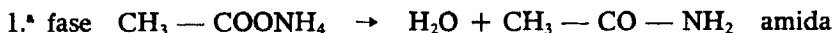
El éster etílico del ácido carbámico $\text{O} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ es el cuerpo llamado *uretano* que tiene propiedades calmantes.

NITRILOS

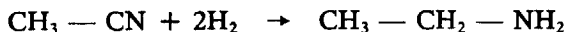
Preparación.—1.º Por la acción, en caliente, del cianuro potásico sobre los derivados halogenados de los hidrocarburos



2.º Deshidratación de las sales amónicas con deshidratantes muy enérgicos; por ejemplo, el P_2O_5 . La reacción se verifica en dos fases



Propiedades.—Son líquidos de olor desagradable, solubles en agua los primeros términos. Por hidrogenación dan aminas



Por hidratación dan aminas o sales amónicas en un proceso inverso al de su preparación. Esta hidrólisis se llama *saponificación* y se consigue hirviendo con ácidos minerales diluidos.

Tienen carácter ácido, aunque muy débil. El grupo CN funciona en ellos como un radical ácido monovalente.

ACIDO CIANHIDRICO. METANO NITRILO ACIDO PRUSICO CNH (1)

Es el nitrilo más sencillo. Es un ácido débil. Se encuentra en el glucósido amigdalina que tienen las semillas amargas de algunos frutos, principalmente las almendras amargas. Estas, por la acción de un fermento llamado *emulsina*, desprenden ácido cianhídrico.

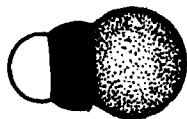


Fig. 5-18. Estructura del ácido cianhídrico.

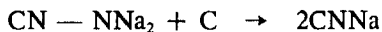
Es un líquido incoloro de olor a almendras amargas, muy volátil (p. e.: 26°), miscible con el agua. Es extraordinariamente venenoso, pues basta la acción de algunos centigramos para producir la muerte rápidamente. Se emplea por ello como insecticida. Como antídoto, se emplea el agua oxigenada o inyecciones de hiposulfito. Es bastante estable cuando está puro y anhidro, pero con indicios de humedad o en disolución acuosa se descompone lentamente, separando sustancias amorfas de color pardo. Por hidratación da formiato amónico.

CIANUROS

El cianuro sódico lo prepara la industria por la acción del NH_3 sobre el Na en presencia de carbón vegetal a unos 500-600°. Se forma primero el amiduro sódico NH_2Na que luego con el carbón da cianamida $\text{CN} - \text{NNa}$



la cual con más C da cianuro sódico



(1) El nombre de cianhídrico viene de eranos=azul y el de prúsico de que el color "azul de Prusia", conocido desde muy antiguo, es un compuesto de CNH.

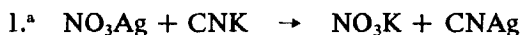
El cianuro potásico se obtiene calentando el ferrocianuro potásico



Se emplean grandes cantidades de cianuros en la metalurgia de la plata y del oro, así como en galvanoplastia.

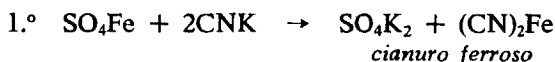
CIANUROS COMPLEJOS. FERROCIANURO POTÁSICO

Si una sal de plata se trata con CNK se forma, al principio, un precipitado de CNAg que se disuelve en más CNK formando una sal compleja



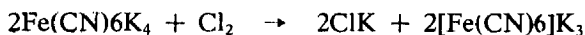
Esta sal no es una sal doble, pues en su disolución no se encuentran iones Ag. Su disociación se verifica formándose iones $\text{Ag}(\text{CN})^-$ (argento cianuro) y K^+ . La Ag se halla, pues, formando parte de un *ión complejo*.

No sólo las sales de plata son las que con los cianuros dan iones complejos. Puede decirse, de un modo general, las dan las de todos los metales pesados. Entre estos cianuros complejos tienen especial interés los que se forman con las sales ferrosas

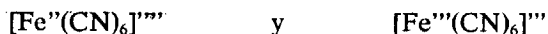


El ferrocianuro cúprico se emplea para membranas semipermeables.

Si se hace pasar cloro por una disolución de ferrocianuro potásico (prusiato potásico), de color amarillo, se transforma éste en otro cuerpo llamado ferricianuro potásico (de color rojo), *prusiato rojo*



El hierro en estas sales ha formado dos iones de gran interés



En el ferrocianuro potásico el Fe funciona como divalente (ferroso) y en el ferricianuro como trivalente (férrico). Por ello se puede pasar del primero al segundo por oxidación.

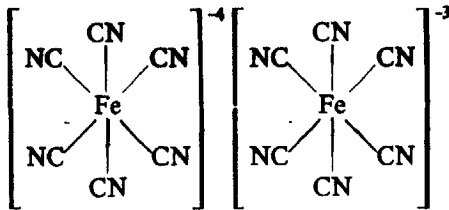


Fig. 5-19. Iones complejos de Fe^{++} , Fe^{+++} y CN^- .

Al grupo CN se le asigna un estado de oxidación -1 y al estar unido al átomo de Fe (ferroso) de estado de oxidación $+2$ quedarán al exterior del complejo $Fe(CN)_6$ cuatro valencias. Cuando el Fe funciona con estado de oxidación 3 (férrico) al complejo $Fe(CN)_6$ no le quedará al exterior más que tres valencias.

Guías y Cuadernos Didácticos de Ciencias Naturales

	Ptas.
1. <i>Metodología de las Ciencias Naturales</i> , por Carlos Vidal Box	250,—
2. <i>Flora básica</i> , por Emilio Guinea	350,—
3. <i>Claves botánicas</i> , por Emilio Guinea	350,—
4. <i>Ciencias Naturales</i> . (Agotado.)	
5. <i>Ciencias Naturales</i> (Prácticas de Anatomía y Geología. Temas para el ejercicio práctico de Exámenes de Grado)	5,—
6. <i>Ciencias Naturales</i> (Prácticas de Bioquímica, Ecología animal y vegetal, Micrografía y Microscopía, Botánica y Zoología)	5,—
7. <i>Una lección de Geología en el campo</i> , por C. Vidal Box ...	5,—
8. <i>Estudio del medio biológico natural</i> . Modernas orientaciones en la Metodología de las Ciencias Naturales, por C. Vidal Box	7,—
9. <i>Los micromodelos biológicos</i> , por C. Vidal Box. (En prensa.)	

PUBLICACIONES DE LA REVISTA "ENSEÑANZA MEDIA"

Atocha, 81 2 °

MADRID (12)