



ESQUEMA REACCIONES DEL BENCENO

Profesor: **Manuel Martínez**

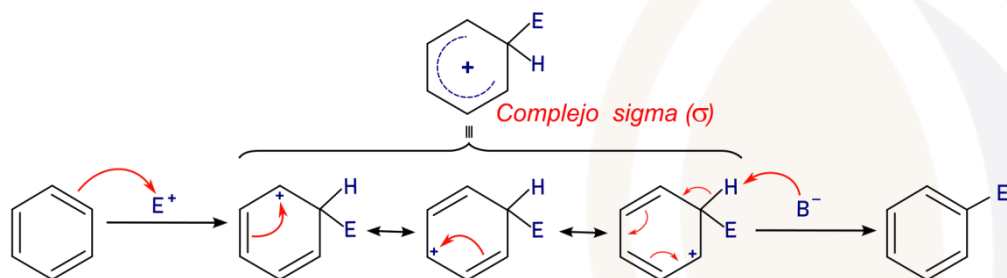
**Sustitución Electrófila
Aromática (SEAr)**

**Sustitución Nucleófila
Aromática (SNAr)**

**Activación de la
posición bencílica**

**Reacciones
especiales**

Mecanismo general

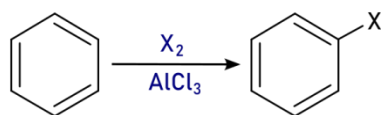


El anillo bencénico, rico en densidad electrónica, ataca al electrófilo deficiente en electrones (en general cargado positivamente). Un par de electrones π del anillo forma ahora un enlace sigma uniéndose el carbono al electrófilo. La carga positiva inicial del electrófilo queda ahora deslocalizada en el anillo. Este intermediario de la reacción se denomina complejo σ .

El ataque al electrófilo es el paso lento de la reacción.

Posteriormente una base (generalmente el contraión del electrófilo) sustrae el hidrógeno del carbono que soporta al electrófilo, y el par de electrones vuelve al anillo, restaurándose la aromaticidad. De este modo se obtiene el anillo sustituido.

Halogenación



El ácido de Lewis AlCl_3 actúa como catalizador formando con X_2 el par iónico $\text{X}^+[\text{XAlCl}_3]^-$ donde el enlace $\text{X}-\text{X}$ queda polarizado. La especie X^+ (que no tiene existencia formal como ion individual sino como especie deficiente en densidad electrónica) es el electrófilo.

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. Con flúor la reacción es excesivamente violenta; la fluoración del benceno se lleva a cabo indirectamente. La yodación del benceno no procede en estas condiciones.



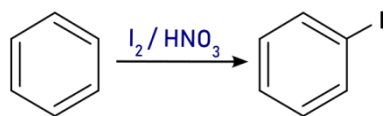
Sustitución Electrófila Aromática (SEAr)

Sustitución Nucleófila Aromática (SNAr)

Activación de la posición bencílica

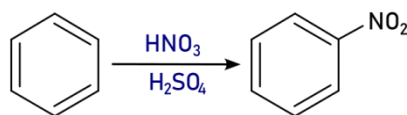
Reacciones especiales

Halogenación (yodo)



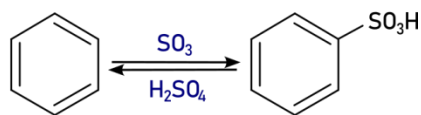
La yodación del benceno se consigue con una mezcla I_2 / HNO_3 ; también puede llevarse a cabo con $AgNO_3$. Otro catalizador empleado es $CuCl_2$. En todos los casos se busca formar el electrófilo, que en este caso es el ion yodonio, I^+ .

Nitración



La nitración del benceno se logra con la llamada mezcla nitrante. El ácido sulfúrico actúa como catalizador promoviendo la formación del electrófilo. Al ser más fuerte como ácido Bronsted que el ácido nítrico, obliga a éste a comportarse como base y le cede un protón, formándose $H_2NO_3^+$ que por pérdida de agua genera el electrófilo, NO_2^+ , ion nitronio.

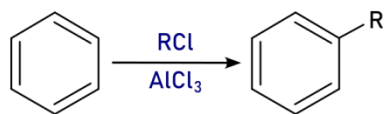
Sulfonación



La especie electrófila es el SO_3 , que está presente en el ácido sulfúrico fumante. La concentración típica de SO_3 en el ácido sulfúrico fumante es 8%.

Una característica relevante de la sulfonación es que se trata de un proceso reversible.

Alquilación de Friedel-Crafts



El ácido de Lewis $AlCl_3$ interactúa con el haluro orgánico polarizando el enlace C-X. Se forma el par iónico $R^+[XAlCl_3^-]$ y el grupo R^+ parcialmente positivo actúa como electrófilo.

El anillo ataca al electrófilo formado.

La alquilación de Friedel-Crafts permite introducir cadenas hidrocarbonadas en el anillo. Sin embargo, tiene como limitación principal la polialquilación y los posibles rearrreglos y transposiciones del carbocatión.



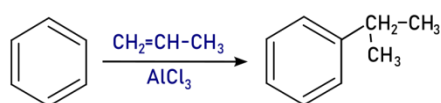
Sustitución Electrónica Aromática (SEAr)

Sustitución Nucleofílica Aromática (S_NAr)

Activación de la posición bencílica

Reacciones especiales

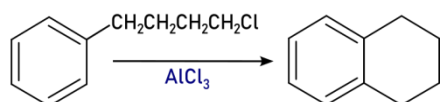
Alquilación por alqueno



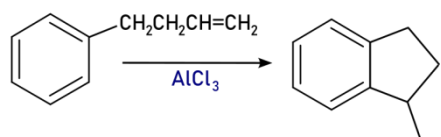
También puede introducirse un grupo alquilo en el anillo a través de un alqueno, siempre que haya un medio catalizador ácido (Friedel-Crafts).

En este caso se formará el carbocatión más estable, y el anillo aromático atacará a este carbocatión.

Alquilación intramolecular por halógeno o por alqueno

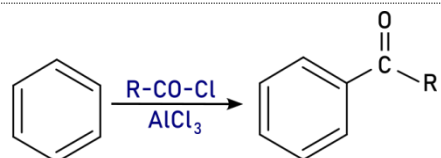


La alquilación puede tener lugar en forma intramolecular si una cadena hidrocarbonada unida al anillo bencénico posee un halógeno. De igual modo se precisa del catalizador de Lewis, generalmente tricloruro de aluminio. Este proceso se ve favorecido si se forma un ciclo de cinco o seis átomos.



La alquilación intramolecular también puede presentarse si la cadena contiene un doble enlace, para lo cual es conveniente disponer de un medio ácido. Se favorece siempre el carbocatión más estable.

Acilación de Friedel-Crafts



La acilación de Friedel-Crafts permite la introducción de un grupo acilo al anillo bencénico, obteniéndose así una cetona. Debido a que este grupo es un desactivante, las reacciones de acilación son más suaves, eficientes y limpias que las respectivas alquilaciones de Friedel-Crafts; en la acilación no se presentan problemas de transposiciones o reacciones competitivas de poliacilación.



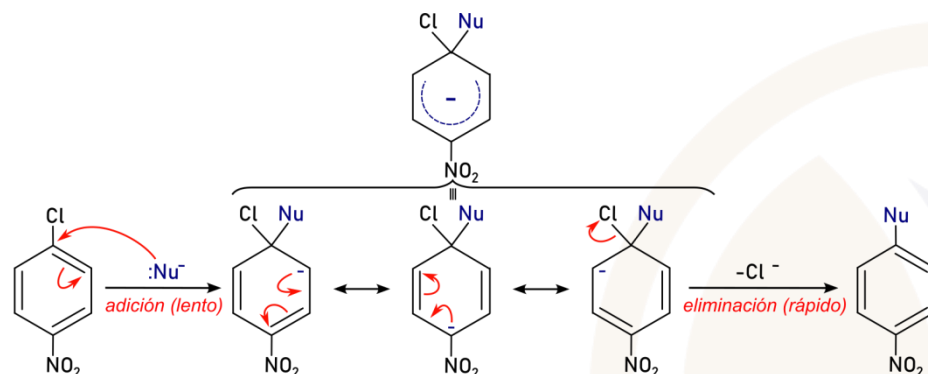
**Sustitución Electrófila
Aromática (SEAr)**

**Sustitución Nucleófila
Aromática (SNAr)**

**Activación de la
posición bencílica**

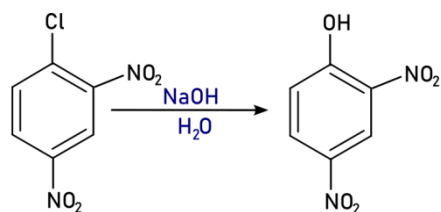
**Reacciones
especiales**

Mecanismo general: Adición - Eliminación



Si el anillo posee grupos fuertemente desactivantes, puede tener lugar sustituciones nucleófilas en el anillo, en las posiciones orto y para a los grupos desactivantes. En las sustituciones nucleófilas debe haber un buen grupo saliente y un nucleófilo poderoso. Los grupos desactivantes son atractores de electrones, que estabilizan el anión y suprimen parcialmente la carga del anillo, permitiendo el ataque del nucleófilo. Los grupos $-\text{CN}$ y $-\text{NO}_2$ son los más comunes. Para ser efectivo su poder desactivante, deben encontrarse en posición orto o para respecto al grupo saliente.

Adición - Eliminación



En la modalidad adición-eliminación, la presencia de un excelente grupo atractor como es el nitro, en posiciones orto- y para- permite retirar densidad electrónica del anillo, lo que favorece el acercamiento de un poderoso nucleófilo como es el ion hidroxilo. En un primer paso se adiciona el OH^- , seguido de la eliminación del cloro.

Esta reacción tiene lugar sólo si el anillo se encuentra desactivado, el nucleófilo es poderoso y existe un buen grupo saliente.



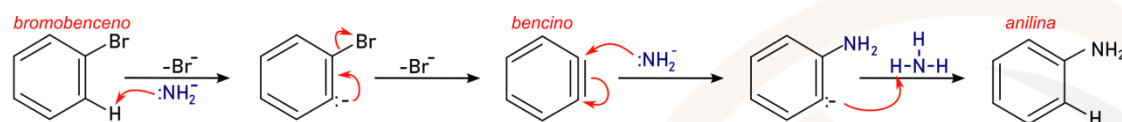
**Sustitución Electrófila
Aromática (SEAr)**

**Sustitución Nucleófila
Aromática (SNAr)**

**Activación de la
posición bencílica**

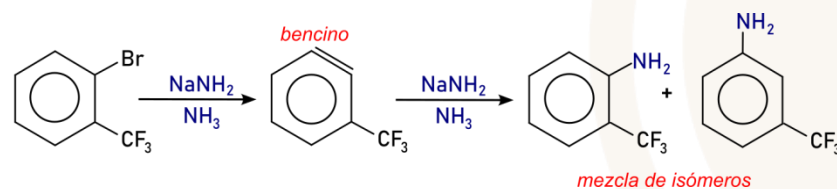
**Reacciones
especiales**

Mecanismo general: Eliminación - Adición



En ausencia de grupos atractores de electrones, puede ocurrir la sustitución nucleófila aromática usando una base fuerte y altas temperaturas. En estas condiciones tiene lugar sustracción de un H formándose el ion bencino, intermedio inestable que recibe posteriormente el ataque nucleófilo.

Eliminación - Adición



La sustitución nucleófila aromática eliminación-adición implica la entrada del nucleófilo al anillo sólo después de la formación del bencino. Por consiguiente, existen dos posiciones potenciales en las que puede introducirse el nucleófilo: la posición ipso (la misma en la que se encontraba el grupo saliente) o la correspondiente posición orto respecto al grupo saliente. Por tanto, en bencenos sustituidos se presentará mezcla de productos.



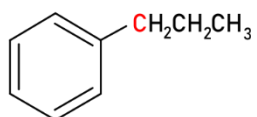
Sustitución Electrónica
Aromática (SEAr)

Sustitución Nucleófila
Aromática (S_NAr)

**Activación de la
posición bencílica**

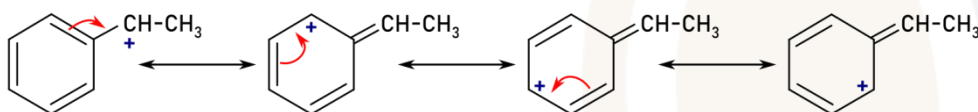
Reacciones
especiales

Posición bencílica



El carbono bencílico es el unido directamente al anillo bencénico. El carbono en esta posición posee una condición especial que la diferencia de otros carbonos de una cadena: tanto el carbocatión bencílico, el radical libre bencílico y el carbanión benciluro son particularmente estables, a causa de la conjugación que presentan con el anillo.

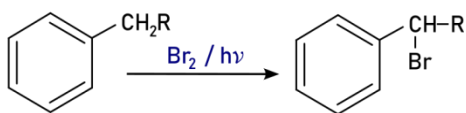
Resonancia en la posición bencílica



El carbono bencílico forma con facilidad el carbocatión bencilo, el cual es estabilizado por resonancia por deslocalización de la carga positiva resultante en el anillo.

En forma similar puede estabilizarse el carbanión benciluro equivalente, y el radical libre bencilo.

Introducción de halógeno en el C bencílico



El carbono bencílico es susceptible a reacciones de sustitución nucleófila y vía radicales libres. El cloro o bromo puede atacar al carbono bencílico mediante una reacción radicalaria.



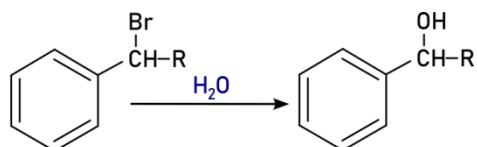
Sustitución Electrónica
Aromática (SEAr)

Sustitución Nucleófila
Aromática (S_NAr)

**Activación de la
posición bencílica**

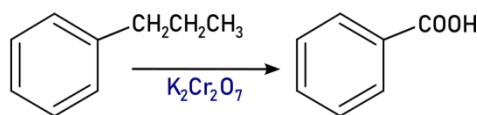
Reacciones
especiales

SN1 en el C bencílico



La facilidad con la que puede formarse el carbocatión bencilo permite llevar a cabo con facilidad sustituciones nucleófilas, que generalmente transcurren vía S_N1.

Oxidación en el C bencílico



Debido a que el carbono bencílico se encuentra activado a causa del anillo, es también susceptible de oxidación con un agente oxidante como el dicromato potásico, ácido crómico o permanganato potásico. El producto siempre será ácido benzoico, independientemente de la longitud de la cadena lateral.



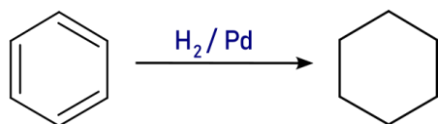
**Sustitución Electrófila
Aromática (SEAr)**

**Sustitución Nucleófila
Aromática (S_NAr)**

**Activación de la
posición bencílica**

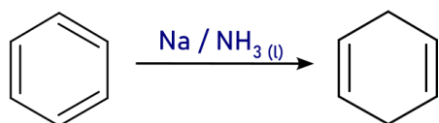
**Reacciones
especiales**

Hidrogenación

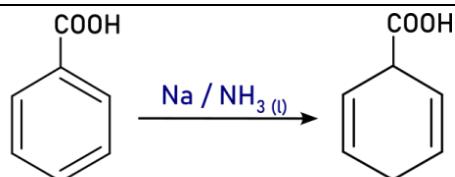


La hidrogenación del benceno requiere condiciones drásticas (altas temperaturas y presiones) y siempre en presencia de un catalizador, generalmente Ni, Pd, Pt, Rh o Ru.

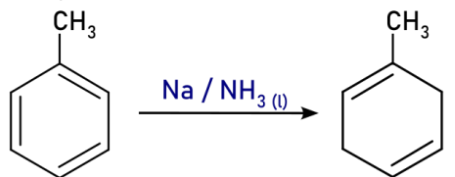
Reducción de Birch



La reducción de Birch permite hidrogenar parcialmente el anillo de benceno, formándose 1,4- ciclohexadieno.



En anillos con sustituyentes, la presencia de grupos activantes o desactivantes del benceno condiciona la posición que presentarán los dobles enlaces del ciclohexadieno sustituido.



En el caso de presentar sustituyentes desactivantes del anillo, los dobles enlaces del dieno se posicionarán alejados del sustituyente.

Si el sustituyente es activante del anillo, los dobles enlaces se ubicarán cerca del sustituyente.



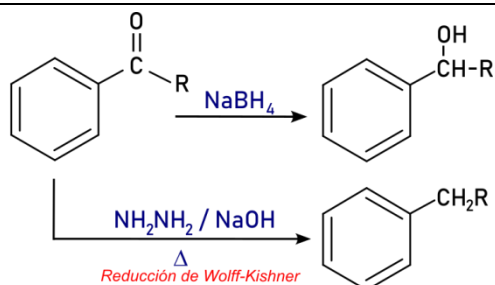
**Sustitución Electrónica
Aromática (SEAr)**

**Sustitución Nucleófila
Aromática (S_NAr)**

**Activación de la
posición bencílica**

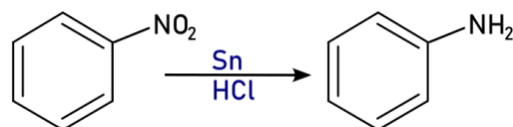
**Reacciones
especiales**

Reducción del grupo carbonilo en las cetonas aromáticas



Los productos de la acilación de Friedel-Crafts son cetonas, que pueden ser reducidas a un alcohol secundario con borohidruro de sodio, o al grupo alquilo correspondiente mediante hidracina en medio básico y calor (Reducción de Wolff-Kishner). Esta reducción luego de la acilación permite la alquilación limpia y sin polialquilaciones, contrariamente a la alquilación directa de Friedel-Crafts.

Obtención de aminas aromáticas



Los nitrocompuestos aromáticos son fácilmente convertidos a aminas mediante reducción, generalmente por un metal en medio ácido. Suelen emplearse el estaño o el hierro, en ácido clorhídrico.



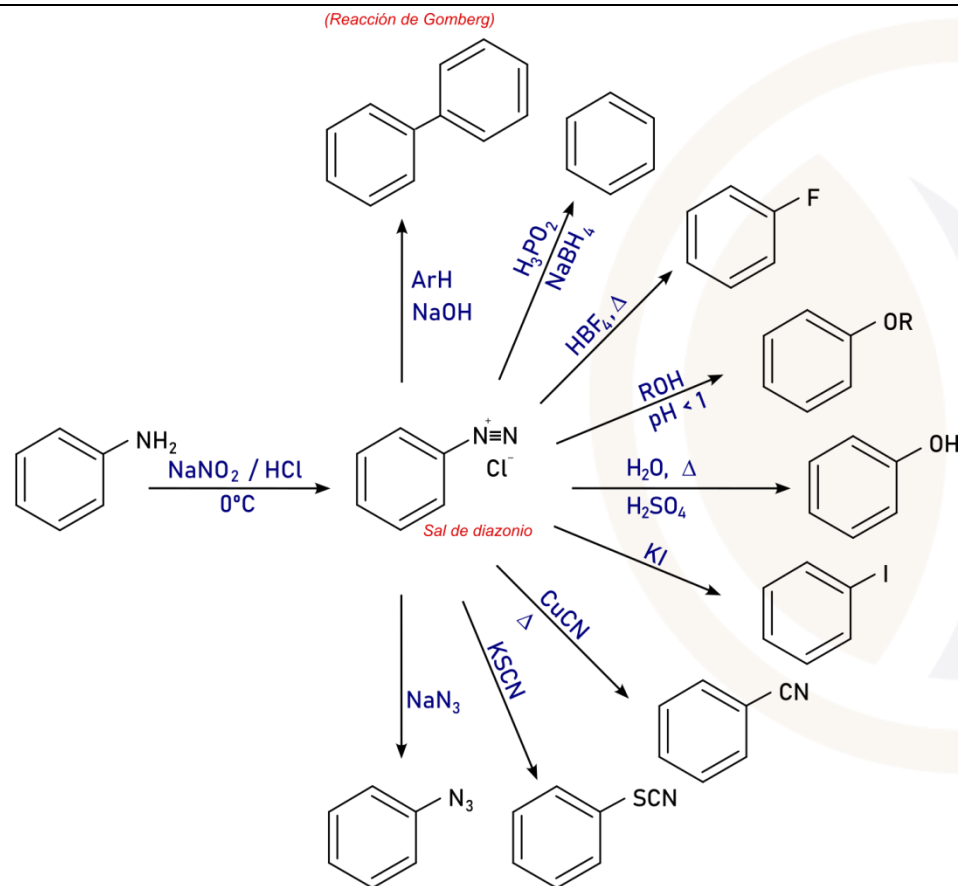
Sustitución Electrónica
Aromática (SEAr)

Sustitución Nucleófila
Aromática (S_NAr)

Activación de la
posición bencílica

Reacciones
especiales

Reacción de Sandmeyer



La anilina es el punto de partida para llevar a cabo una reacción de sustitución nucleófila aromática Eliminación-Adición muy versátil, conocida como reacción o reacciones de Sandmeyer, porque en realidad son varias reacciones.

La anilina reacciona con el ácido nitroso preparado in situ ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$) a $0-5^\circ\text{C}$ para obtener el cloruro de benzenodiazonio (sal de diazonio), una especie iónica estable solo a baja temperatura. donde la especie diazonio actúa como grupo saliente efectivo y de este modo se logra introducir en el anillo sustituyentes que no pueden ser incorporados al anillo directamente a través de una sustitución electrófila.

El fluorobenceno por ejemplo, puede prepararse fácilmente de esta forma, lo que contrasta con la dificultad de obtenerlo a través de halogenación directa con un ácido de Lewis. Esta vía sintética permite obtener benzonitrilo, el azida de benceno, éteres aromáticos y fenoles con facilidad.

Cuando se preparan bifenilos a partir de sales de diazonio, la reacción recibe el nombre específico de Reacción de Gomberg.