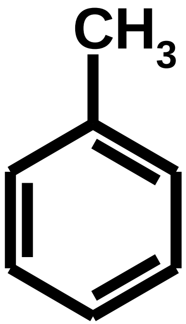
AROMÁTICOS

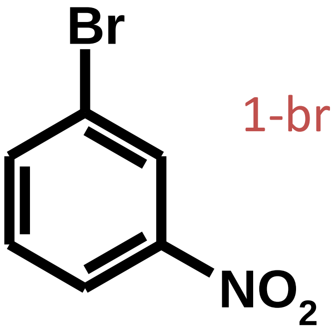
NOMENCLATURA

Nomenclatura ou o Uso de Software Para a Nomenclatura Orgânica

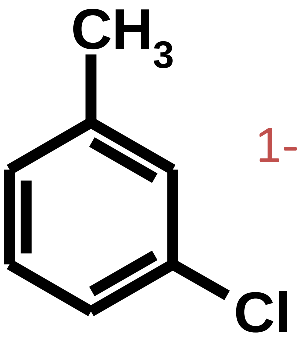


metilbenzeno

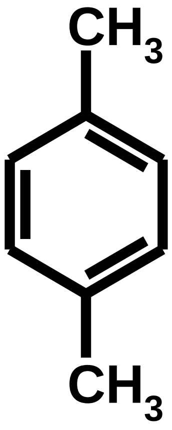
(toluene)



1-bromo-3-nitrobenzeno

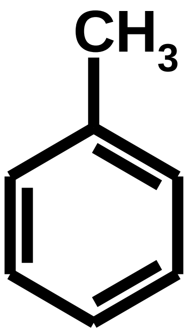


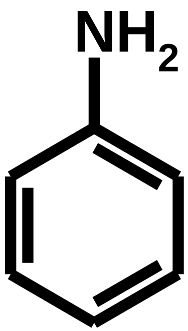
1-cloro-3-metilbenzeno

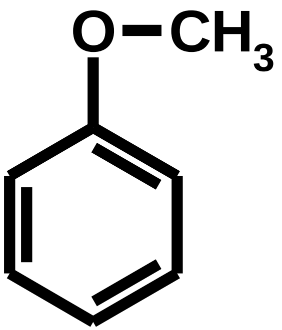


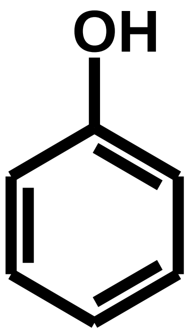
1,4-dimetilbenzeno

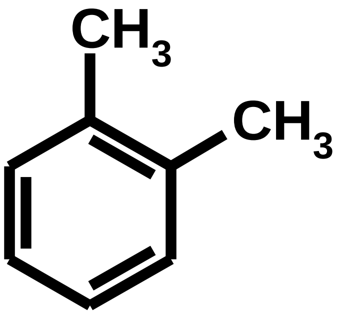
Nomenclatura

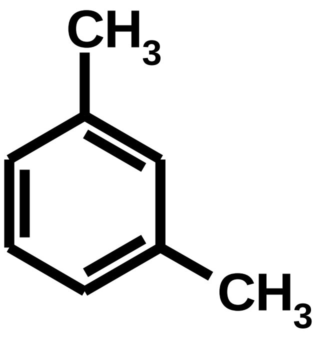

tolueno

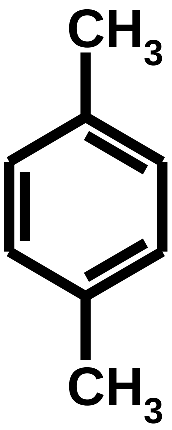

anilina

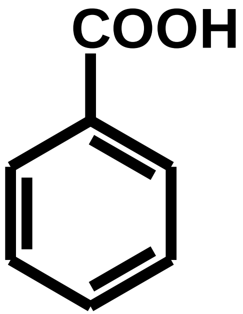

anisol


fenol


o-xileno


m-xileno


p-xileno


Ácido benzoico

PROPRIEDADES DO BENZENO

BENZENE RESSONANCIA

Energia de Ressonância = 36 Kcal / mol

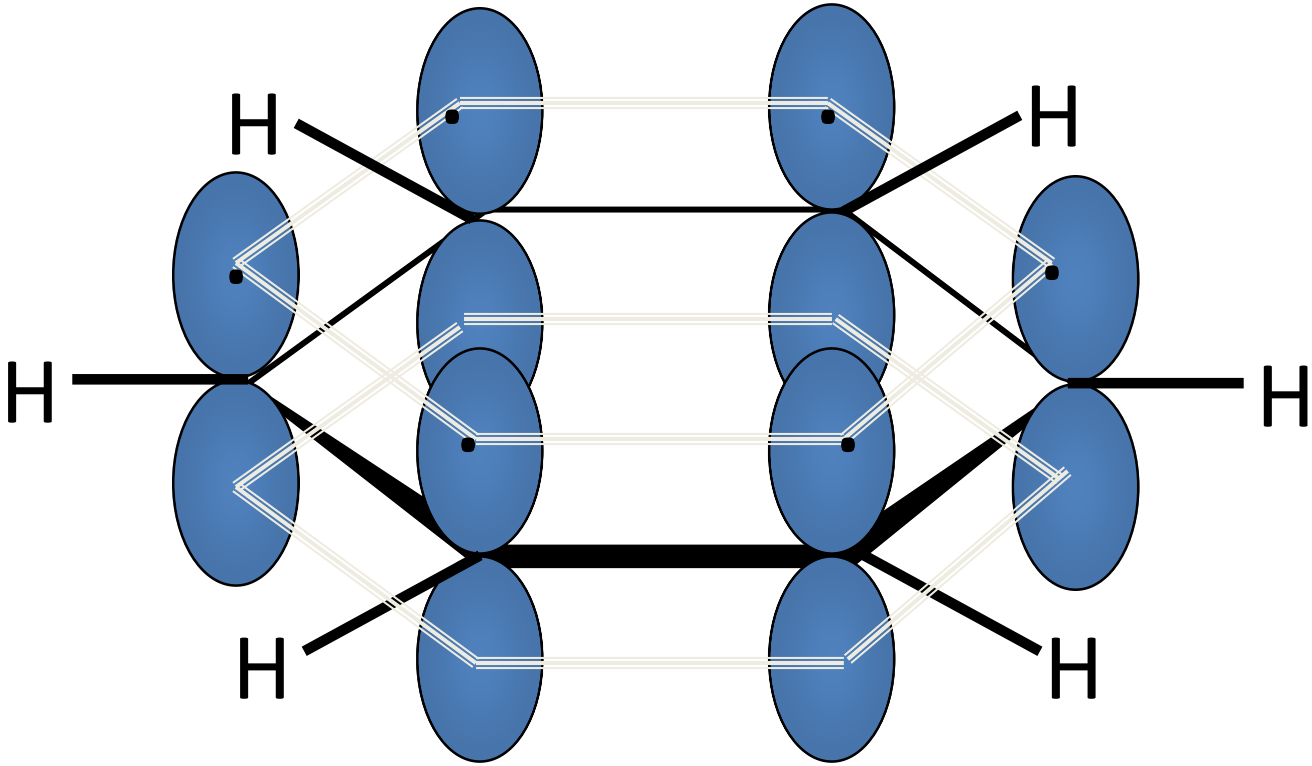
Todas as ligações são equivalentes

O anel é simétrico.

Comprimento de ligação esta entre uma σ e uma π.

Muito estável

Menor reatividade que outros grupos funcionais.



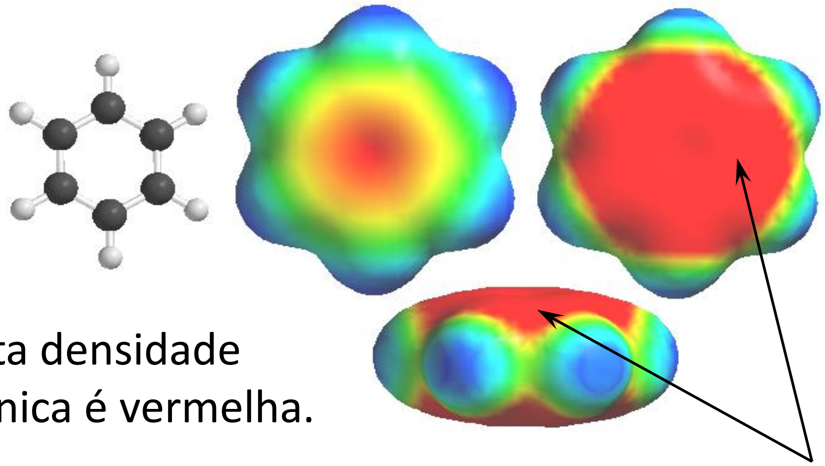
Todos os orbitais 2p se sobrepões igualmente.

BENZENO

Isodensidade superficiais – Potencial eletrostático em código de cores.

(van der Waal's)

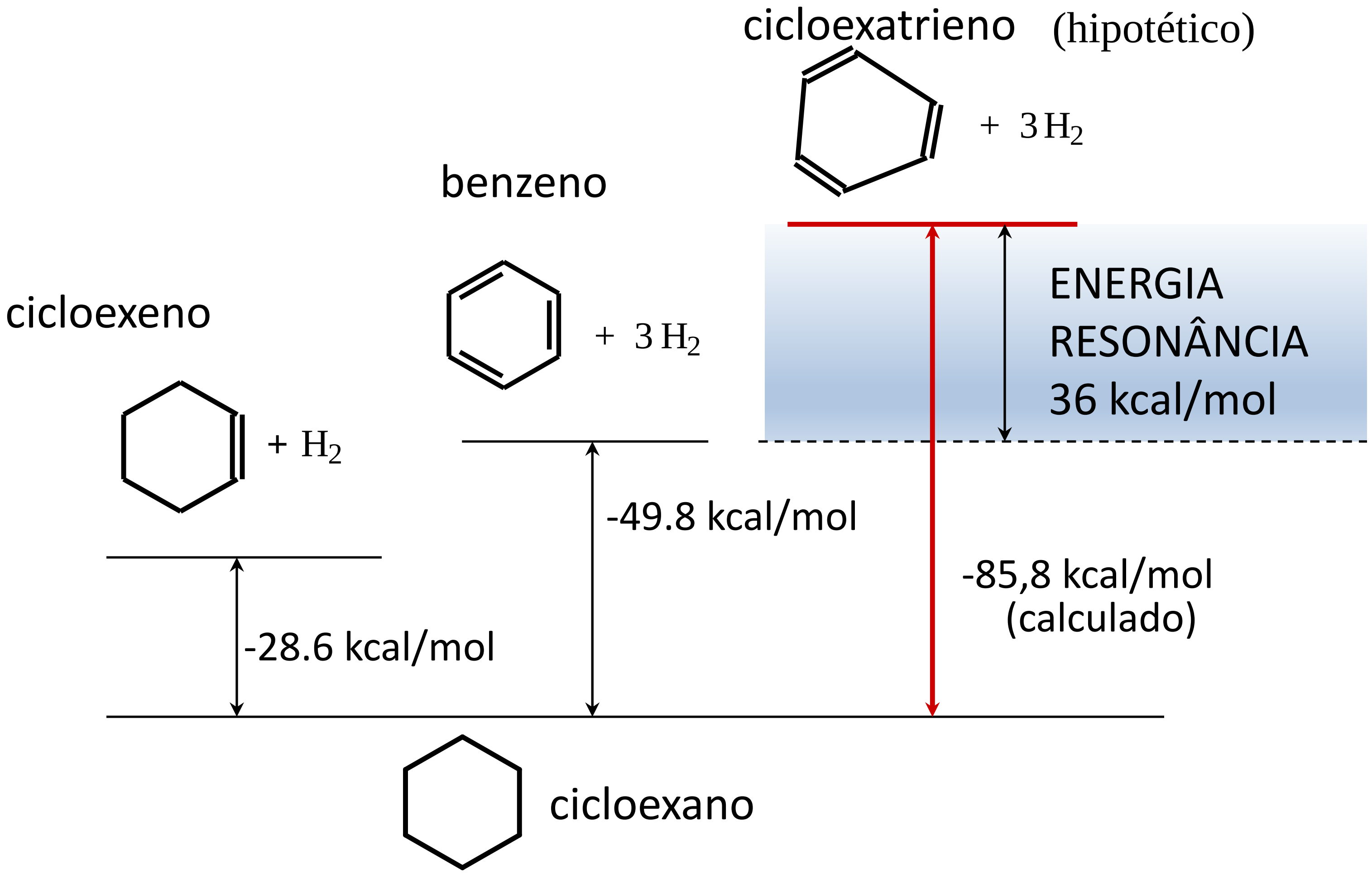
Notar a simetria.



Alta densidade
eletrônica é vermelha.

Cores ajustadas
Para ressaltar o sistema π

BENZENO – ENERGIA DE RESSONÂNCIA



cicloexatrieno (hipotético)

\+ $3\,H_2$

benzeno

\+ $3\,H_2$

cicloexeno

\+ H_2

ENERGIA
RESONÂNCIA
36 kcal/mol

-49.8 kcal/mol

-85,8 kcal/mol
(calculado)

-28.6 kcal/mol

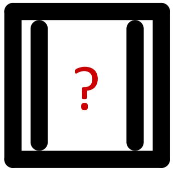
cicloexano

AROMATICIDADE

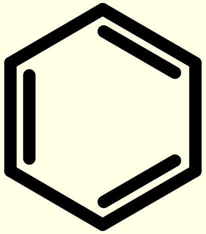
A REGRA DE HUCKEL

AROMATICIDADE

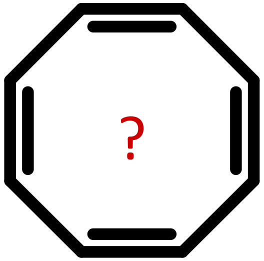
Sistemas cíclicos, totalmente conjugados são todos <u>aromáticos</u>?

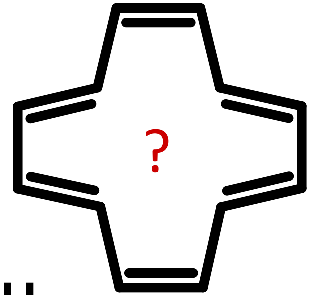


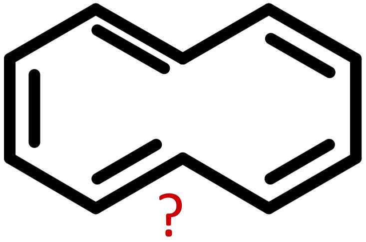
36 kcal/mole ER



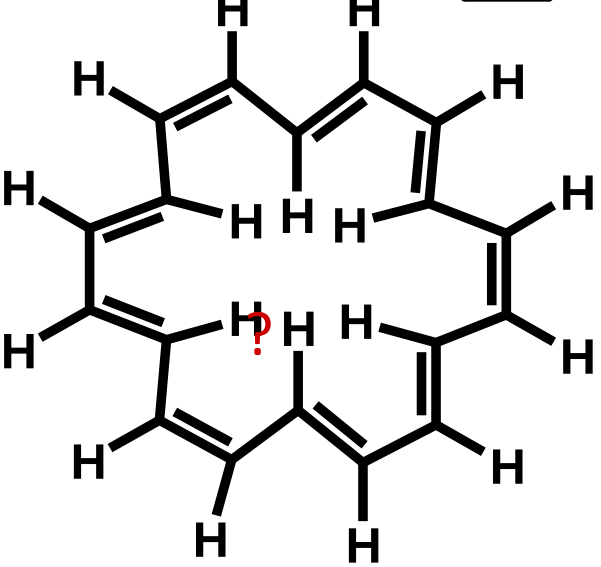
AROMÁTICO







Estes sistemas tem a mesma estabilidade do benzeno?



AROMATICIDADE

REGRA HUCKEL 4n+2

Compostos tendo 4n+2 elétrons π em um arranjo cíclico pode ser aromático.

4n+2 series = 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30 …….. etc.

A regra foi derivada pela observação dos OM π, que postula:
O nº de orbitais ligante *n* > *n* (antiligantes) ou o sistema*

$\pi \;= n + 1 + n^*$

$\pi \;= 2n + 1$ *sendo que cada orbital comporta 2 elétrons*

$\pi \;= 2(2n + 1)$ *ou seja o sistema*

$\underline{\pi = 4n + 2}$

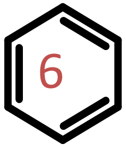
AROMATICIDADE

REGRA HUCKEL 4n+2

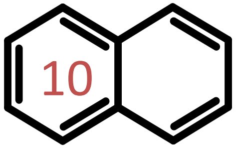
Compostos tendo 4n+2 elétrons π em um arranjo cíclico pode ser aromático.

4n+2 series = 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30 …….. etc.

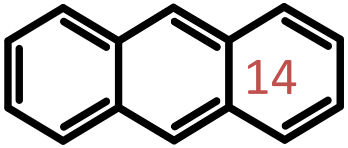
A regra foi derivada pela observação de COMPOSTOS POLICICLICOS AROMATICOS



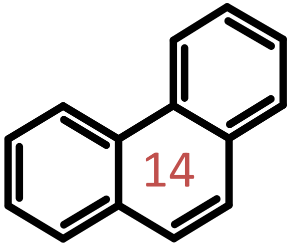
benzeno



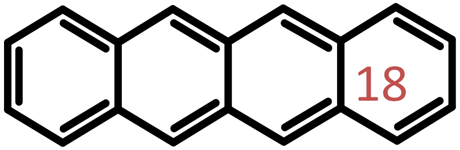
naftaleno



antraceno



fenantreno



tetraceno

Compostos Aromáticos tem Propriedades especiais

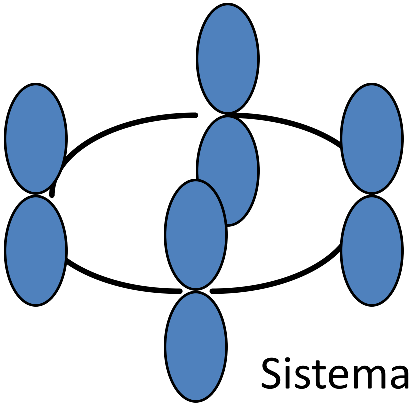
Compostos Aromáticos:

1) Deve ser Cíclico totalmente conjugados

2) Deve ter o Sistema de $e^{-}\pi$ 4n+2

3) Deve ter o sistema totalmente planar

4) Não Deve ter elétrons desemparelhados no sistema orbitais moleculares π.



Sistema planar

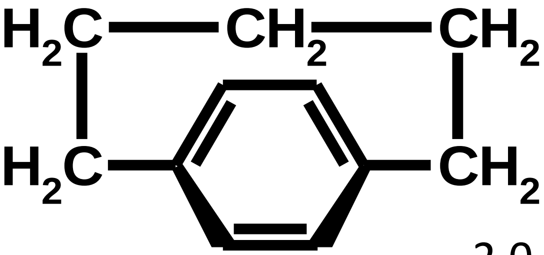
Propriedades Características :

1) Especial estabilidade química

2) Dar reações de substituição e não de adição

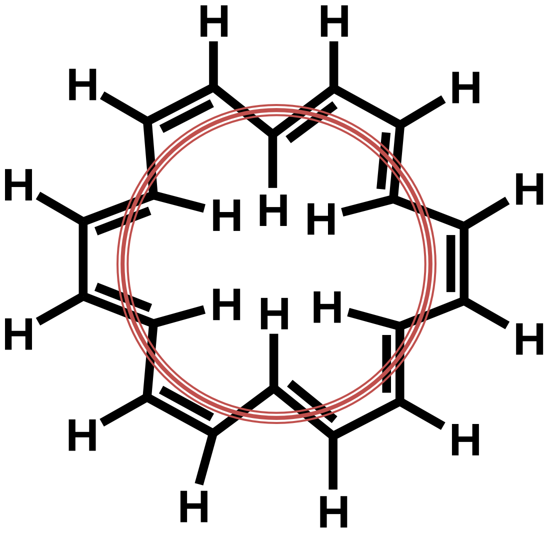
CORRENTE NO ANEL OBSERVADA NO NMR

-1.0 ppm



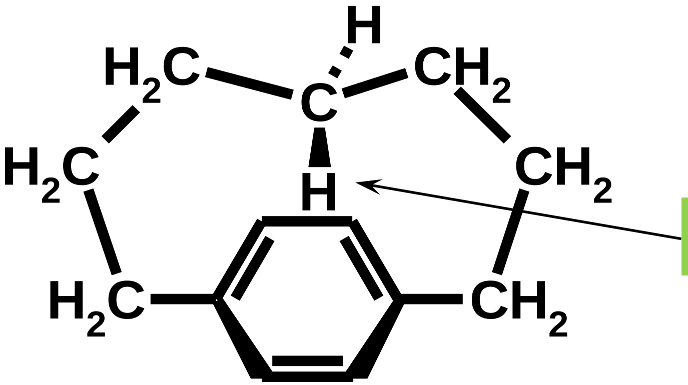
2.0 ppm

AROMATICO – Mostram uma corrente no anel



18 π

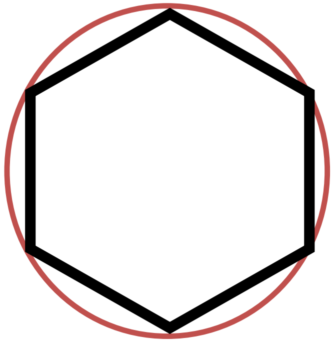
hidrogênios internos -1.8 ppm
hidrogênios externos 8.9 ppm

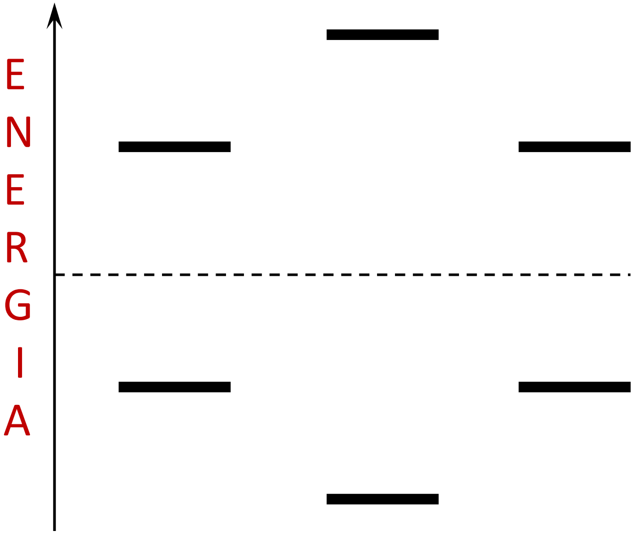


-1.4 ppm

HÜCKEL MNEMONIC

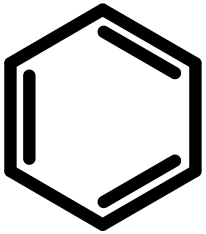
ARRANJO DOS ORBITAIS MOLECULARES π - SISTEMA CICLICO





1) Desenhar um círculo
2) Inscrever o anel no círculo vértice para baixo
3) Cada ponto onde o vértice (anel) toca o círculo
4) representa um nível de energia.
5) Colocar o número correto de elétrons em orbitais, começando com a orbital de menor energia.

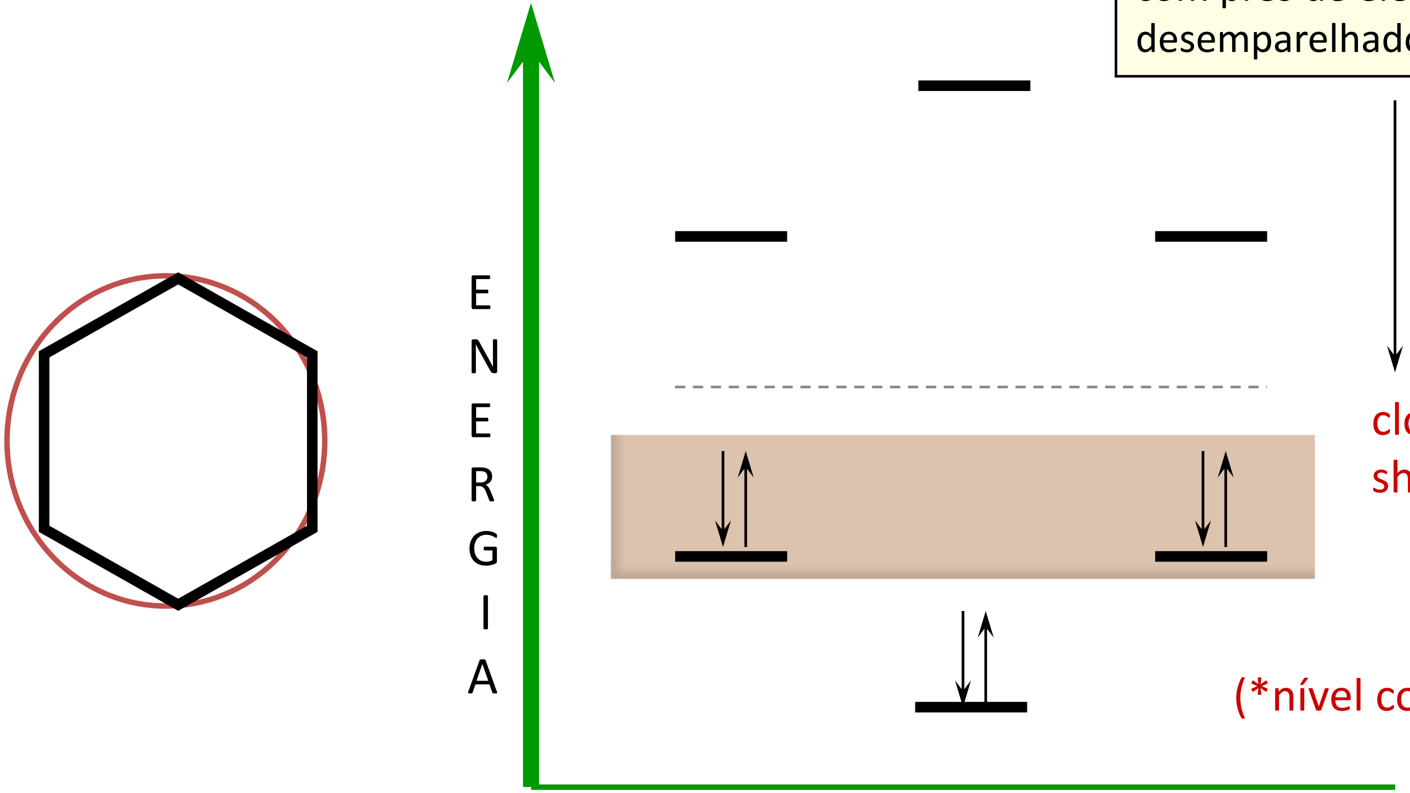
BENZENO



$6e^- \pi$

AROMATICO

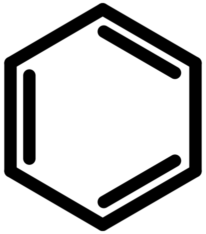
Compostos Aromáticos devem ter todos os níveis dos OM. π ocupados com pres de elétrons n desemparelhados.



closed*
shell

(*nível completo)

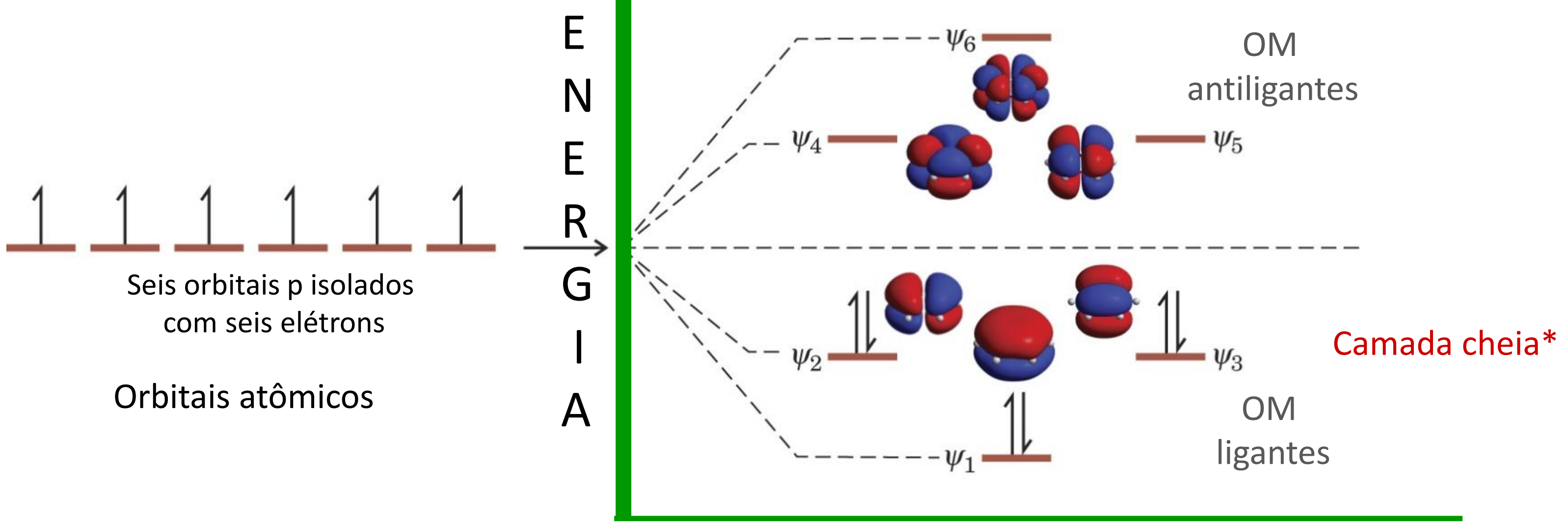
BENZENO



$6e^- \pi$

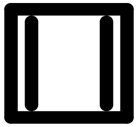
AROMÁTICO

Compostos Aromáticos devem ter todos os níveis dos OM. π ocupados com pres de elétrons n desemparelhados.



CICLOBUTADIENO

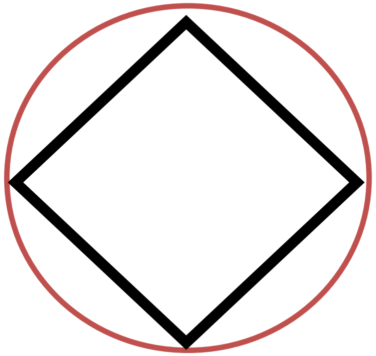
ANTI-AROMATICO

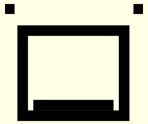


4 e^- π

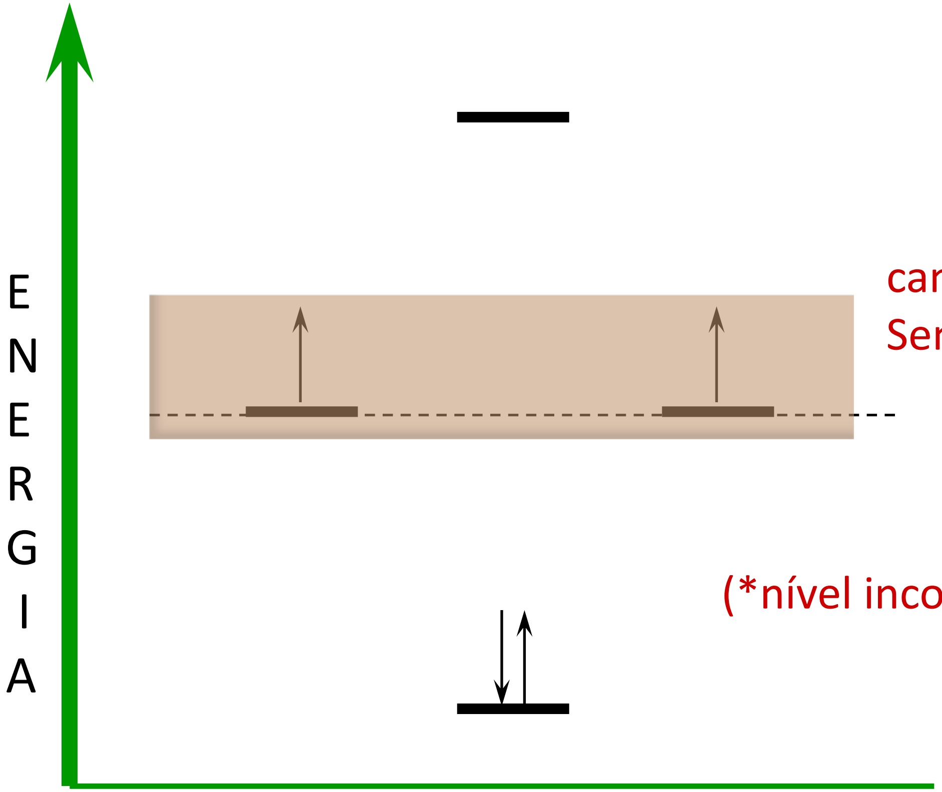
Não tem uma camada completa com pares de elétrons desemparelhados

Não segue 4n+2 e^- π. N= nº inteiro





DIRADICAL

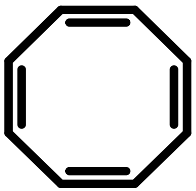


camada*
Semi-cheia

(*nível incompleto)

CICLOOCTATETRAENO

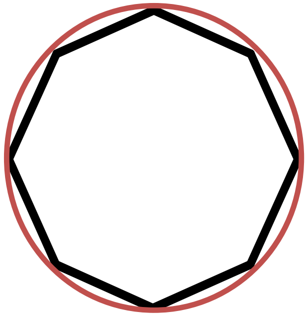
ANTI-AROMATICO

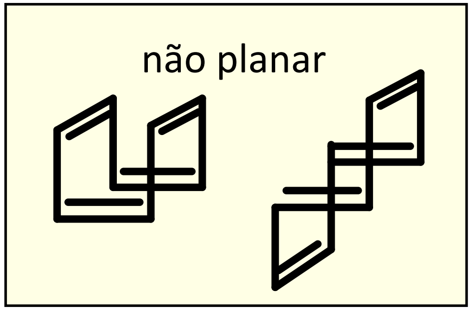


8 e^- π

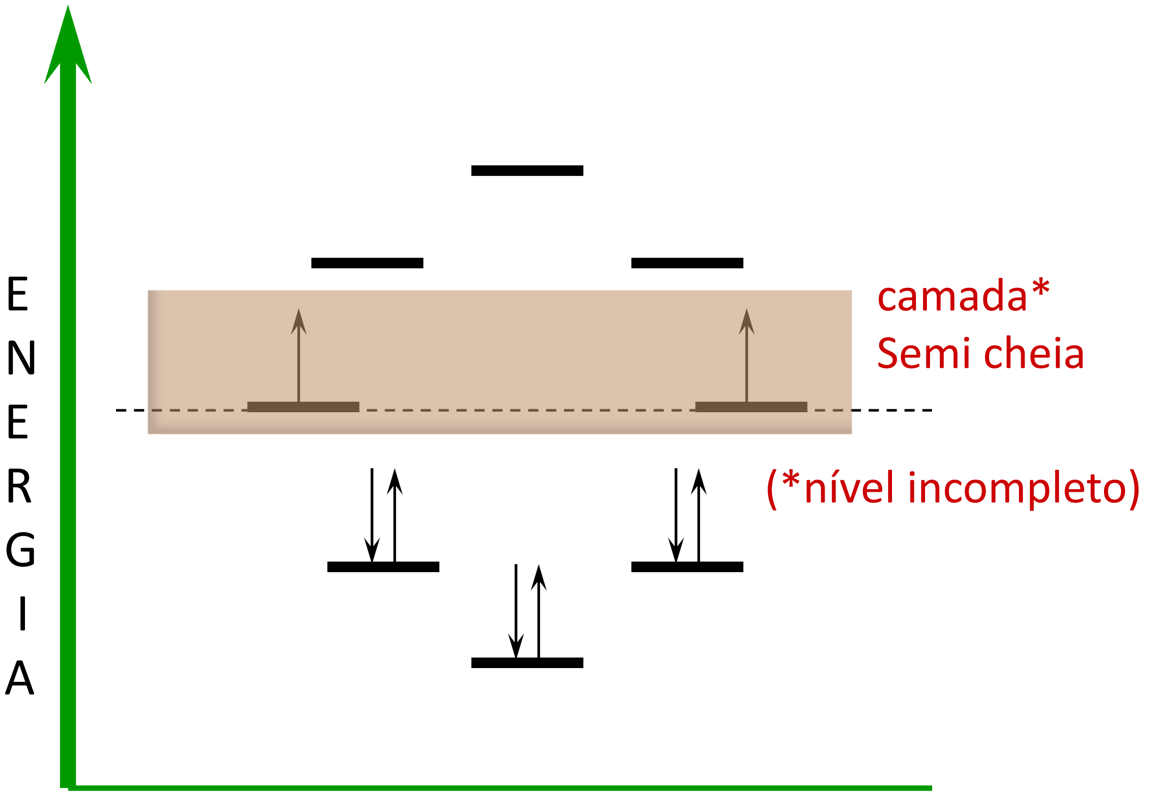
Não tem uma camada complete com pares de elétrons desemparelhados

Não segue 4n+2 e^- π .





não planar

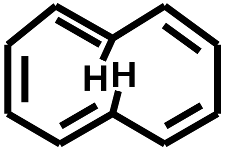


POLIENOS CICLICOS

ANULENOS

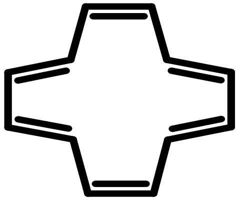
$10\pi = 4(2) + 2$

Não Pode ser Planar
(veja hidrogênios)

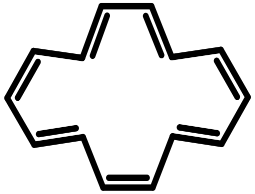


[10]-anuleno

12π



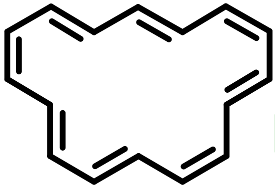
[12]-anule-o



$14\pi = 4(3) + 2$

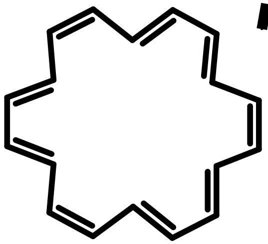
AROMATICO

[14]-anuleno



16π

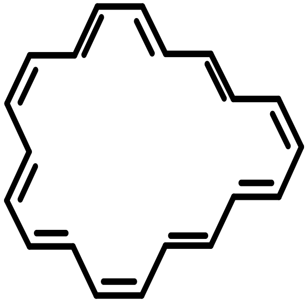
[16]-anuleno



$18\pi = 4(4) + 2$

AROMATICO

[18]-anuleno

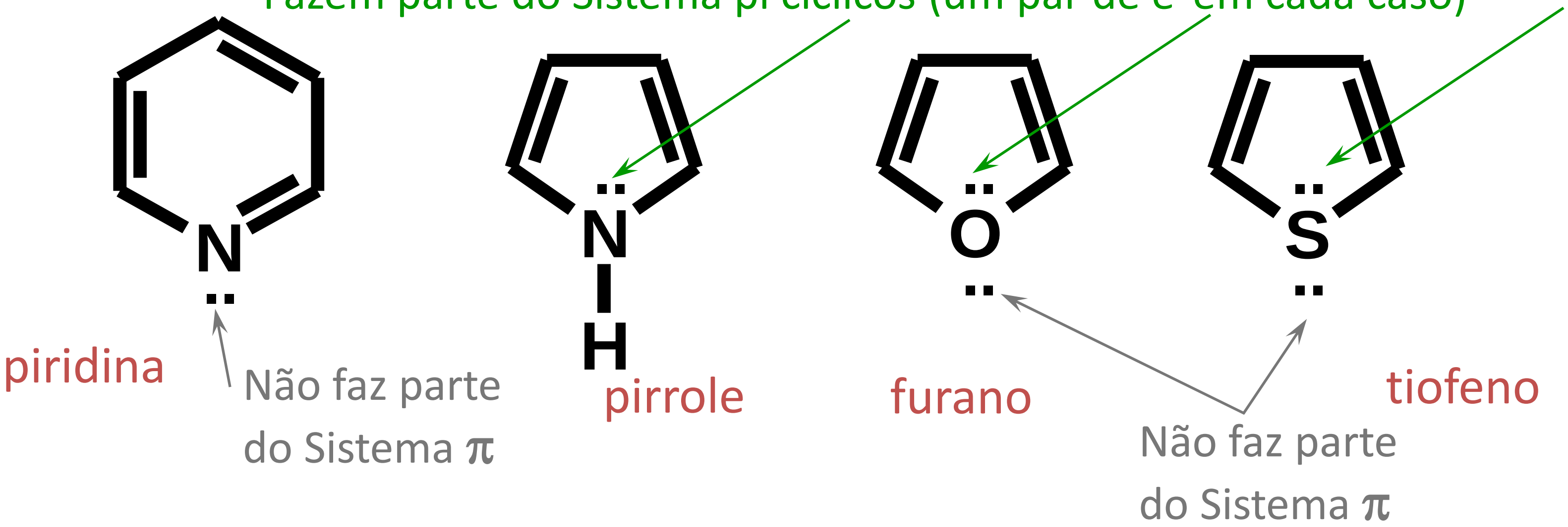


20π

[20]-anuleno

COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS

Os pares de elétrons desemparelhados
Fazem parte do Sistema pi cíclicos (um par de e$^-$ em cada caso)



piridina

Não faz parte do Sistema π

pirrole

furano

tiofeno

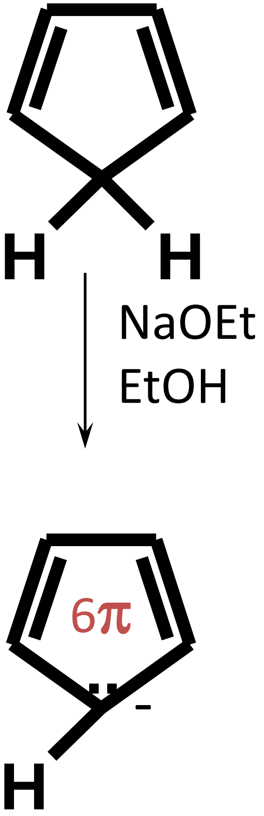
Não faz parte do Sistema π

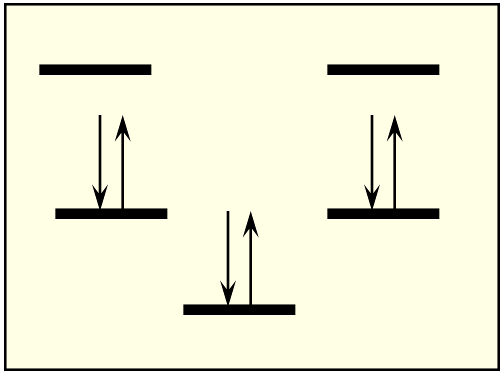
Todos os sistemas tem 6e$^-$ π cíclicos.

Estes compostos têm reações semelhantes ao benzeno, e não a alcenos. Eles vão dar reações de substituição E$^+$ em condições similares para o benzeno.

CICLOPENTADIENILA: ANION E CÁTION

Os H metilênicos são ácidos.

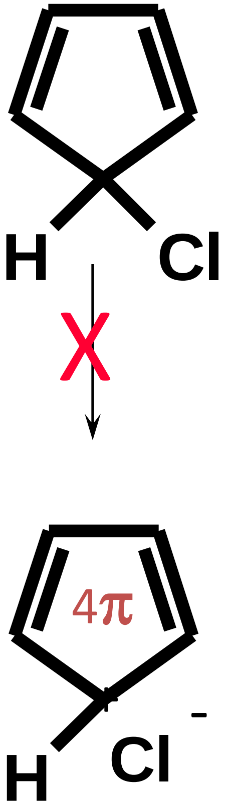


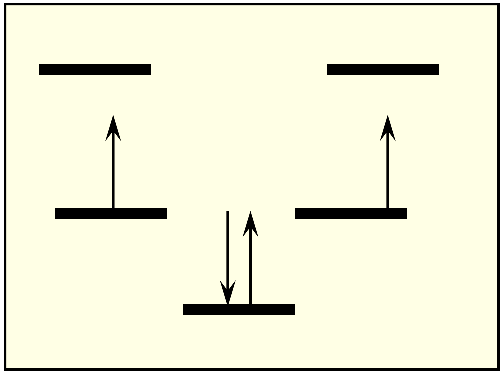


AROMATICO

O ânion é formado realmente.

Este composto não se dissolve em água.



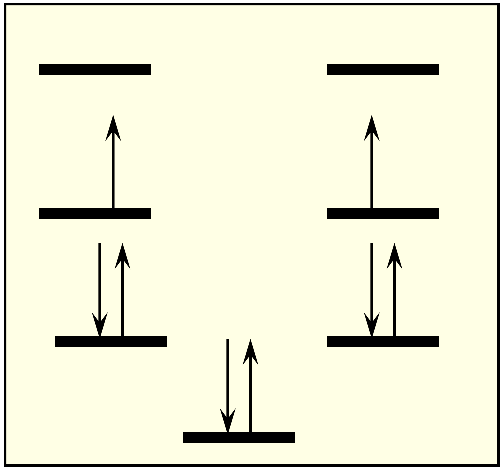


ANTI-AROMATICO

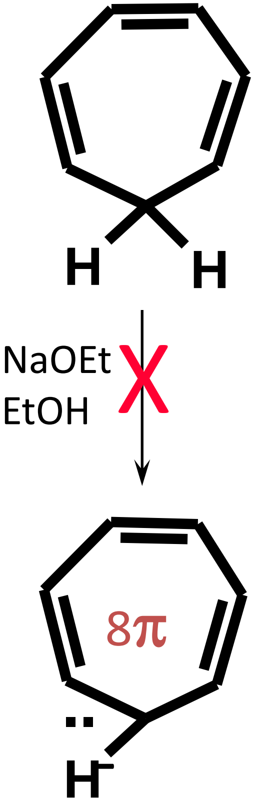
O cátion não se forma.

CICLOHEPTATRIENILA: ANION E CÁTION

Os Hidrogênios metilênicos não são ácidos.

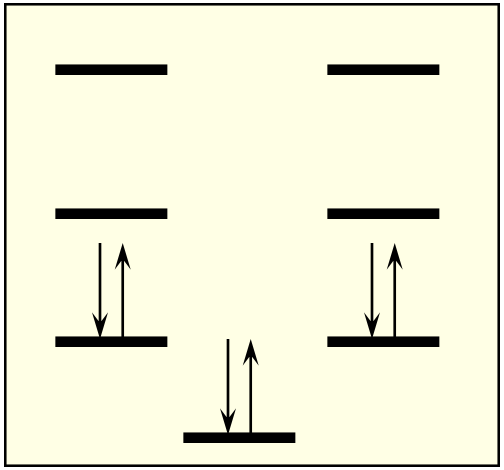


ANTI-AROMATICO

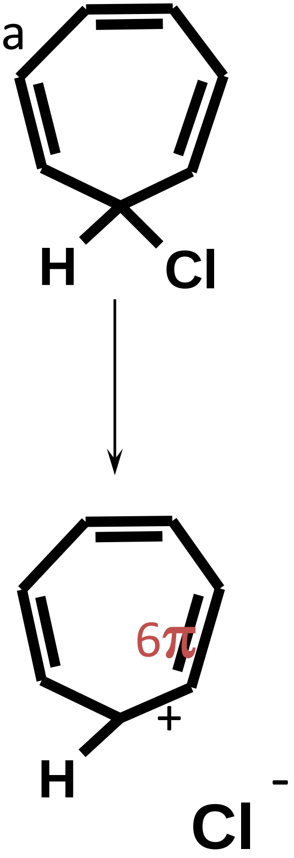


Não se forma facilmente

Este composto se ioniza facilmente em água

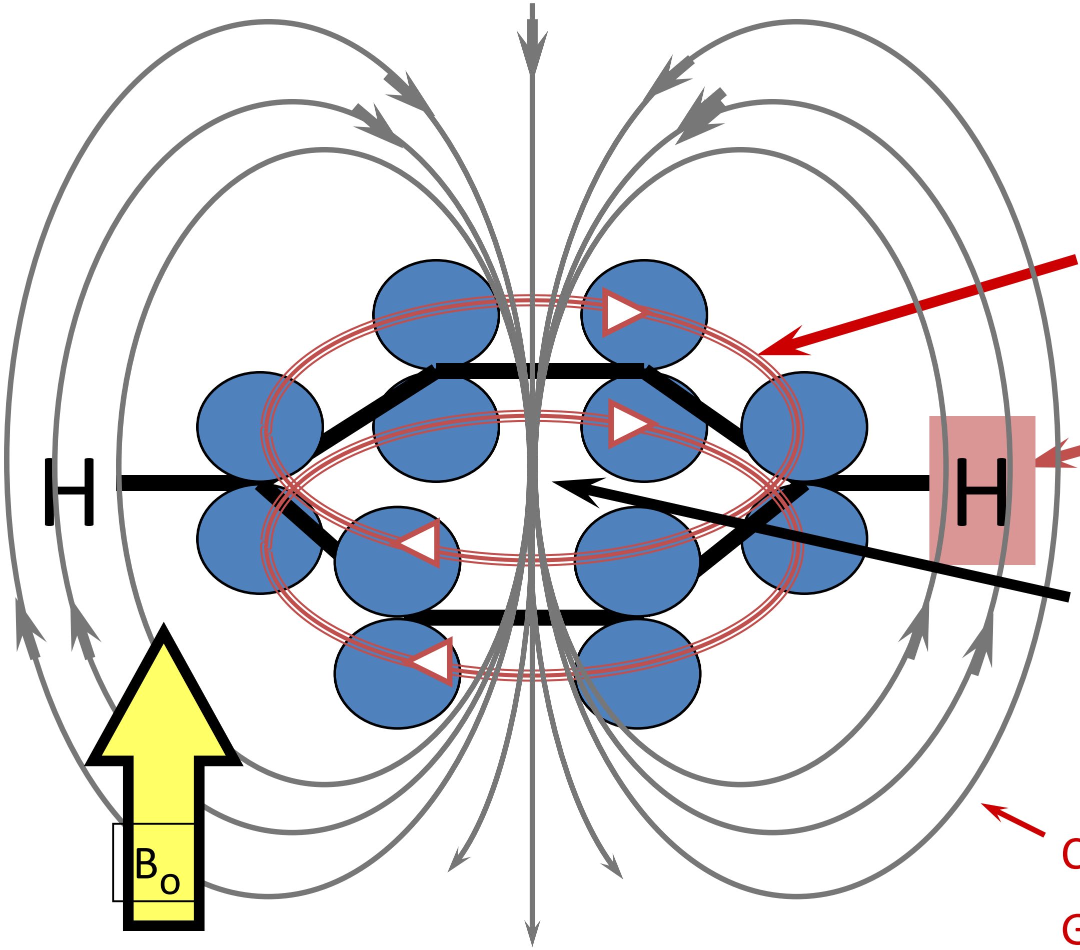


AROMATICO



Dissolve em água.

Corrente do anel no Benzeno



e^- π circulante

Desprotegido

Um próton colocado no
meio do anel estará protegido

Campo magnético secundário

Gera e^- π circulante
desprotegendo H aromaticos

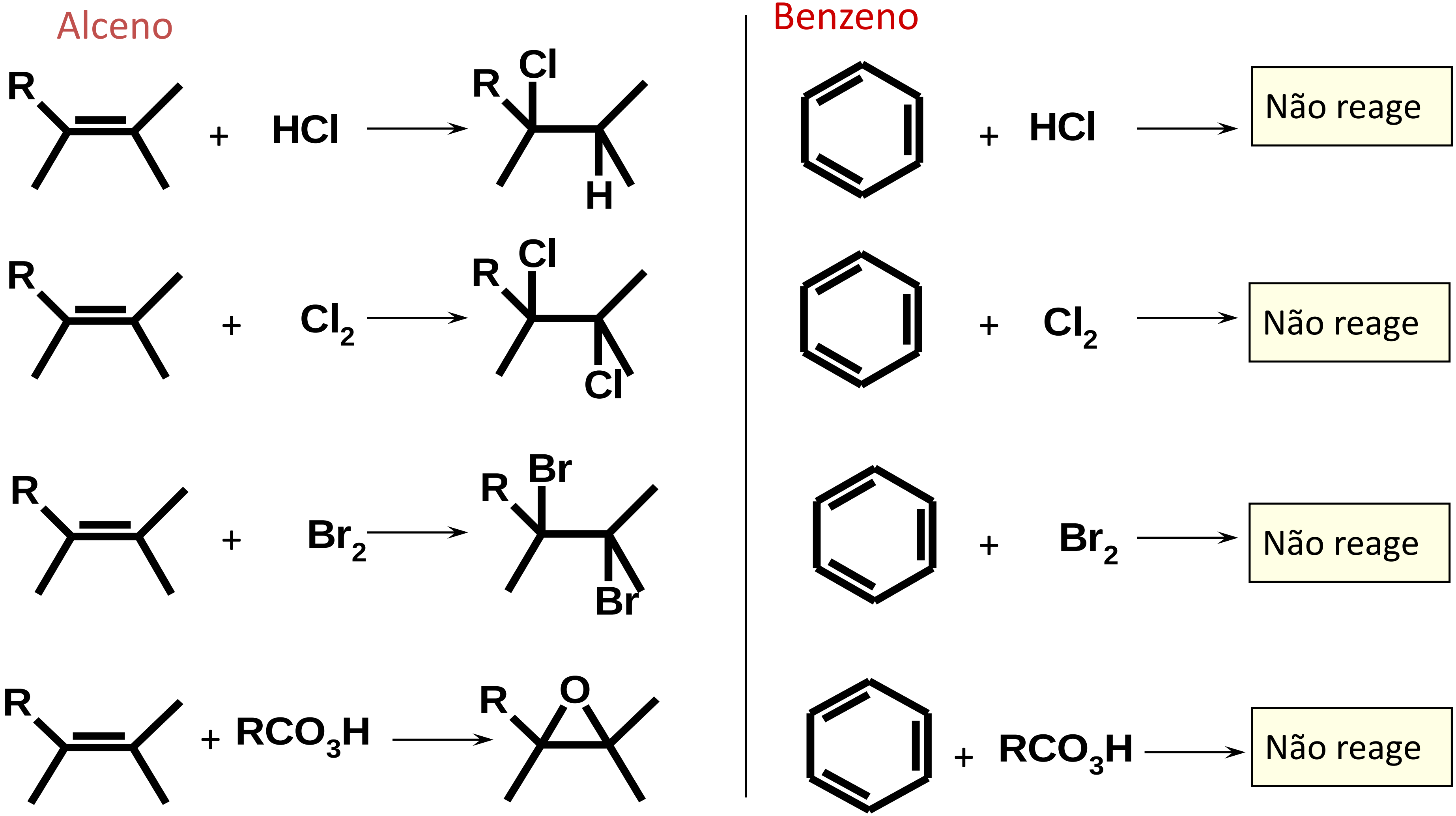
REATIVIDADE

REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA AROMATICA

A “Dupla ligação” do anel Aromático: como reage ?

Alceno

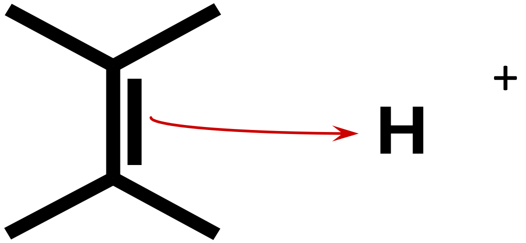
Benzeno



O Benzeno é uma base e um Nucleófilo fraco

Comparar os HOMO's.

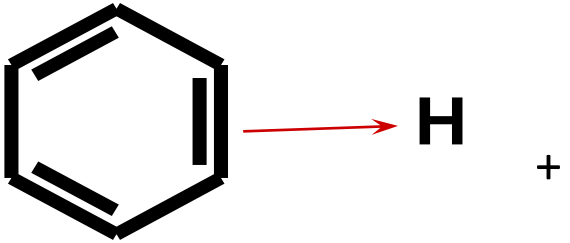
Base
Forte



doa elétrons
para um eletrófilo.

alceno

Base
Fraca



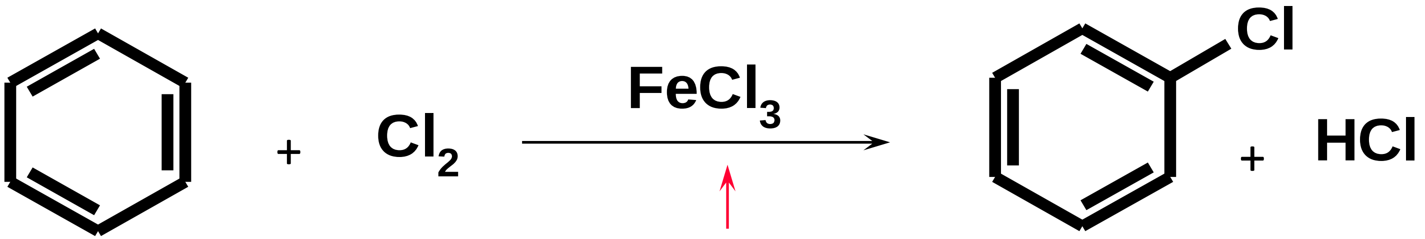
Doar elétrons pode interromper
A ressonância no anel.
(36 kcal / mol).

Um eletrófilo forte ou um
catalisador, é necessário

benzeno

Reatividade do Benzeno

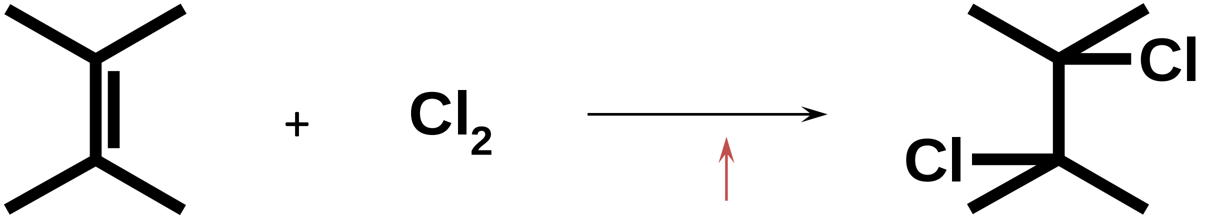
Benzeno requer um forte eletrófilo e um catalisador
…..e então sofre reação de substituição, e não de adição.



Catalisador
Ac de Lewis

Substituição

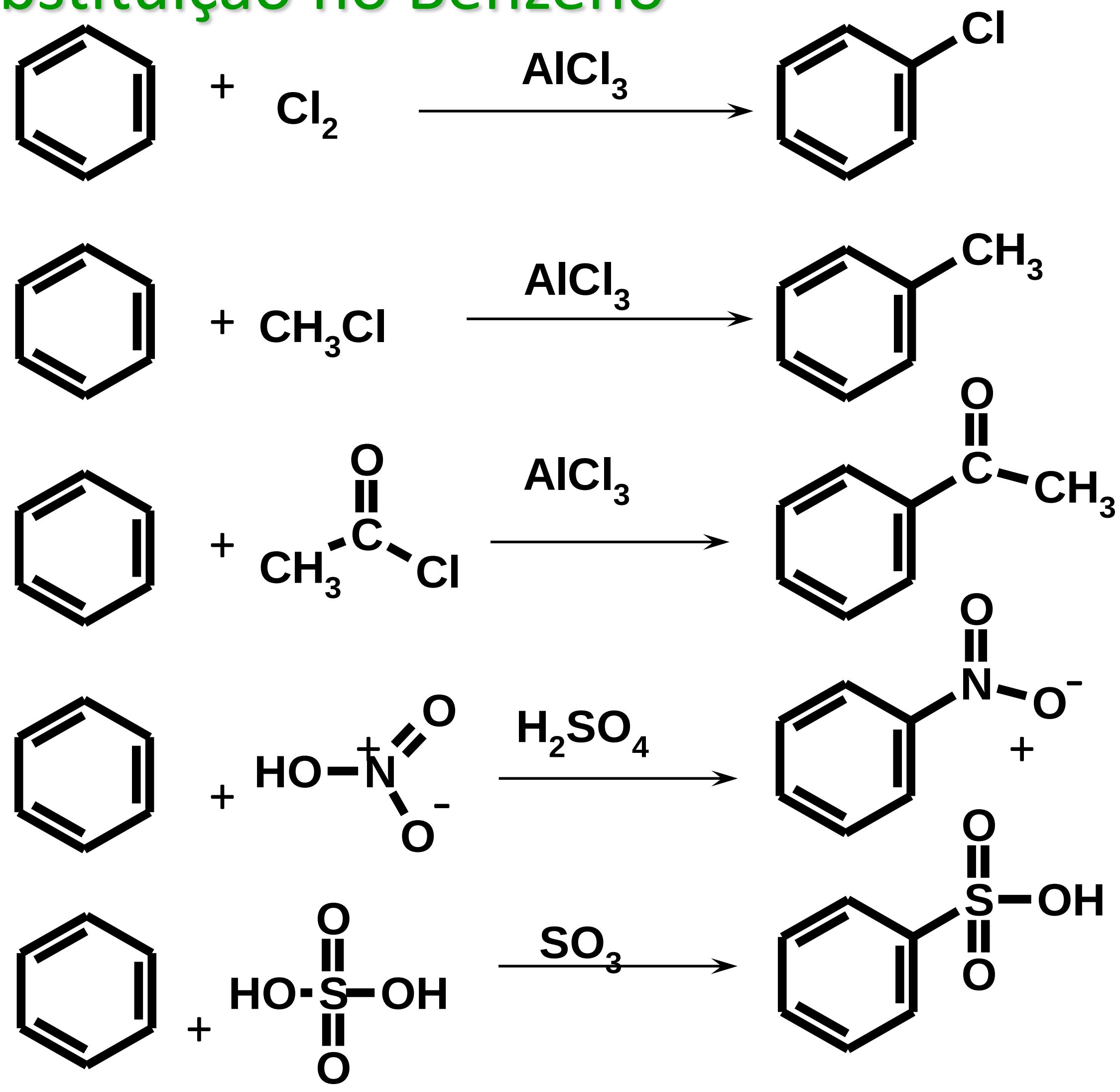
compare:



Sem catalisador

adição

Reações de Substituição no Benzeno



Halogenação

Friedel-Crafts
Alquilação

Friedel-Crafts
Acilação

Nitração

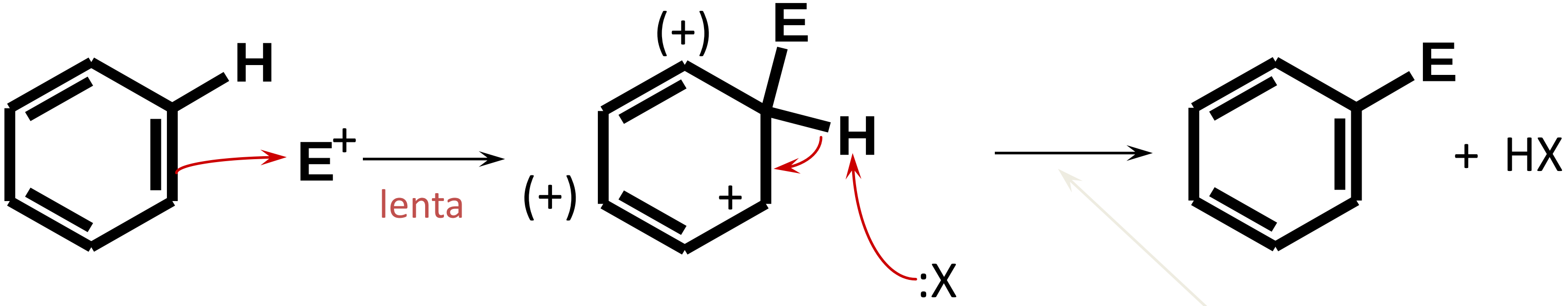
Sulfonação

MECANISMO

Todas as reações seguem o mesmo mecanismo padrão

Os reagentes se combinam para formar um forte eletrófilo E^+, e Seu contra-íon (:X), reage a seguir:

SUBSTITUIÇÃO ELETROFILICA AROMATICA

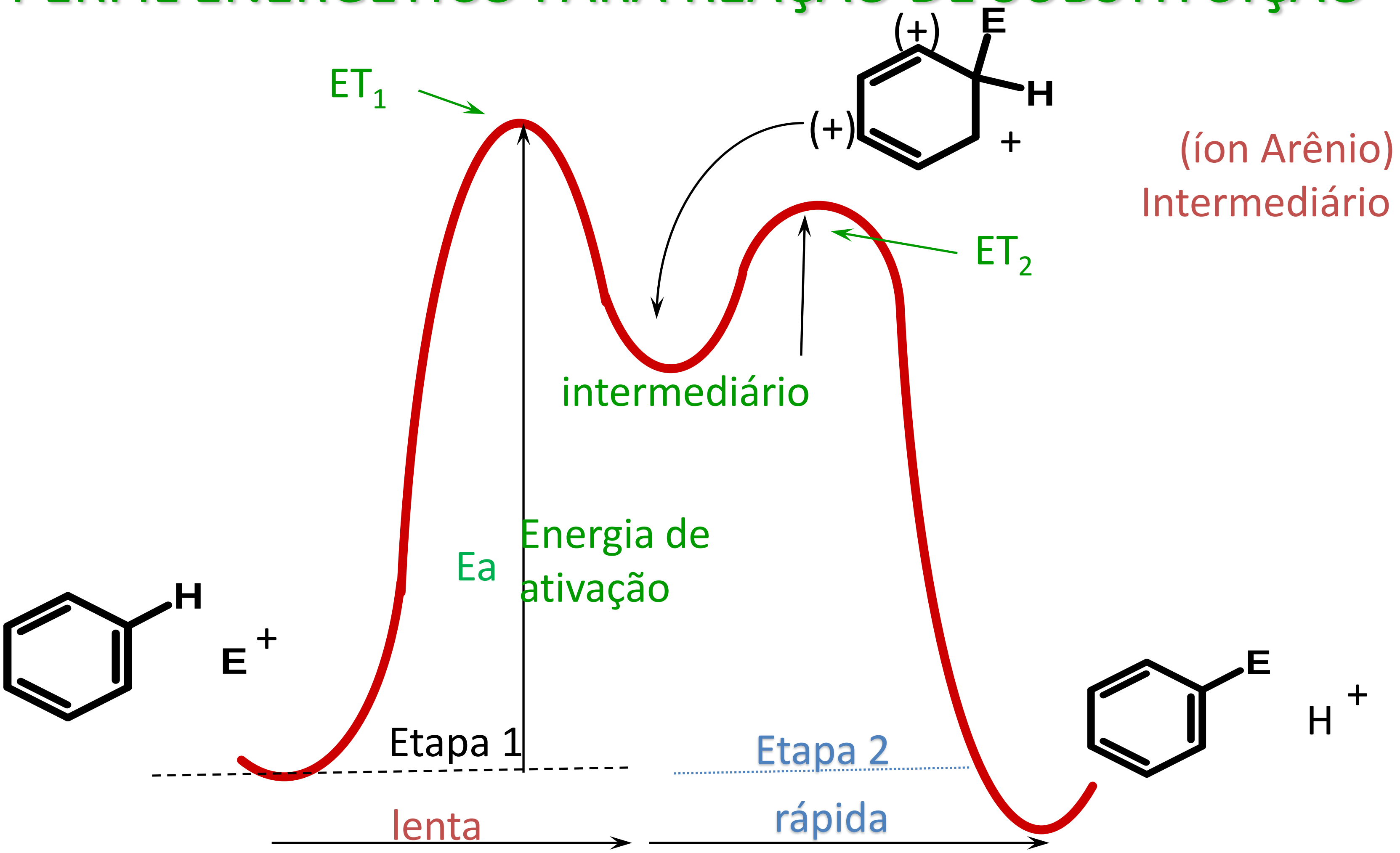


Intermediário
íon* benzenio

Também chamado de íon Arênio

Estruturas de ressonância são mostradas pelos símbolos (+)

PERFIL ENERGÉTICO PARA REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO



ET_1

(íon Arênio)
Intermediário

ET_2

intermediário

Ea

Energia de ativação

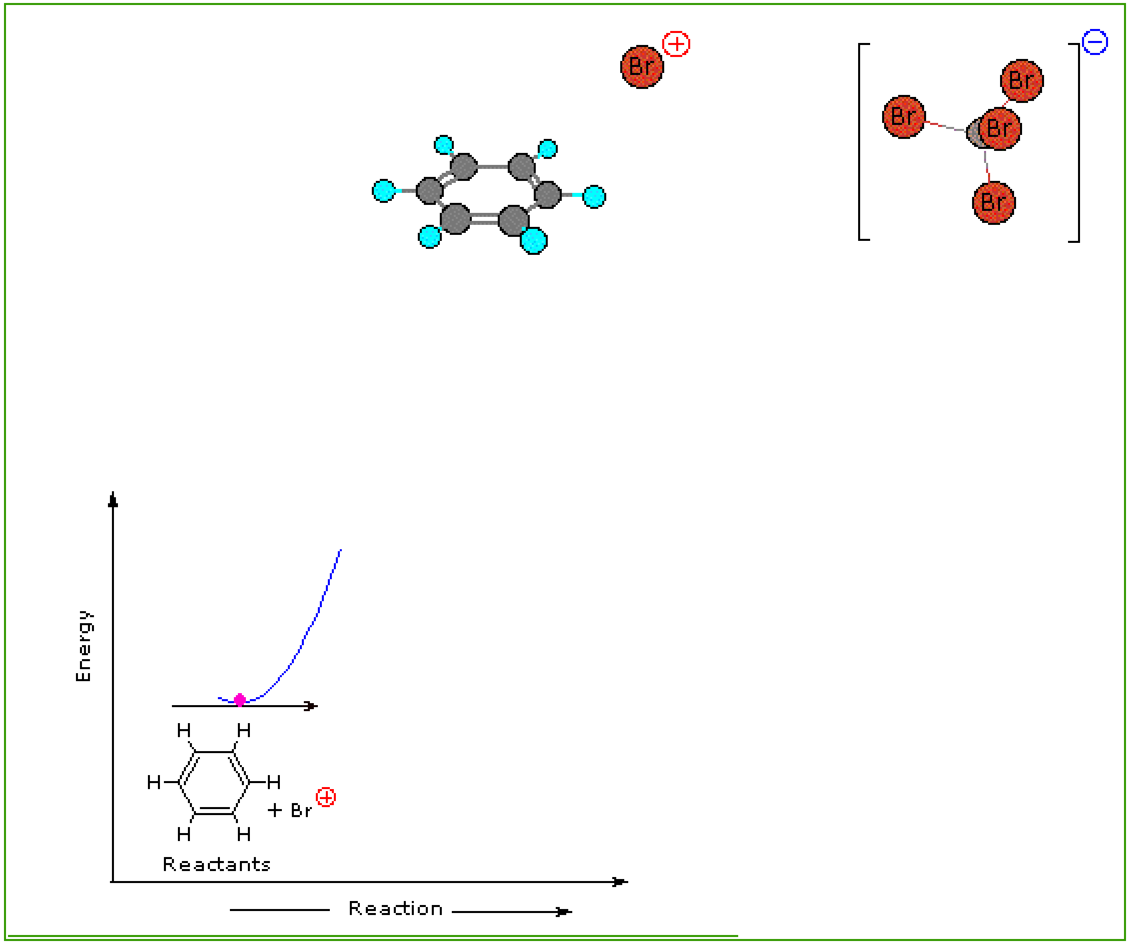
Etapa 1

lenta

Etapa 2

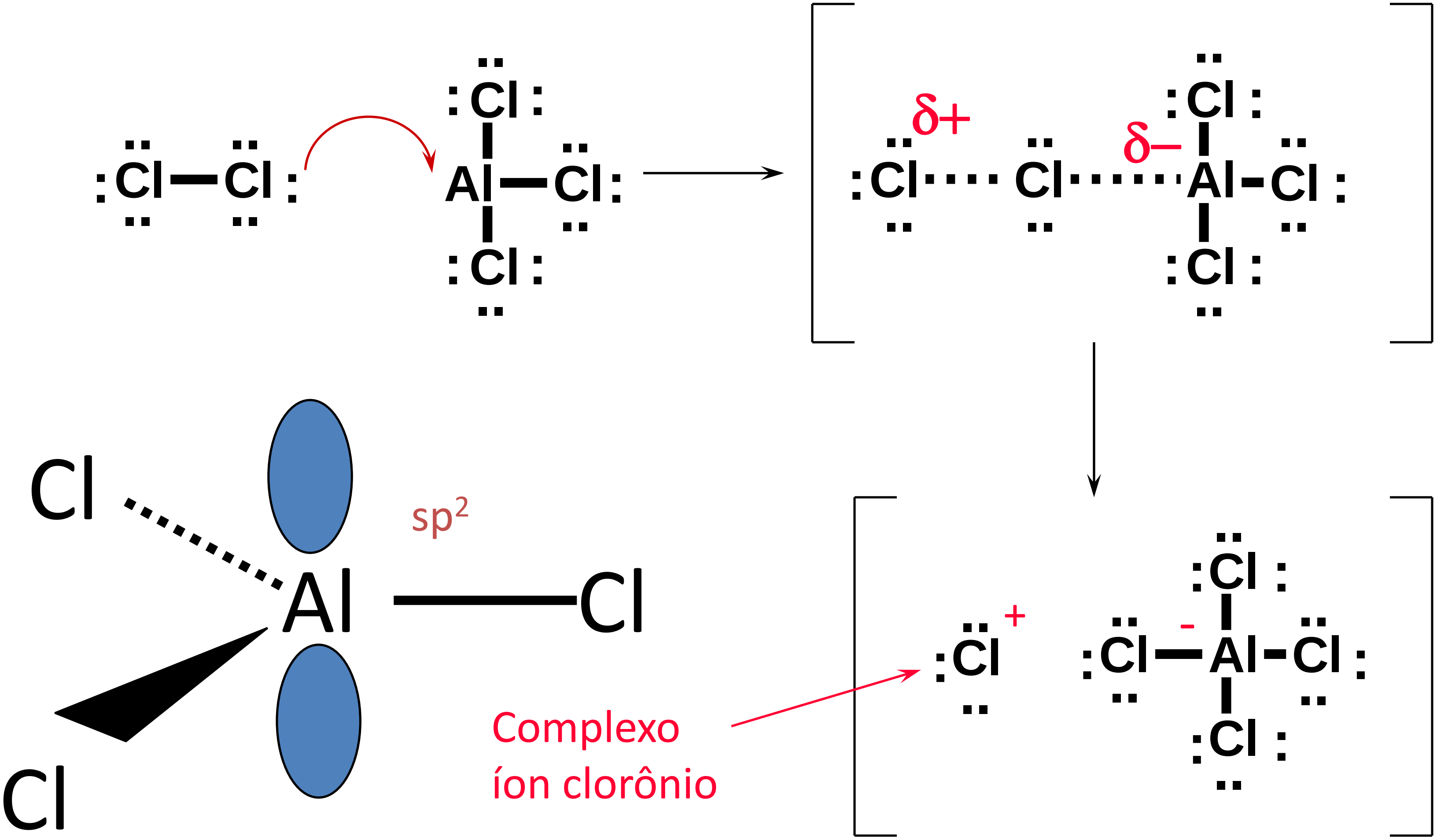
rápida

REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA



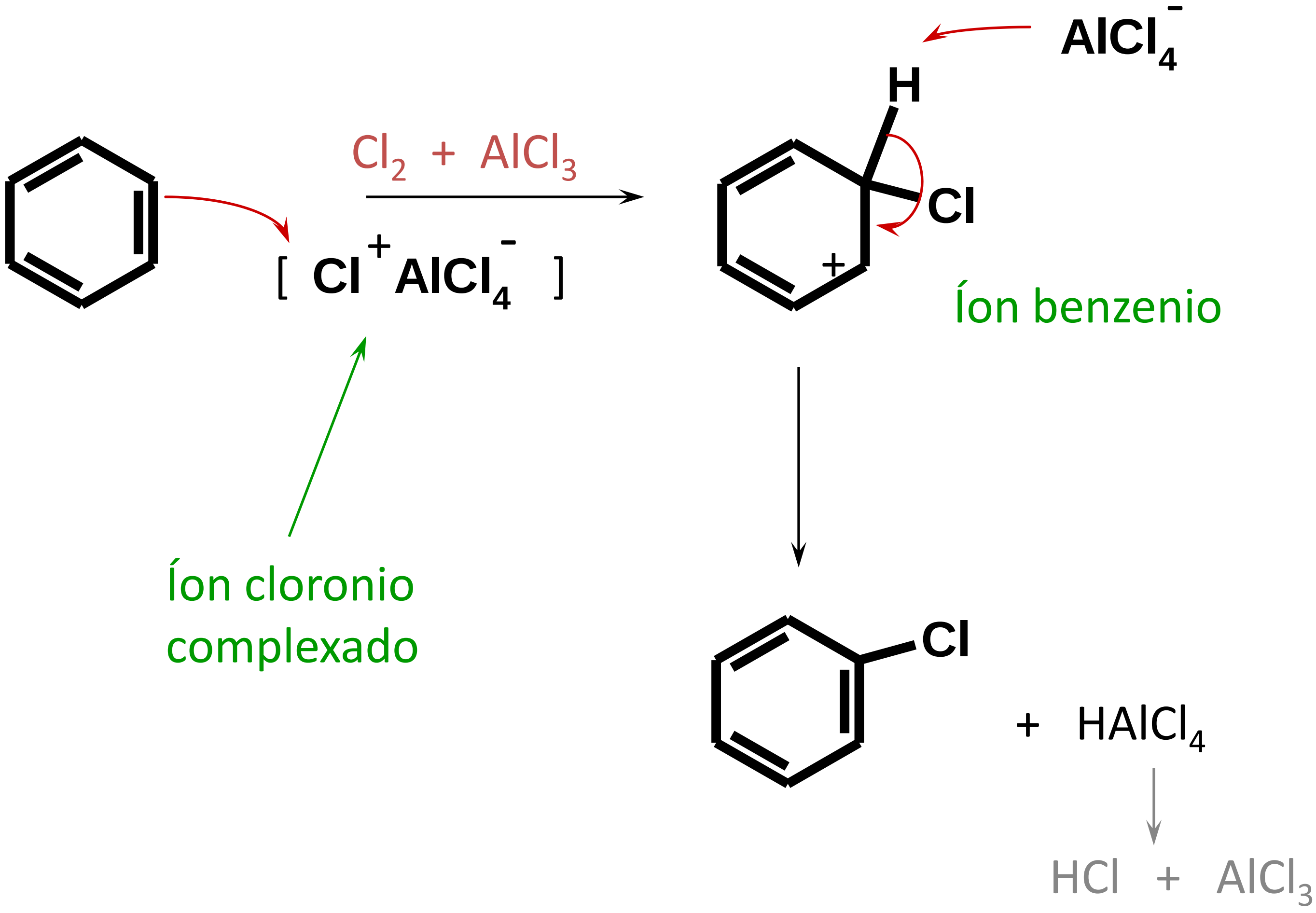
HALOGENAÇÃO

Formação do Complexo Íon Cloronio



Complexo
íon clorônio

Cloração do Benzeno

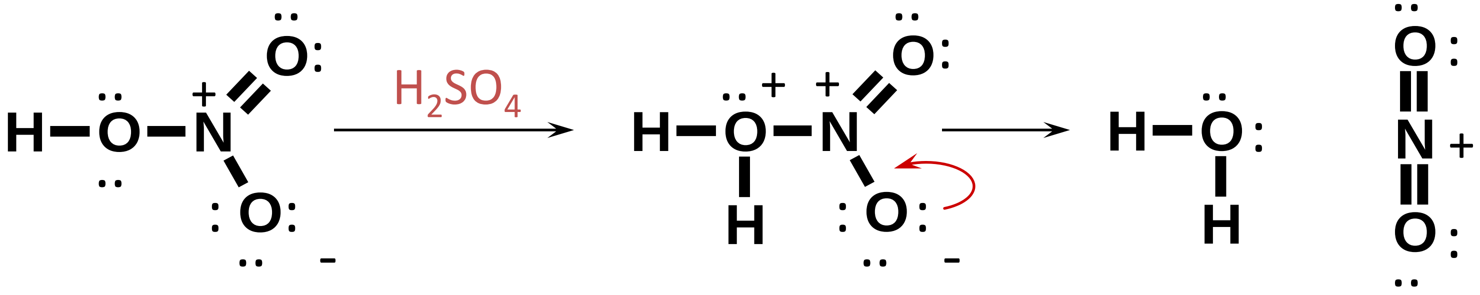


Íon benzenio

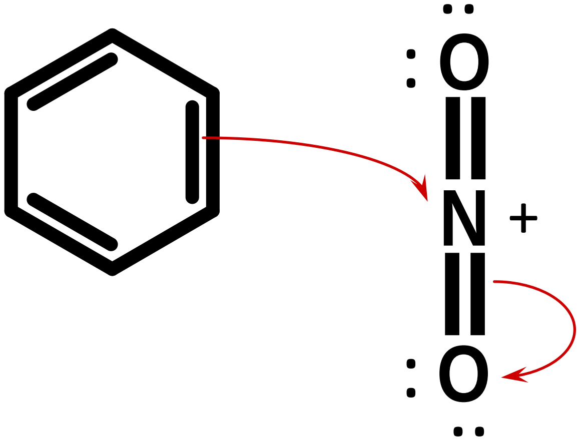
Íon cloronio complexado

NITRAÇÃO

Formação do íon Nitrônio

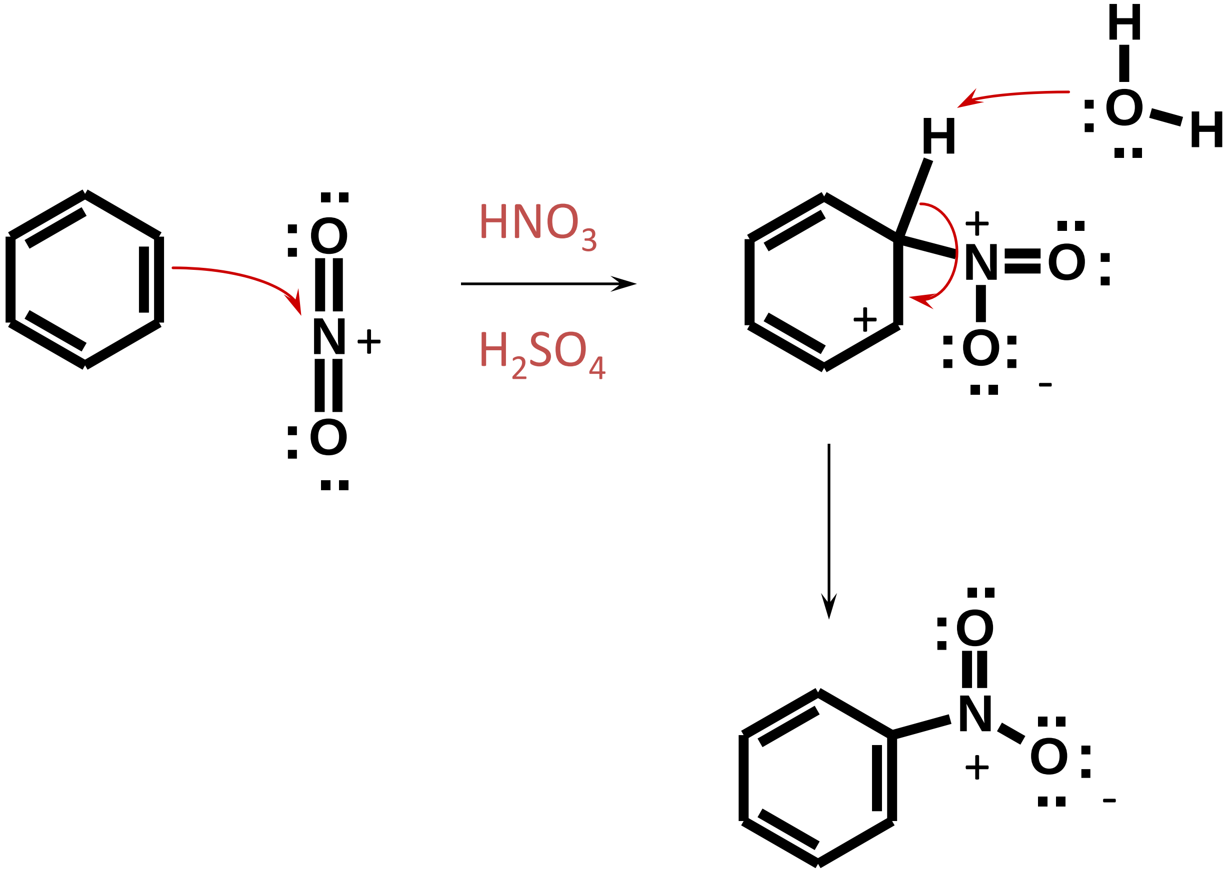


Íon nitrônio



Ótimo Eletrófilo
Reage com benzeno.

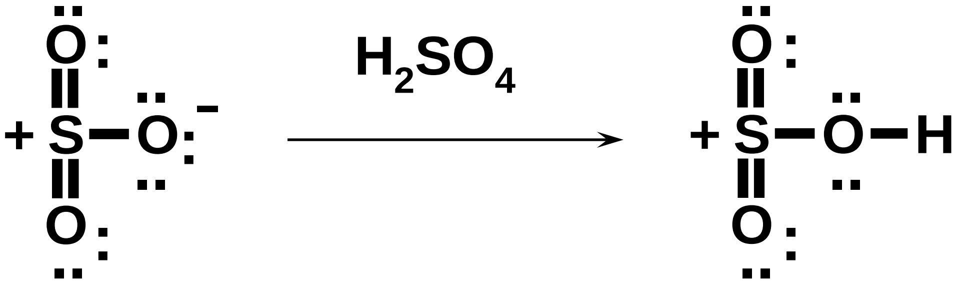
Nitração do Benzeno



SULFONAÇÃO

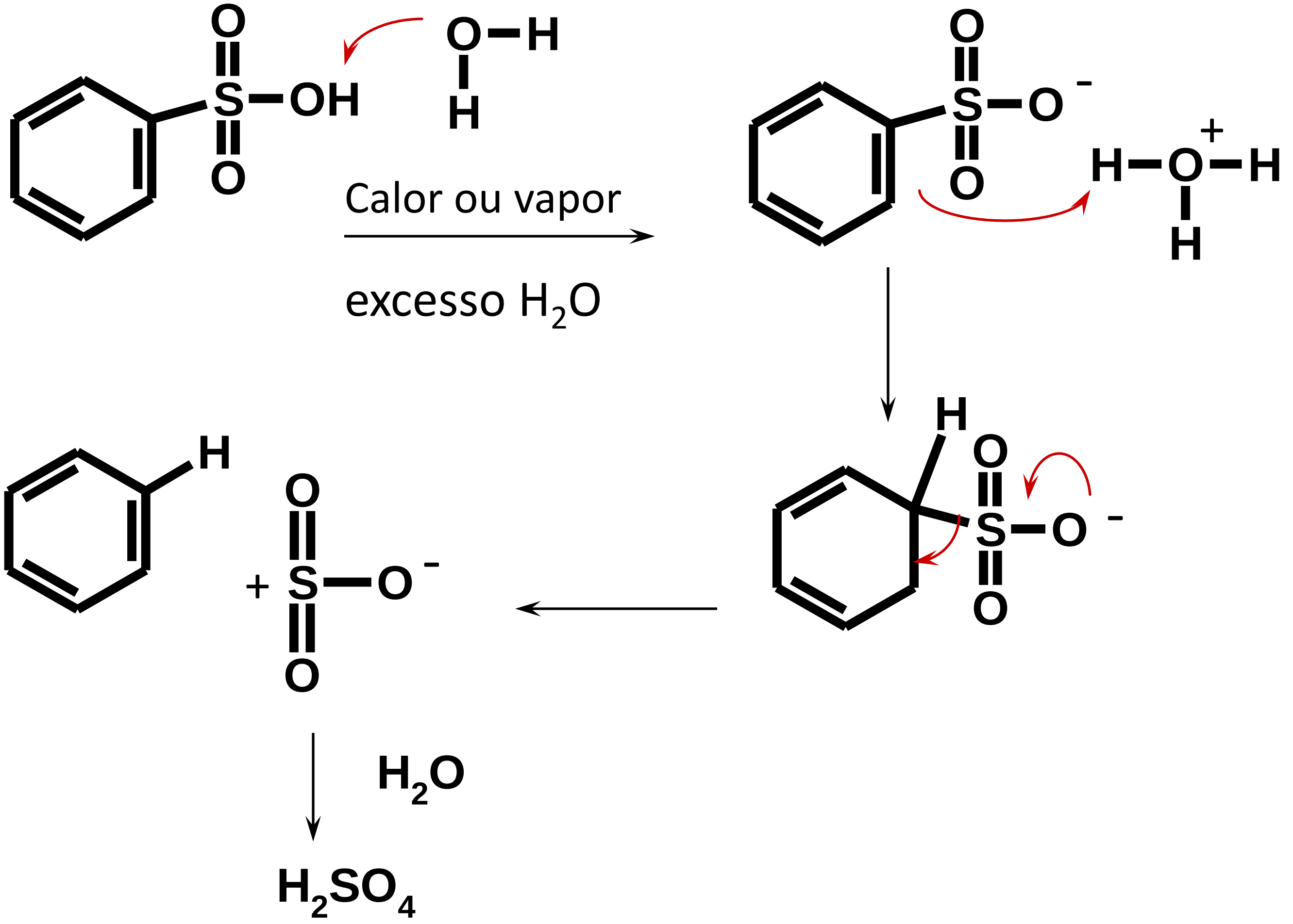
Ácido Sulfúrico Fumegante

H_2SO_4 - SO_3

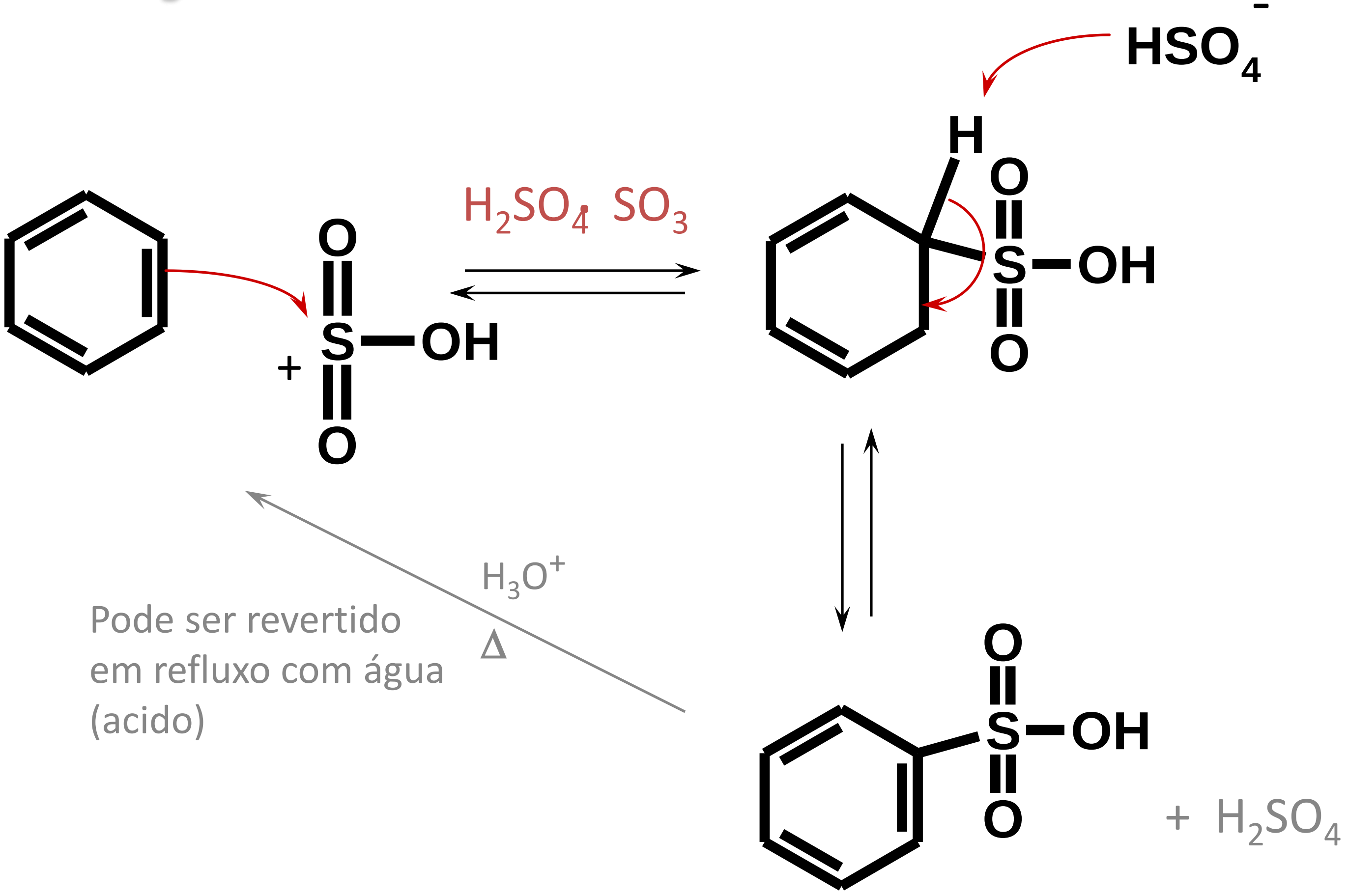


Trióxido de enxofre

REMOÇÃO DO GRUPO SULFONICO



Sulfonação do Benzeno

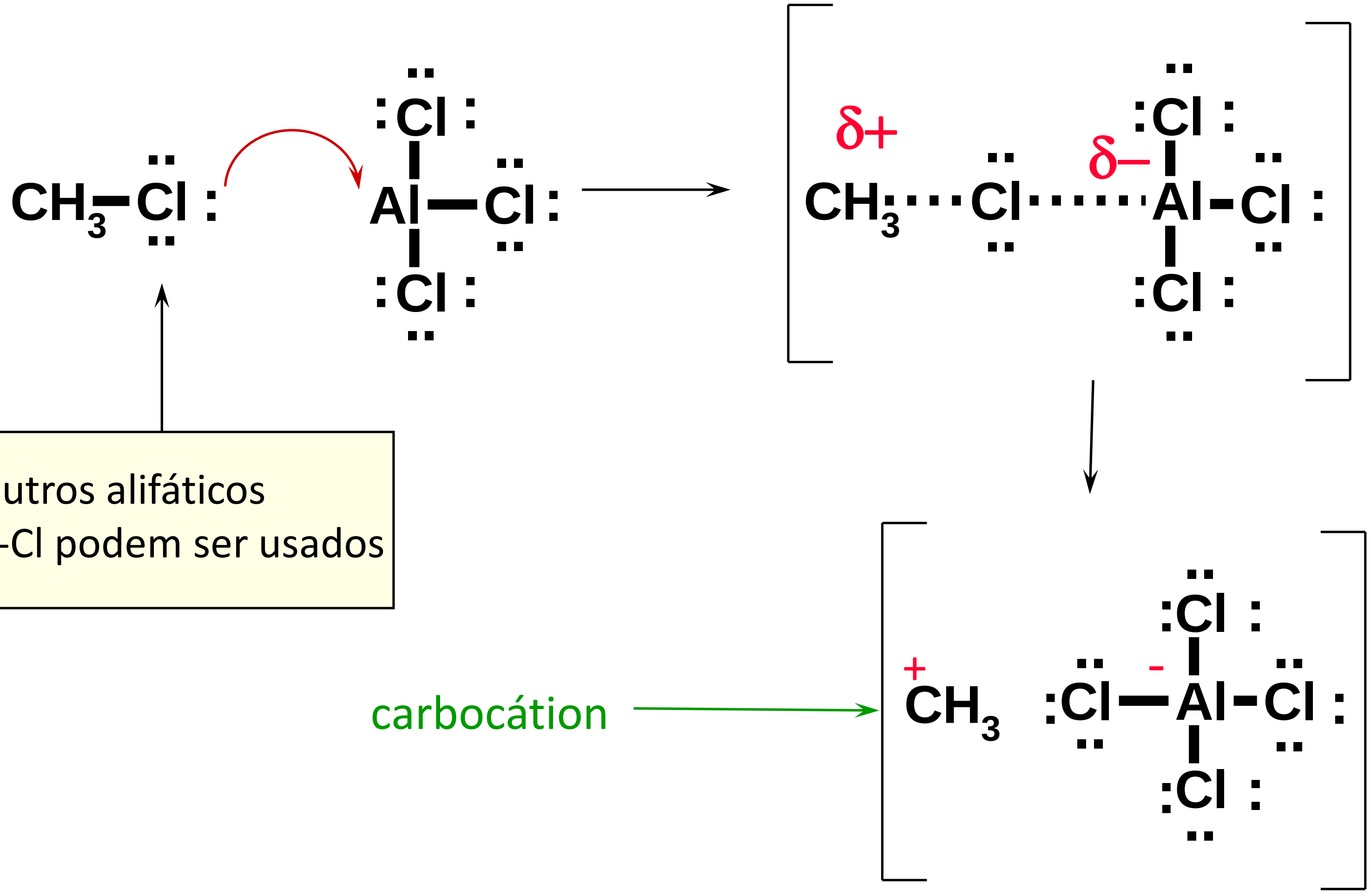


Pode ser revertido
em refluxo com água
(acido)

REAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS

ALQUILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS

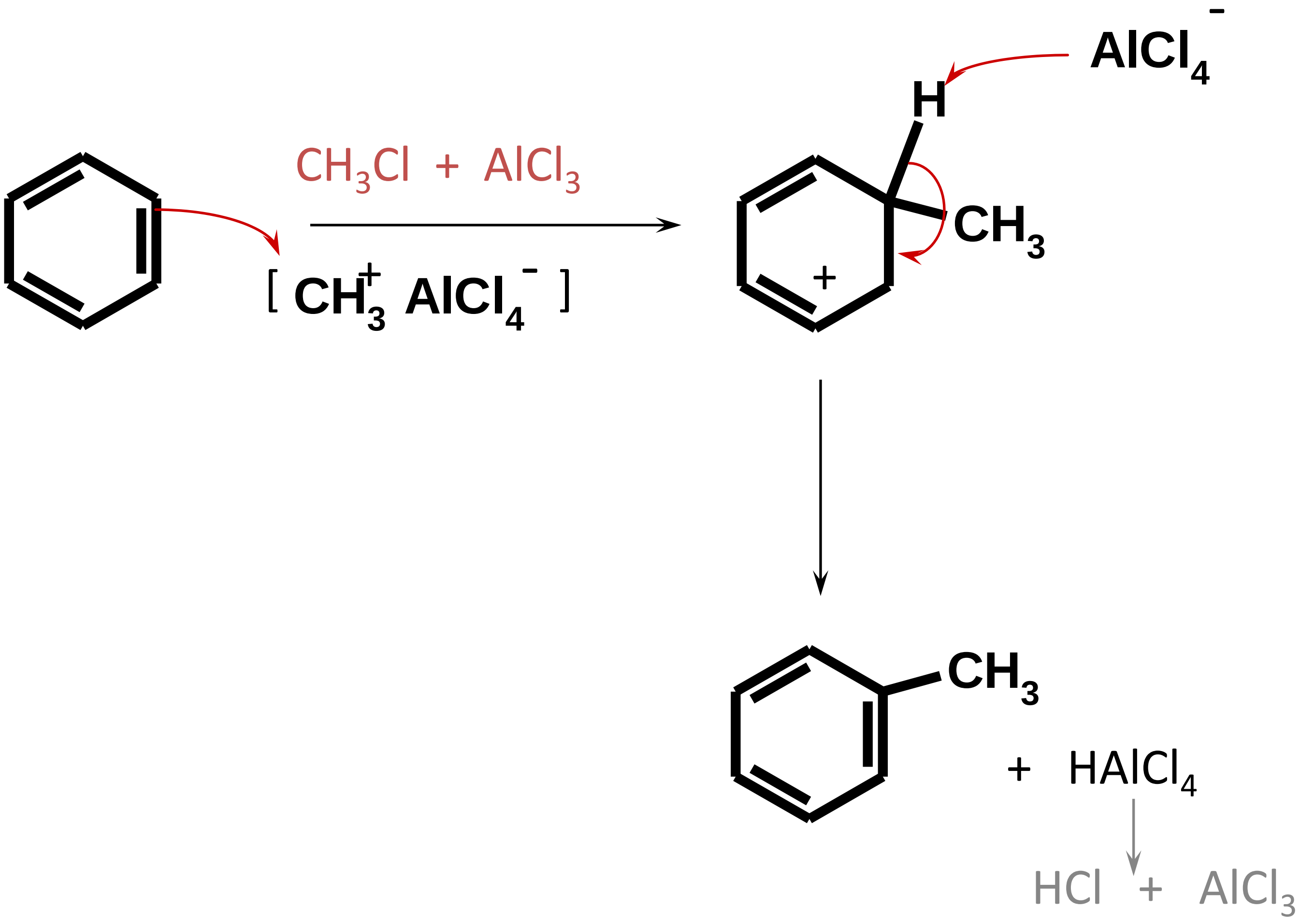
Formação de Carbocation



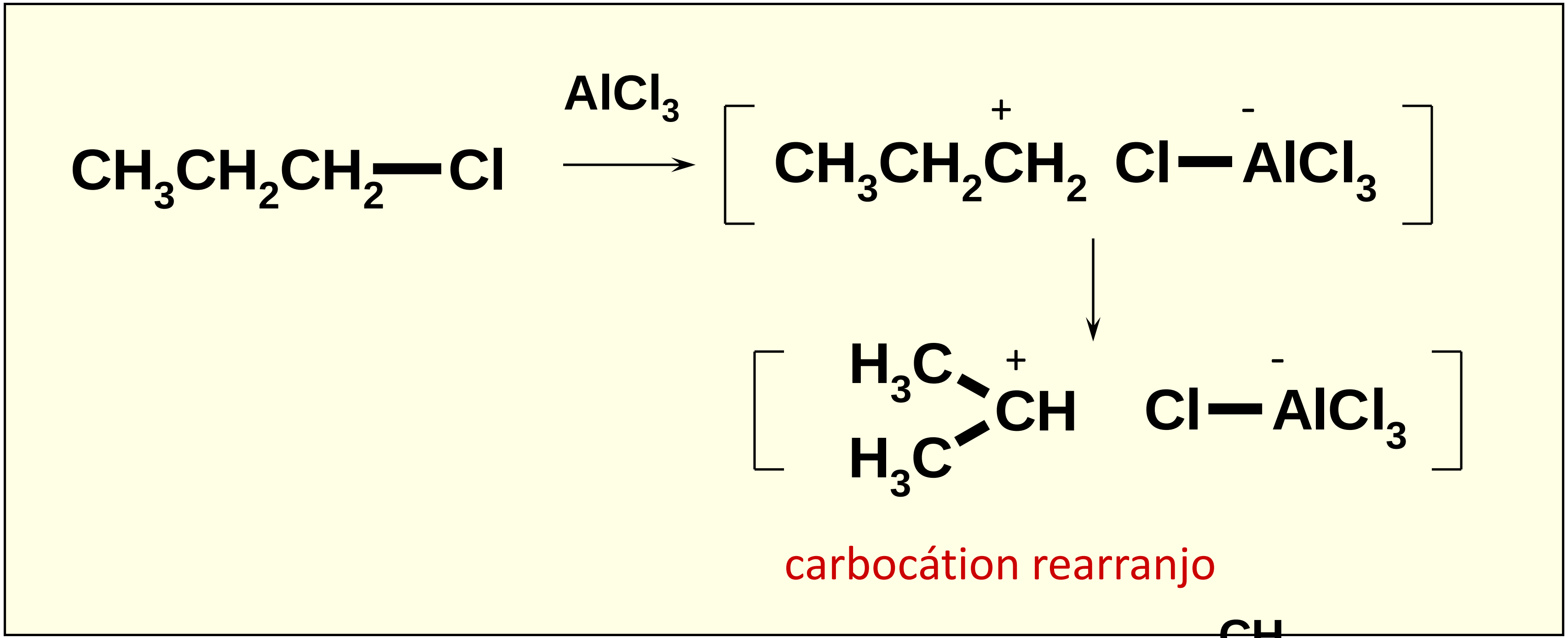
Outros alifáticos
R-Cl podem ser usados

carbocátion

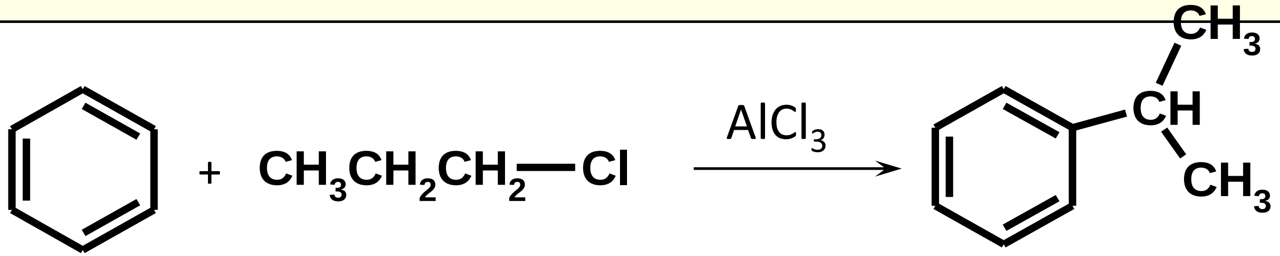
Alquilação Friedel-Crafts



REARRANJOS NAS REAÇÕES DE FRIEDEL-CRAFTS

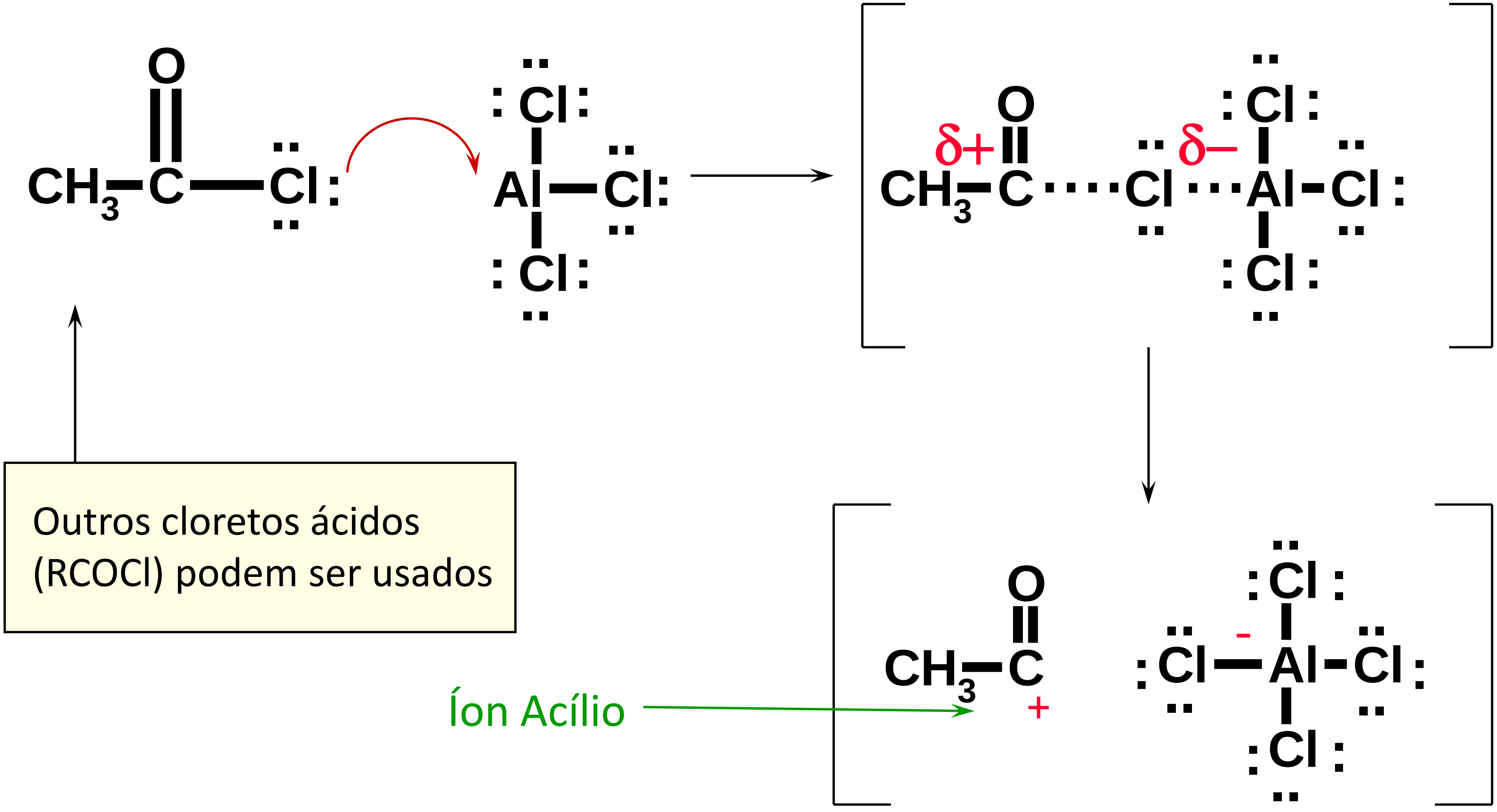


carbocátion rearranjo



FRIEDEL-CRAFTS ACILAÇÃO

Formação do íon Acílio

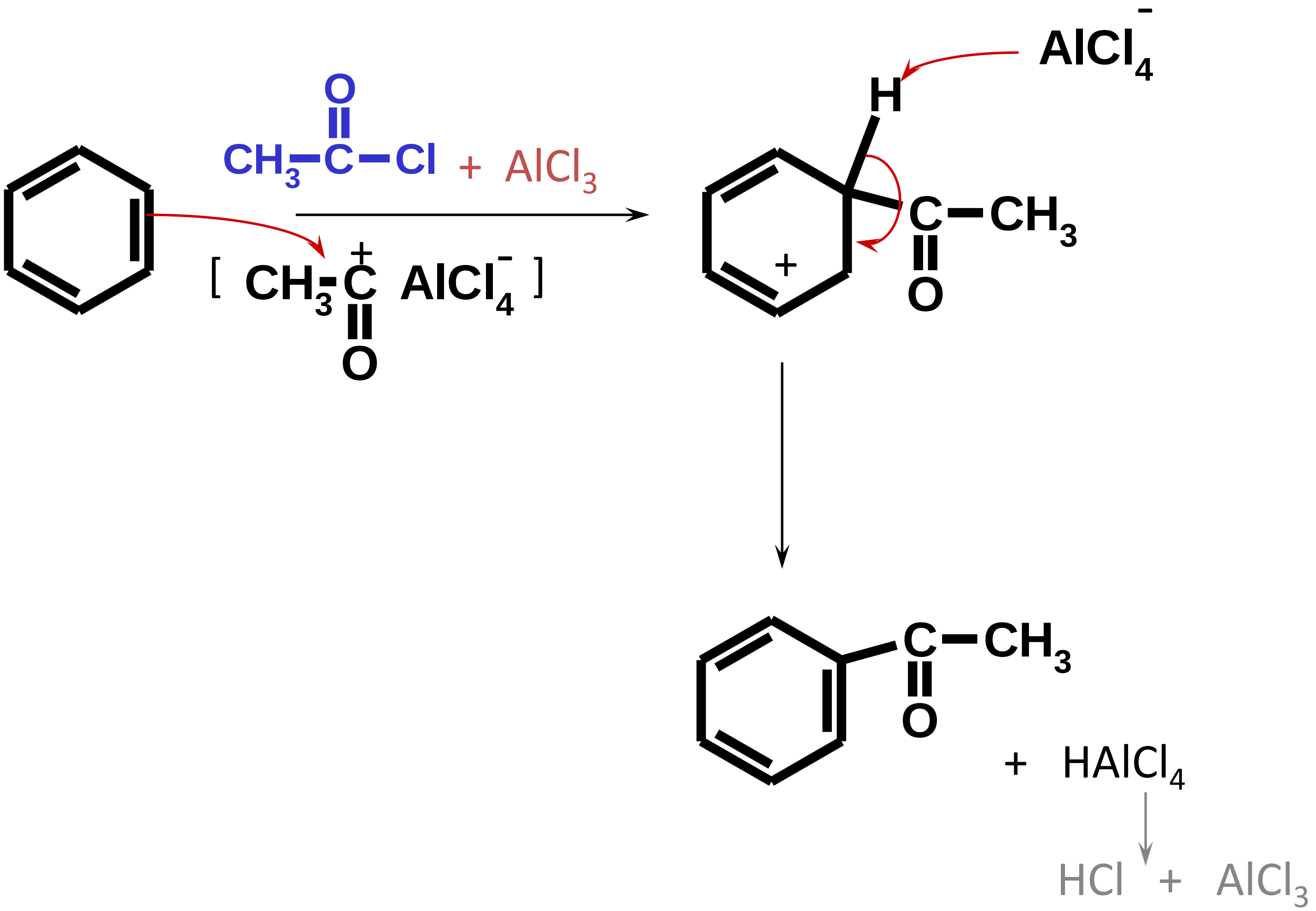


Outros cloretos ácidos (RCOCl) podem ser usados

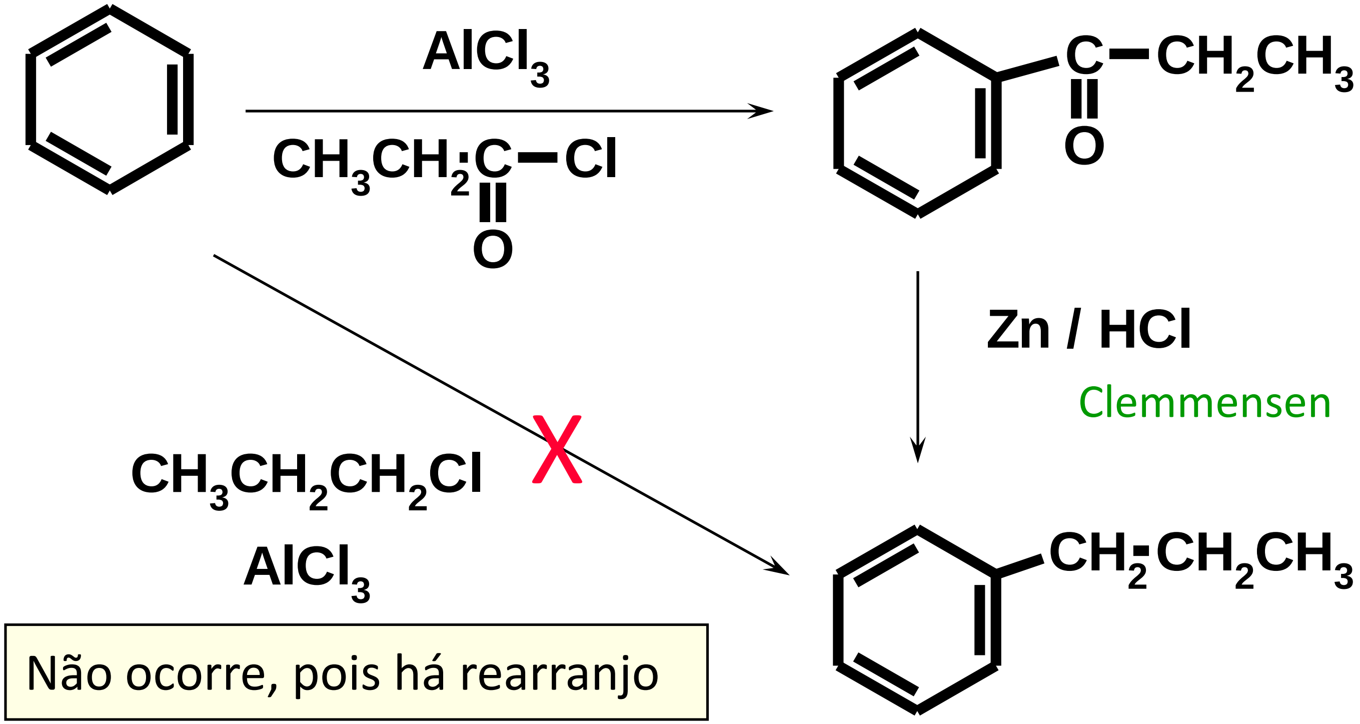
Íon Acílio

Não ocorre Rearranjo

Acilação de Friedel-Crafts



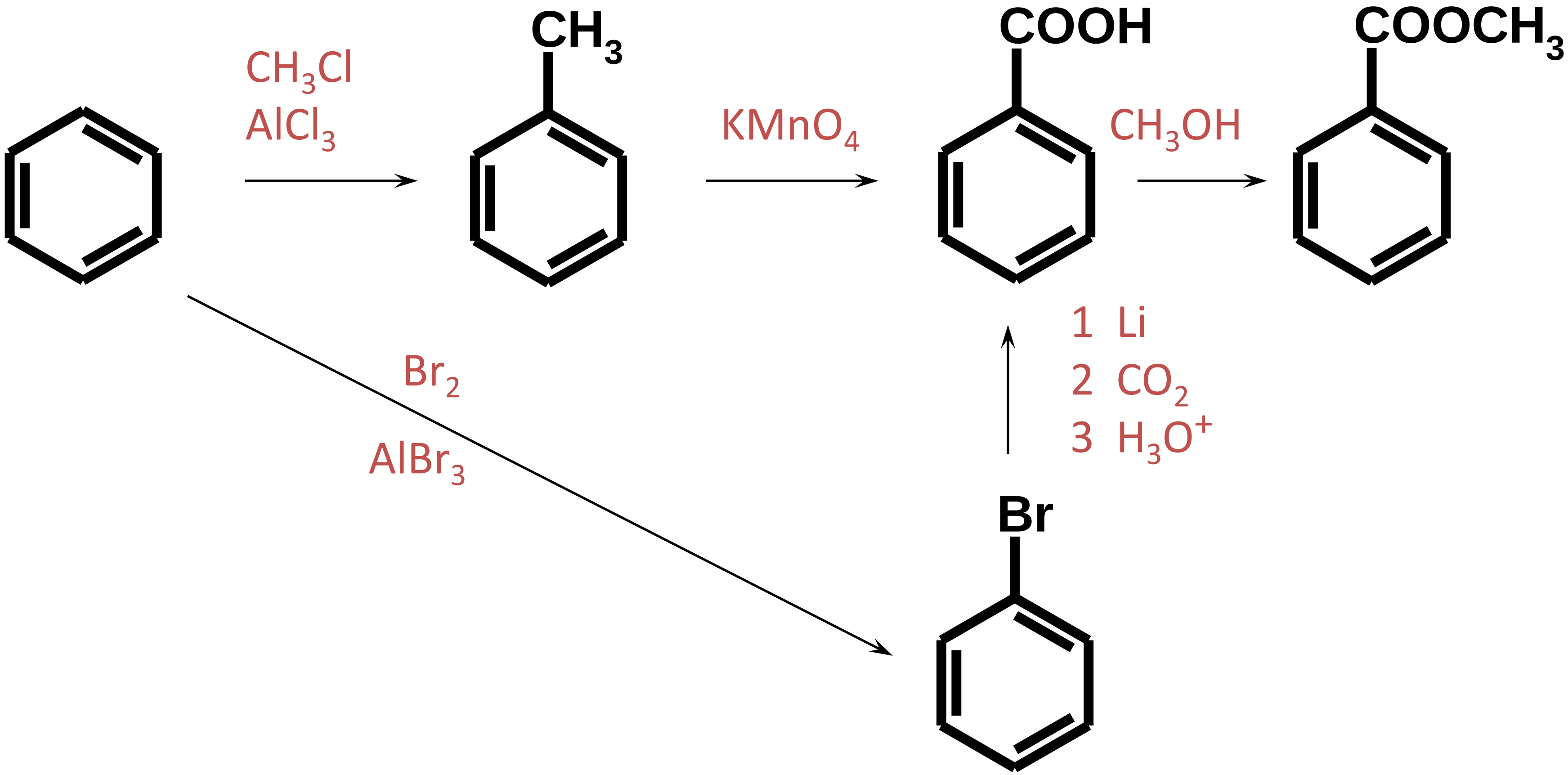
CADEIAS LINEARES SÃO ADICIONADAS VIA ACILAÇÃO (sem rearranjo) E REMOÇÃO DE C=O



Não ocorre, pois há rearranjo

Síntese do Ácido Benzóico

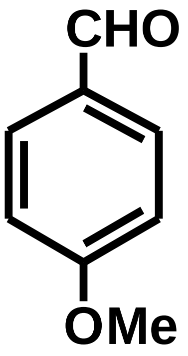
Síntese do Ácido Benzóico e Benzoatos



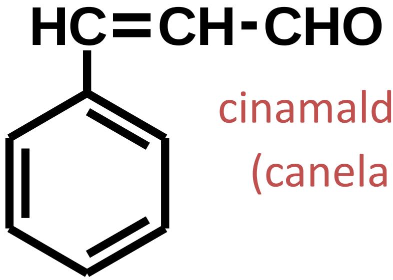
AROMATICO ?

Qual a origem deste termo ?

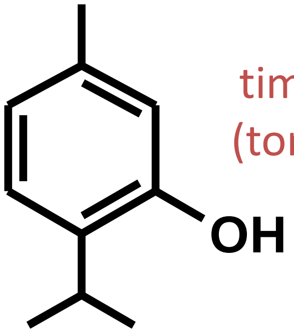
COMPOSTOS COM ODOR (ESPECIARIAS)



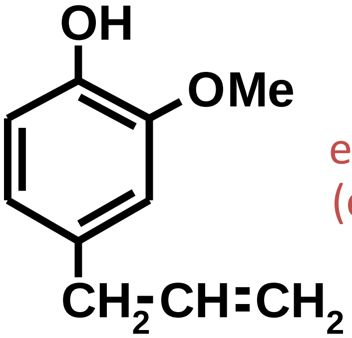
Anisaldeído
(anis)



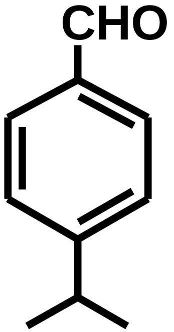
cinamaldeído
(canela)



timol
(tomilho)



eugenol
(cravo)



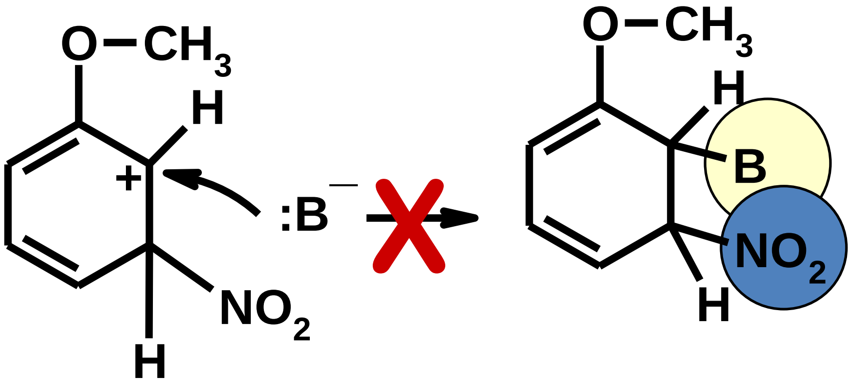
cuminaldeído
(cominho)

Compostos tendo anel benzênico eventualmente podem ser conhecidos como “COMPOSTOS AROMATICOS”

Atualmente os químicos tem uma definição diferente para “AROMATICOS”

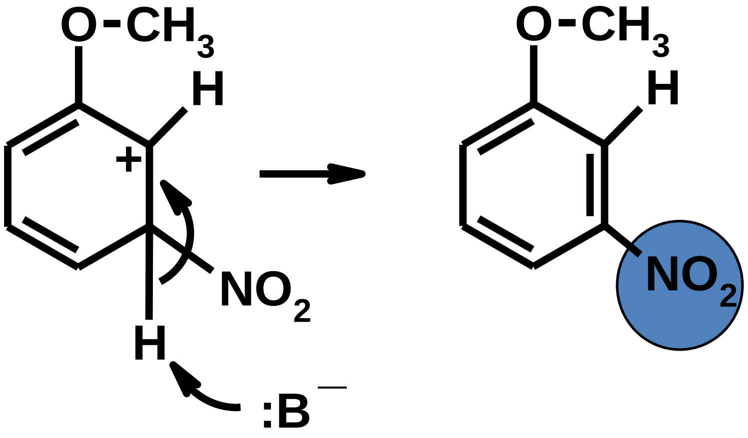
ORIENTAÇÃO E REATIVIDADE
ATIVAÇÃO / DESATIVAÇÃO

COM O ÍON ARENIO OCORRE ELIMINAÇÃO EM VEZ DE ADIÇÃO



REAÇÃO DE ADIÇÃO

perde caráter aromático



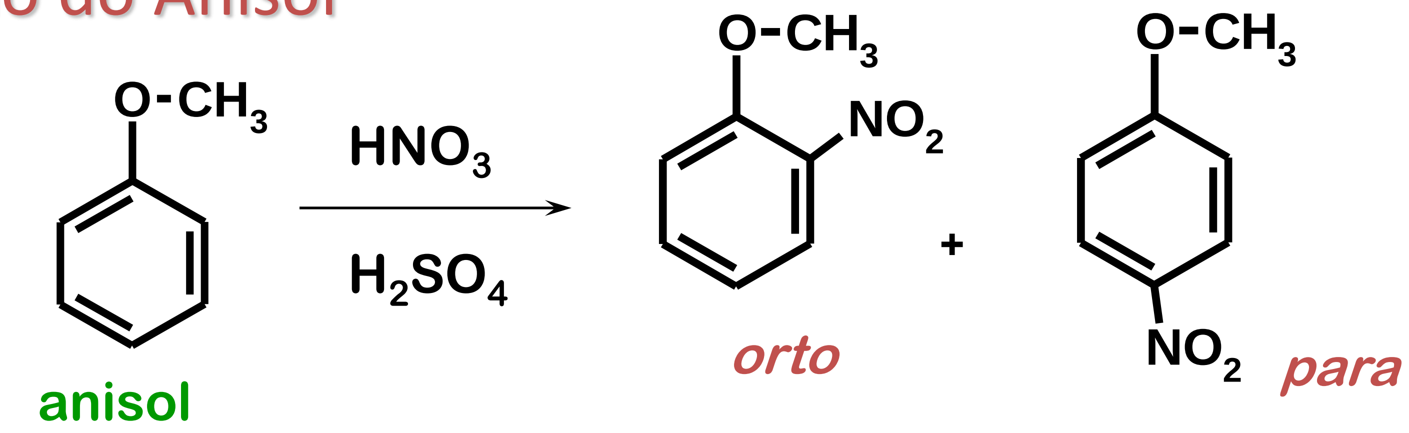
REAÇÃO DE ELIMINAÇÃO

Restaura o caráter aromático

(36 Kcal / mole)

ANEL ATIVADO

Nitração do Anisol



Reage mais rápido
Que o benzeno

= "ATIVADO"

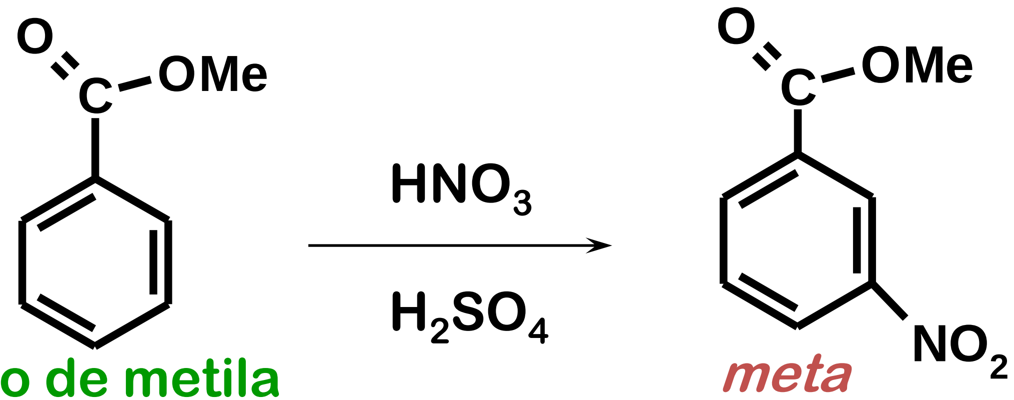
O grupo -OCH$_3$ quando presente no anel forma somente produtos *orto* e *para* substituídos, e não meta.

Substituintes com este efeito são denominados *o,p* dirigentes

E geralmente ativam o anel.

ANEL DESATIVADOS

Nitração do Benzoato de Metila



Benzoato de metila

**Menos reativa
Que o benzeno**

= "DESATIVANTE"

O grupo -COOMe quando presente no anel forma produto *meta*, e não *orto* ou *para* substituídos.

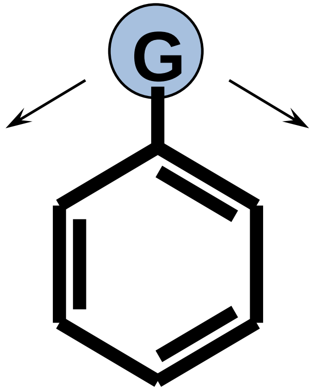
**Substituintes com este efeito são denominados *m* dirigentes
E geralmente desativam o anel.**

CLASSIFICAÇÃO DE SUBSTITUINTES

A maioria dos substituintes do anel se enquadram em uma destas duas categorias:

_o,p_ - dirigentes

Ativam o anel



_m_- dirigentes

Desativam o anel

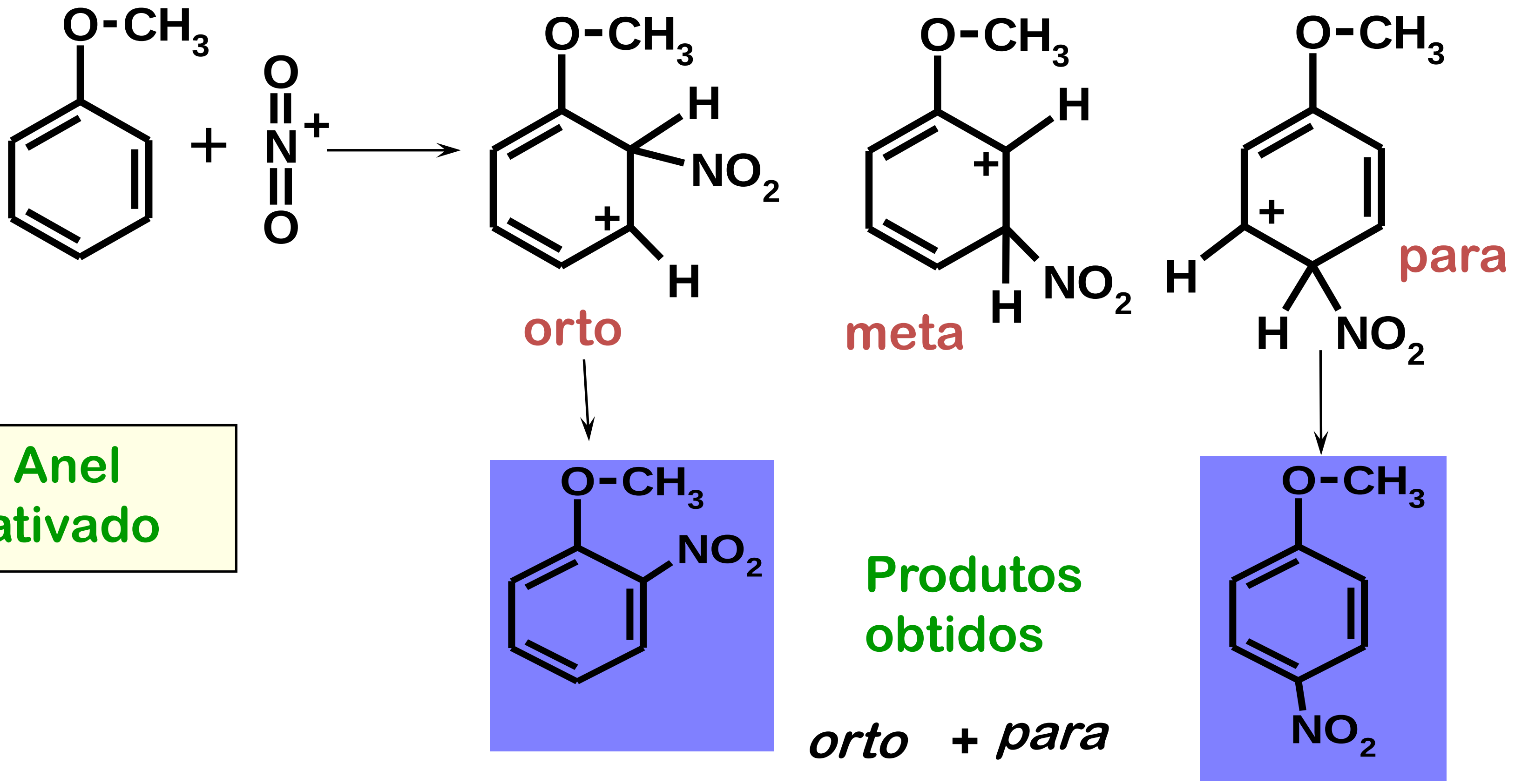
Sempre comparando ao Benzeno, pois trocamos o **H** por **G**

Vamos analisar cada espécie a fim de compreender as diferenças...

NITRAÇÃO DO ANISOL

Nitração do Anisol

Intermediário íon Arênio

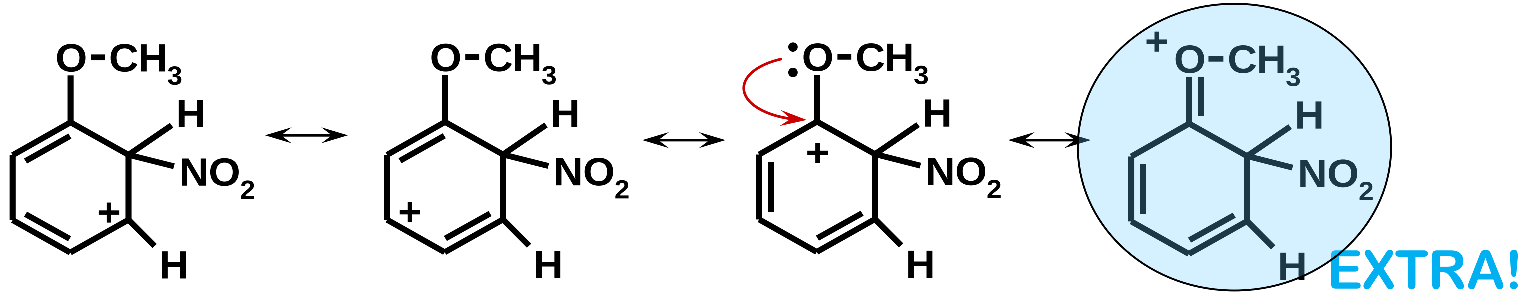


Anel ativado

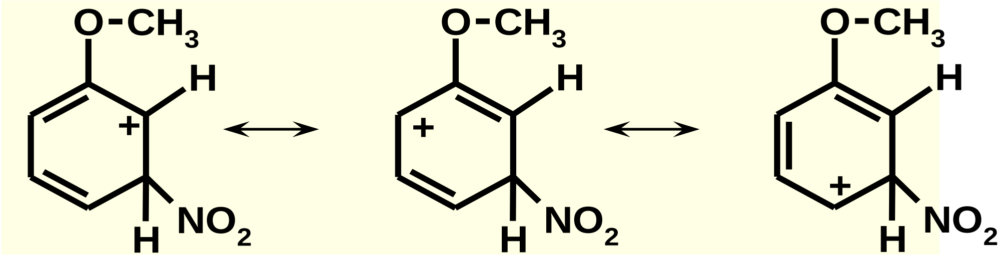
Produtos obtidos

orto* + *para

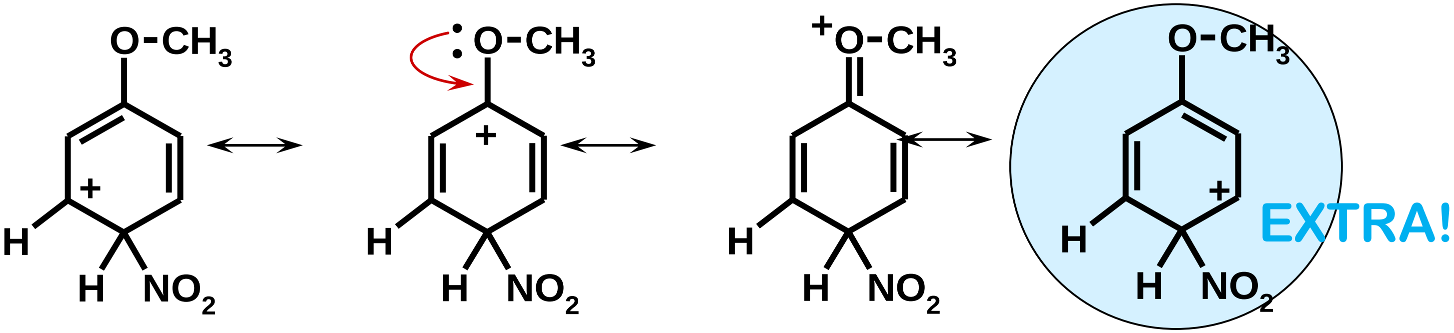
orto



meta



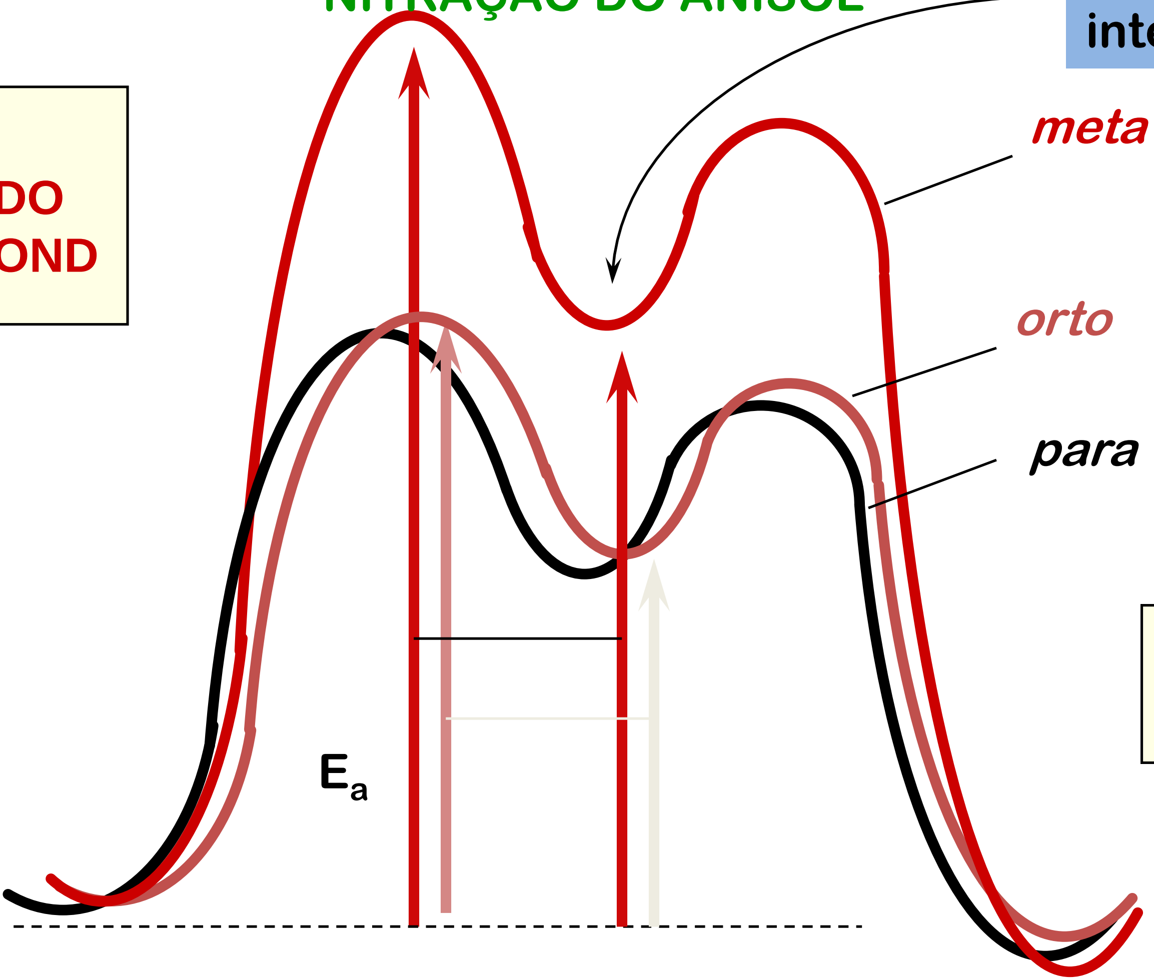
para



Perfil de Energia

NITRAÇÃO DO ANISOL

Lembre:
POSTULADO DE HAMMOND



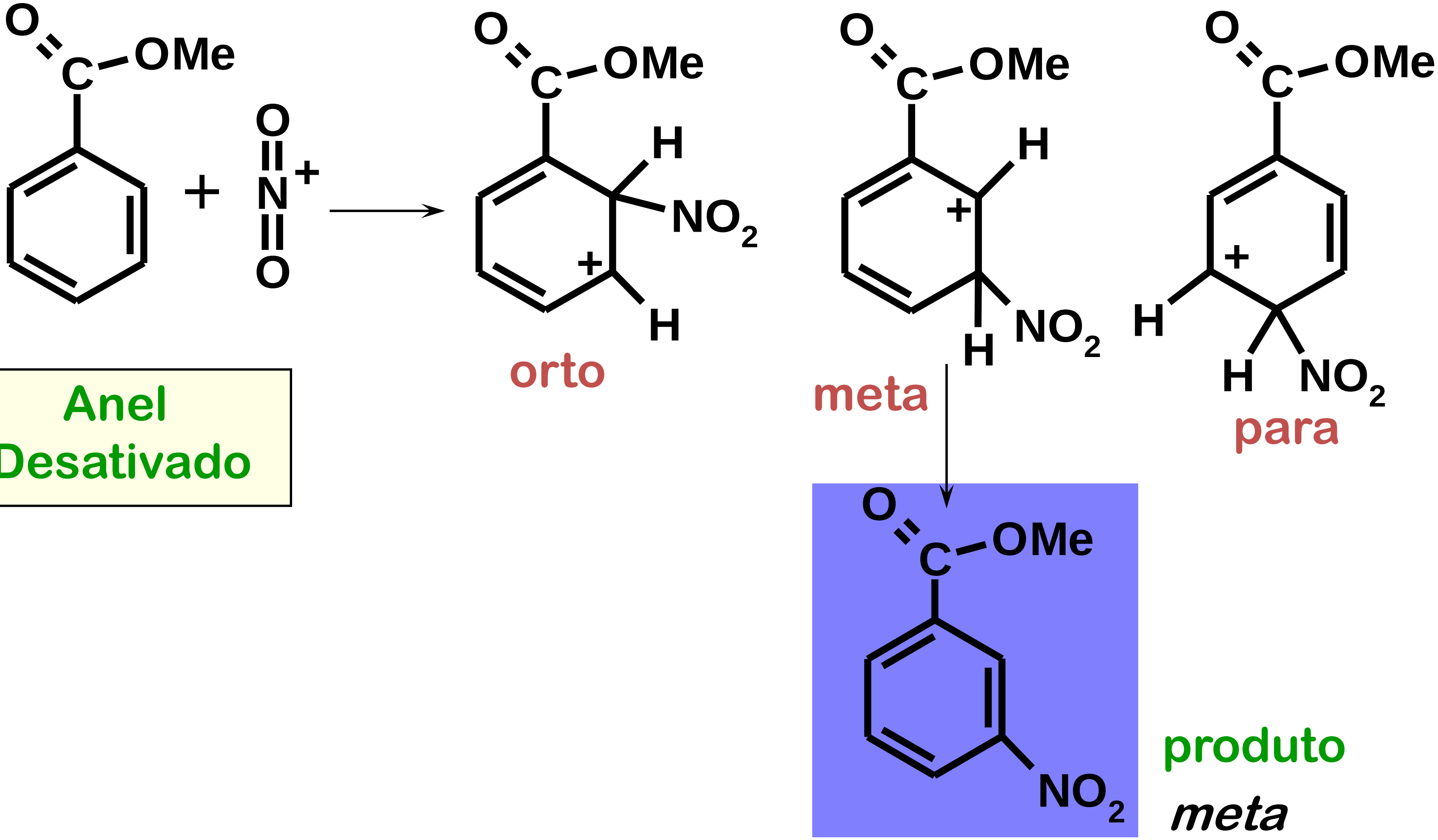
Arênio intermediário com maior efeito de ressonância

orto-para Dirigente

NITRAÇÃO DO BENZOATO DE METILA

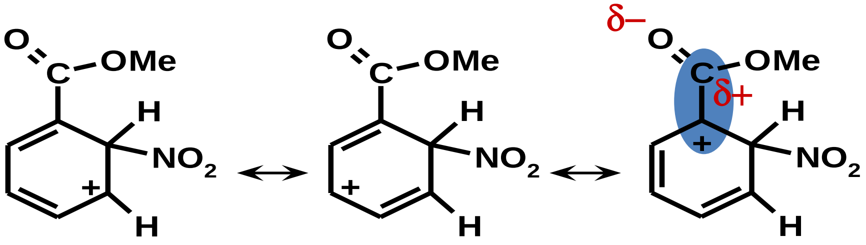
Nitração do Benzoato de Metila

Intermediário íon Arênio



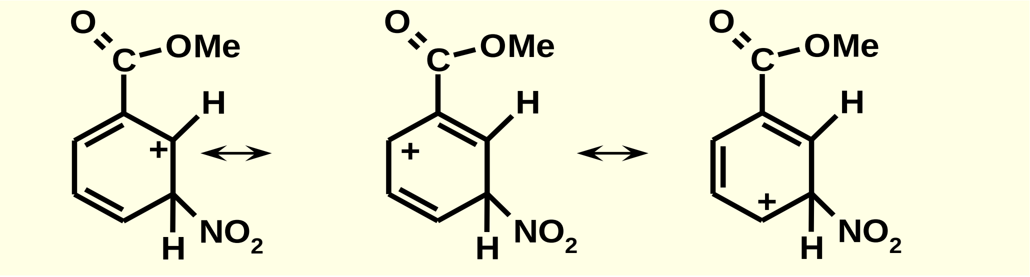
Anel Desativado

orto

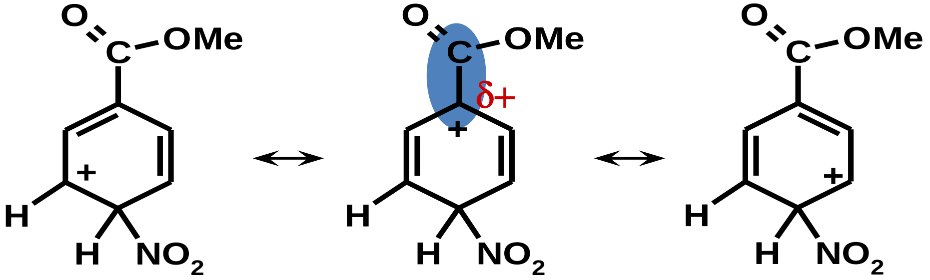


ruim

meta



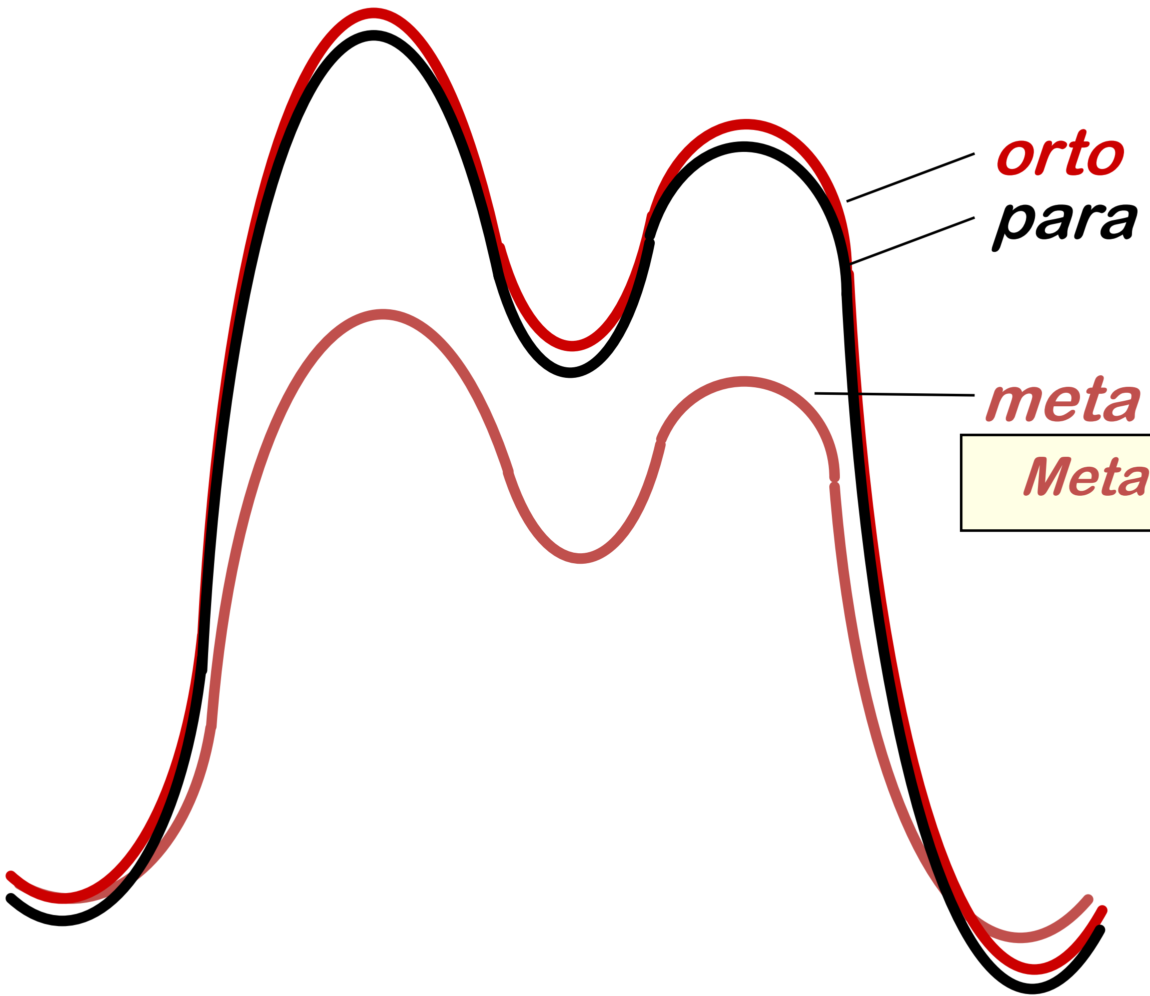
para



ruim

Energia Perfil

NITRAÇÃO DO BENZOATE DE METILA



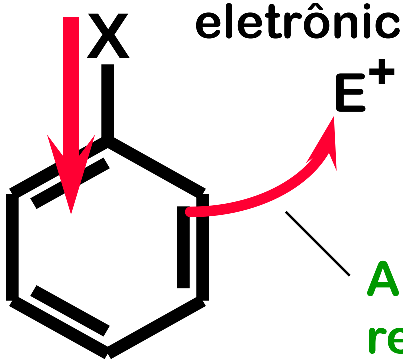
algumas estruturas de ressonância do íon Arênio têm uma estrutura com alta E

Meta dirigente

ORIENTAÇÃO EM MONOSUBSTITUÍDOS

Grupos *orto, para* – Dirigente

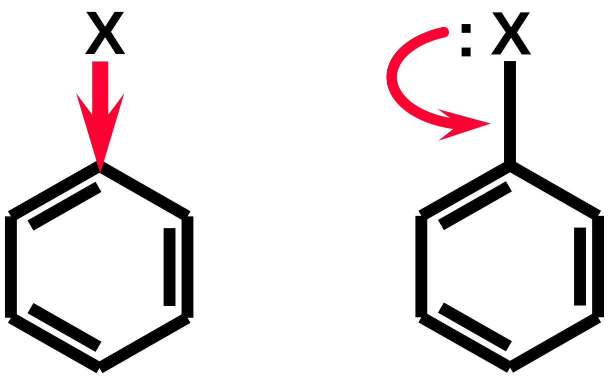
Grupos que doam elétrons aumenta a densidade eletrônica do anel. (↑E_{HOMO})



Aumenta a reatividade

Estes grupos ativam o anel, tornam mais <u>reativo</u>.

PERFIL:

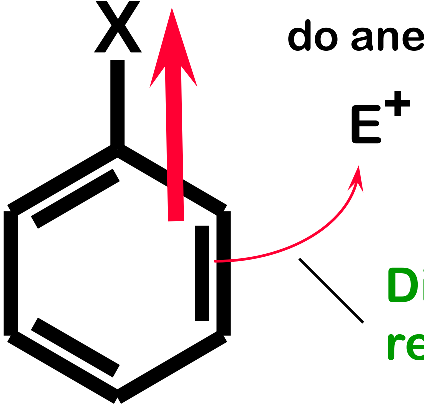


+I Substituinte	**+R Substituinte**
CH_3-	$CH_3\text{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\text{-}$
R-	$CH_3\text{-}\ddot{N}\text{-}$
	$\text{-}\ddot{N}H_2$
	$\text{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\text{-}H$

O efeito +R ativa o anel Mais fortemente que o efeito +I.

Grupos *meta* - Dirigente

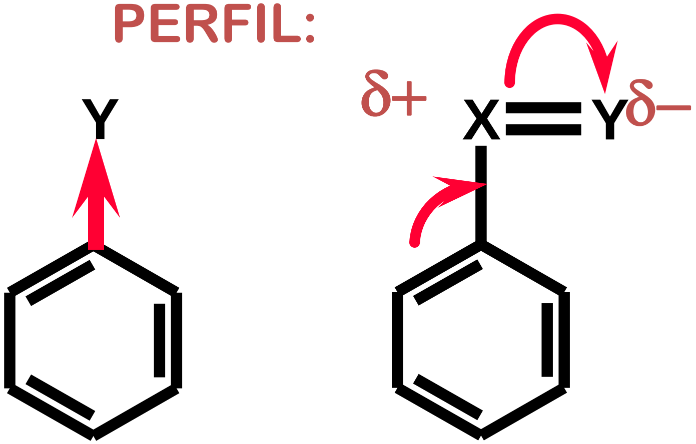
Grupos que diminuem a densidade eletrônica do anel. (↓E_{LUMO})



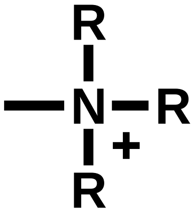
Diminui a reatividade

Estes grupos “desativam” o anel , tornando menos reativo.

PERFIL:



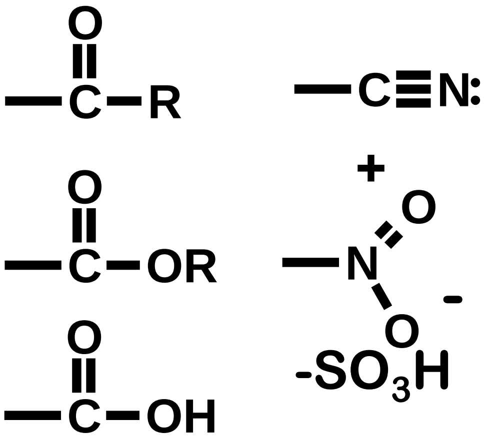
-I Substituinte



$-\underset{R}{\overset{R}{N^{+}}}-R$

$-CCl_3$

-R Substituinte



$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$

$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR$

$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

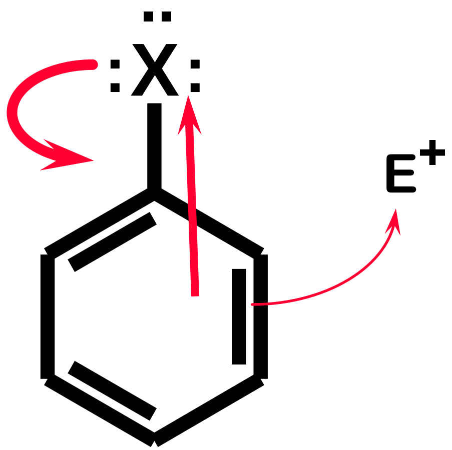
$-C\equiv N:$

$-\overset{+}{N}(=O)-O^{-}$

$-SO_3H$

Haletos - *o,p* Dirigentes / Desativante

A EXCESSÃO



+R / -I / *o, p* / desativantes

-F
-Cl
-Br
-I

Haletos é um caso especial:

Eles são grupos *o,p* dirigentes
E são desativantes

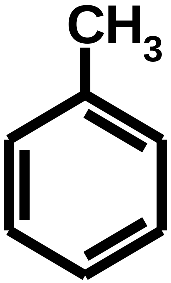
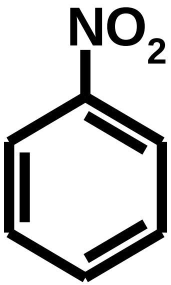
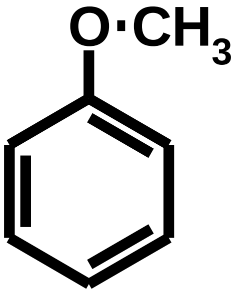
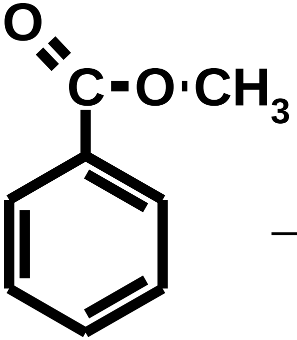
Orientam *o,p* (efeito +R)

São desativantes (efeito -I)

Os outros grupos pertence a uma das categorias:

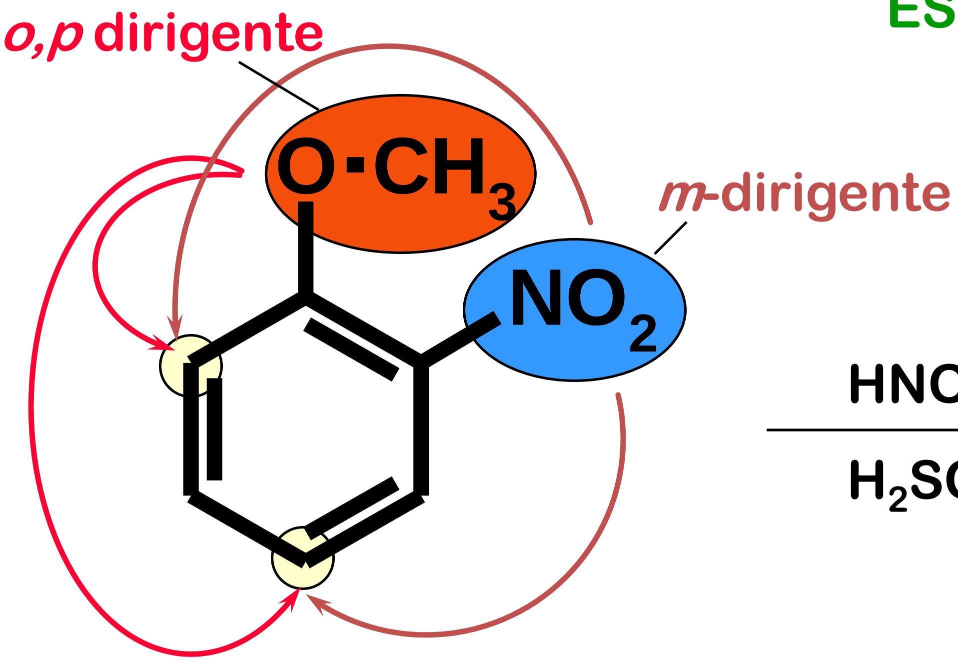
1) **+R / *o,p* / ativante**
2) **+I / *o,p* / ativante**
3) **-R / *m* / desativante**
4) **-I / *m* / desativante**

JUSTIFIQUE !

Reagente	Ativação Orientação	**Reagente**	**Ativação** Orientação
	→ *ativante* *o, p*		→ .... *m*
	→ .... *o, p*		→ *desativante* ....

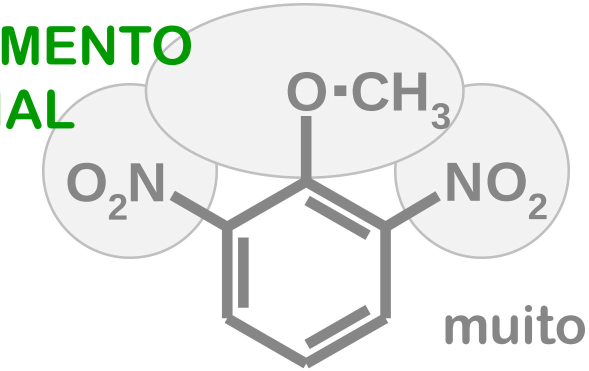
ORIENTAÇÃO EM DISUBSTITUÍDOS

GRUPOS ATUAM MESNO SENTIDO

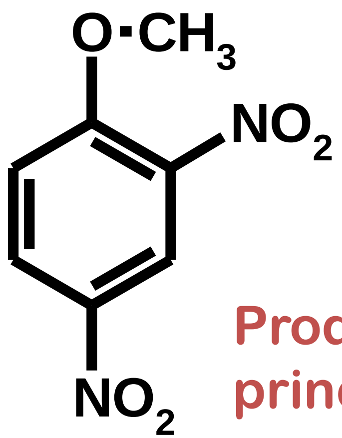


$$\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$$

IMPEDIMENTO ESPACIAL



muito pouco formado

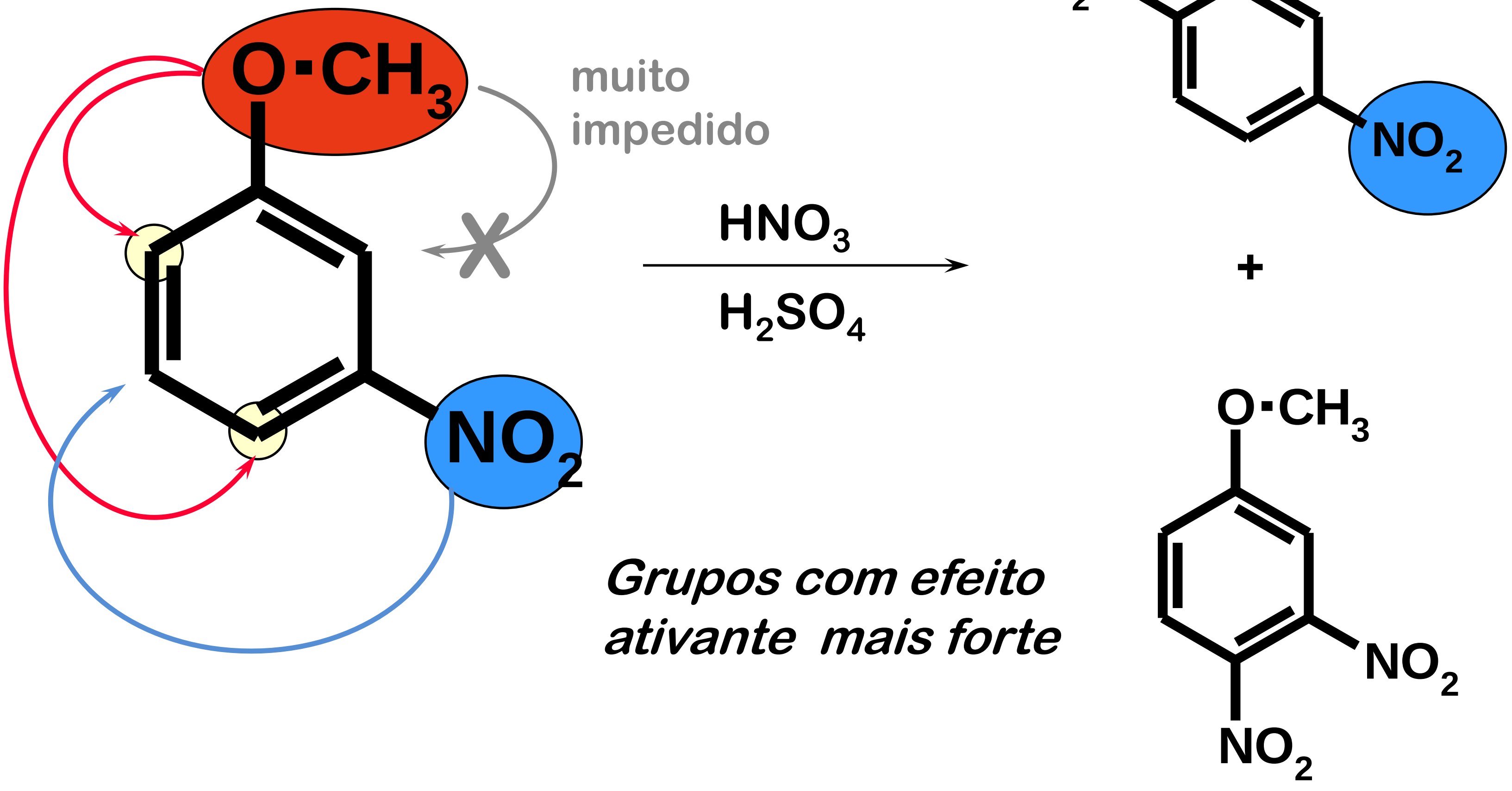


Produto principal

Quando os grupos orientam
Para a mesma posição é fácil
Prever o produto.

GRUPOS COMPETEM

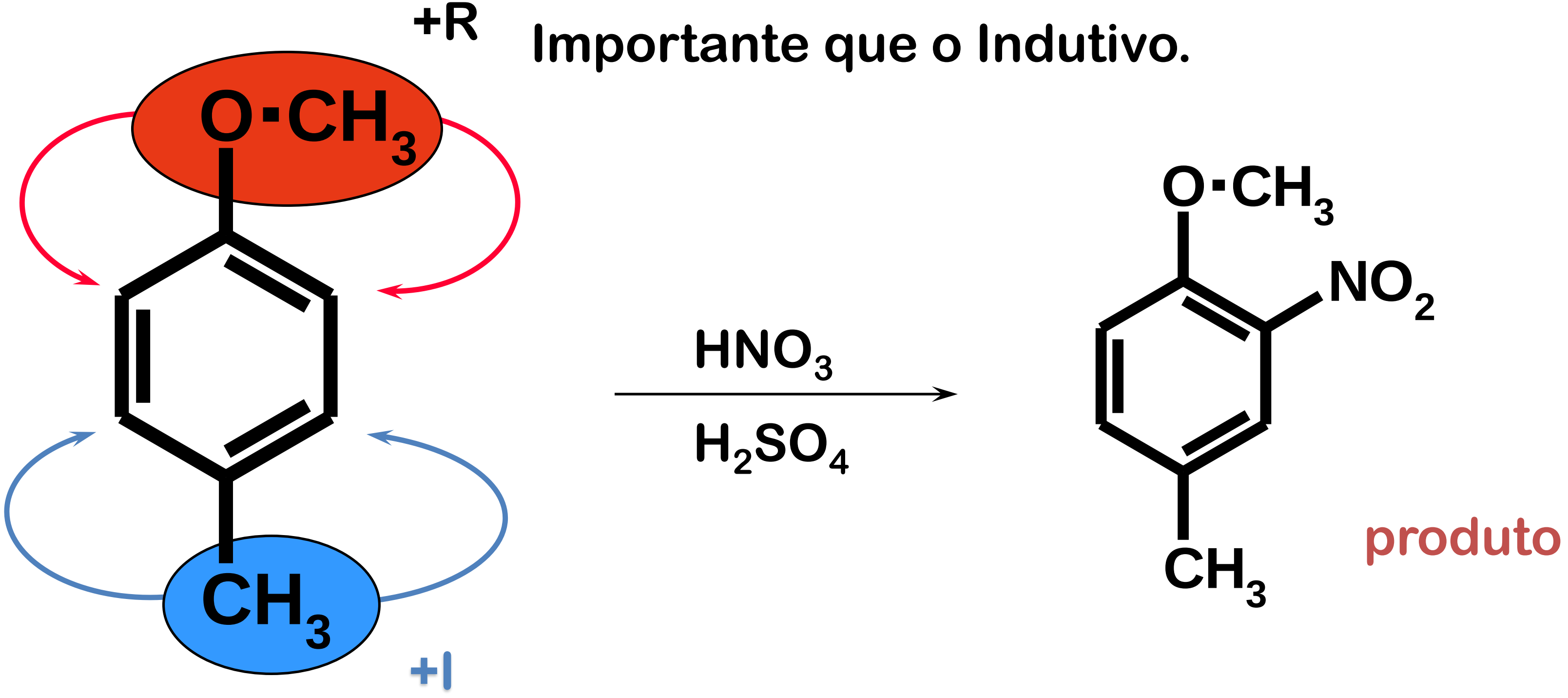
Grupos o,p-dirIgente **PREVALECEM** sobre *m*-dirigente



Grupos com efeito ativante mais forte

EFEITO DE RESSONANCIA VERSUS INDUTIVO

O efeito de ressonância é mais Importante que o Indutivo.



REGRAS GERAIS

1) **Grupos Ativantes (*o,p*) efeito (+R, +I) se sobrepõe Aos grupos desativantes (*m*) efeito (-R,-I).**

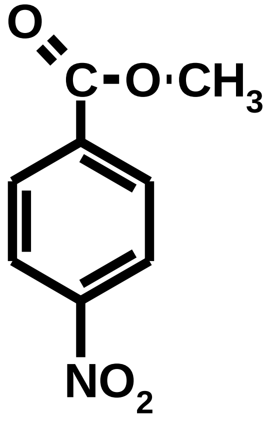
2) **Ressonância (+R) se sobrepões efeito indutivo (+I).**

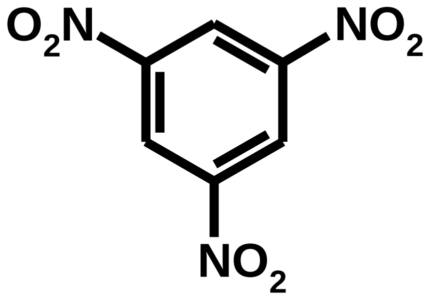
3) **Produtos 1,2,3-Trisubstituted não são formados devido ao impedimento especial e ao efeito -I**

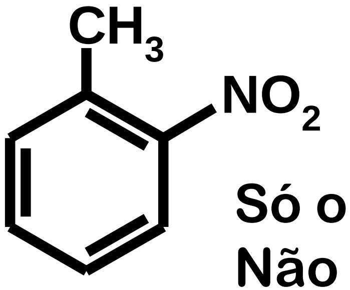
4) **Grupos Volumosos, geralmente temos mais produtos para substituídos que orto substituídos**

5) **Geralmente temos a substituição do H no anel, ao invés de outro grupo**

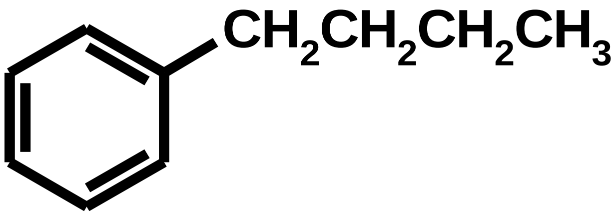
COMO OBTER...







Só orto,
Não o *para*

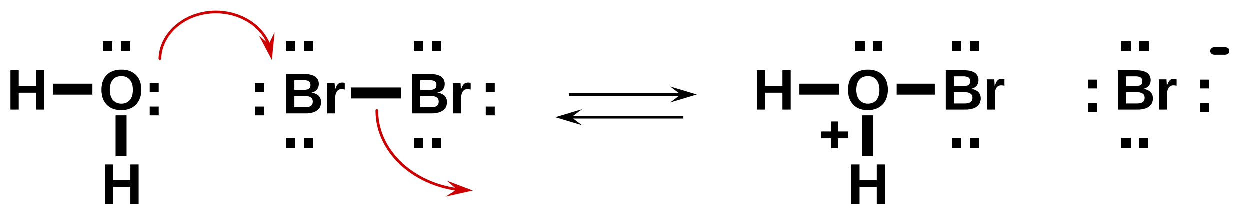


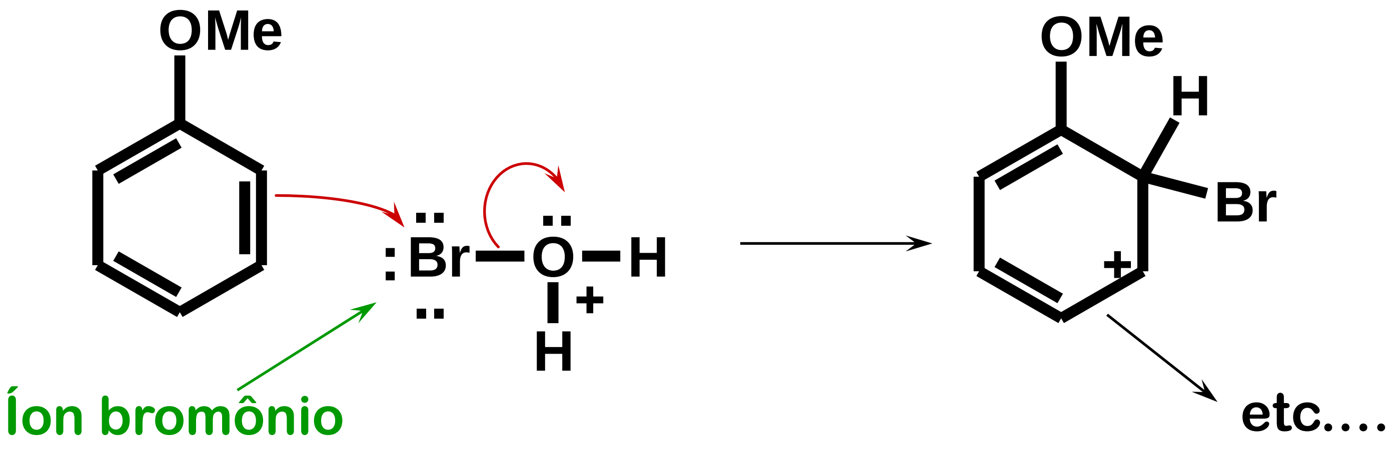
REAGENTE BROMO-ÁGUA

FENÓIS E ANILINAS

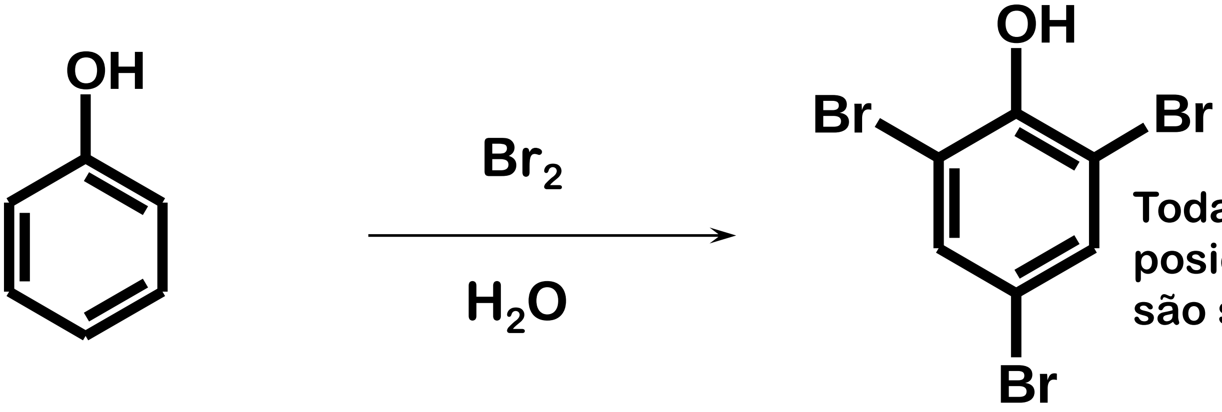
BROMO ÁGUA

Este reagente só funciona com anéis altamente ativado como fenóis, anisois e anilinas.

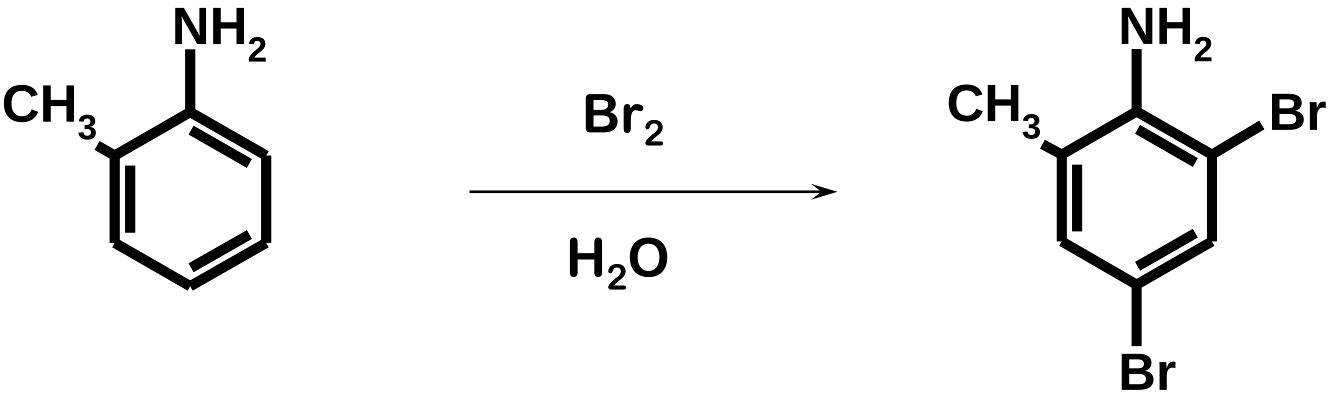




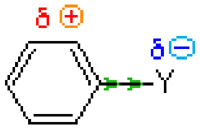
FENOIS E ANILINAS



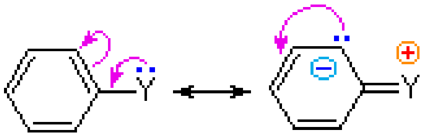
Todas as posições ativadas são substituidas



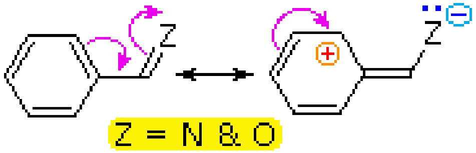
RESUMO



INDUTIVO (-I)
Diminui a densidade eletrônica

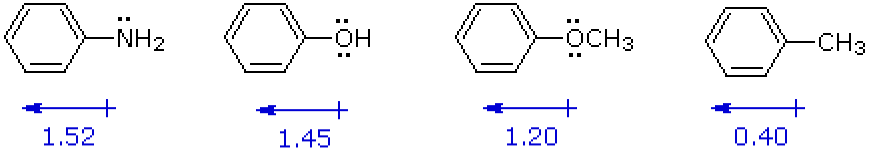


Ressonância (+R)
Aumenta a densidade eletrônica

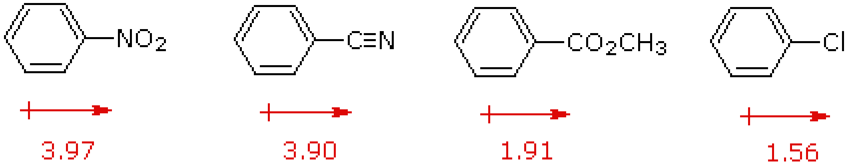


Ressonância (- R)
Diminui a densidade eletrônica

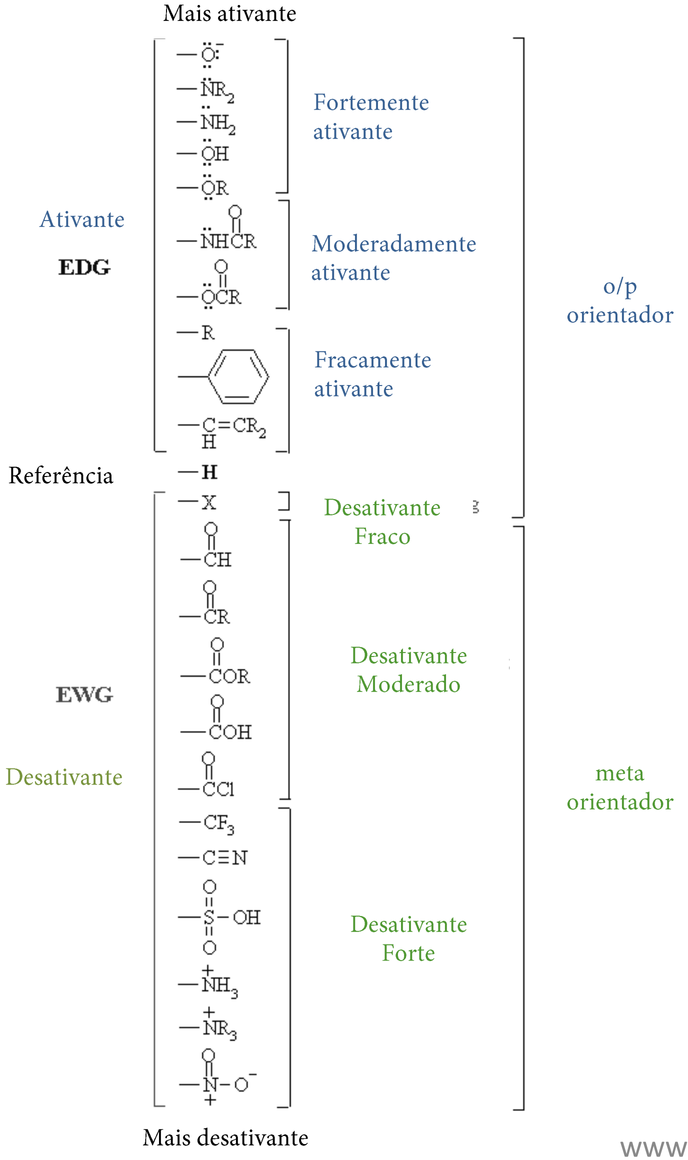
Substituintes Ativantes



Substituintes Desativantes



RESUMO



Orientação e Reatividade - Efeitos dos Substituintes

Substituintes Ativantes orto & para- Orientadores		Substituintes Desativantes meta-Orientadores		Substituintes Desativantes orto & para-Orientadores
		$-NO_2$	$-CO_2H$	$-F$
$-O^{(-)}$	$-NH_2$	$-NR_3^{(+)}$	$-CO_2R$	$-Cl$
$-OH$	$-NR_2$	$-PR_3^{(+)}$	$-CONH_2$	$-Br$
$-OR$	$-NHCOCH_3$	$-SR_2^{(+)}$	$-CHO$	$-I$
$-OC_6H_5$	$-R$	$-SO_3H$	$-COR$	$-CH_2Cl$
$-OCOCH_3$	$-C_6H_5$	$-SO_2R$	$-CN$	$-CH=CHNO_2$

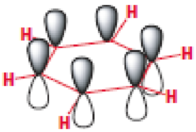
REVISÃO

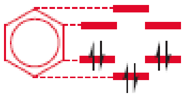
Substituição Eletrofílica

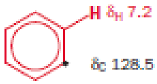
RESUMO Clayden/Warren/Greeves/Wothers

Benzeno reage com E$^+$

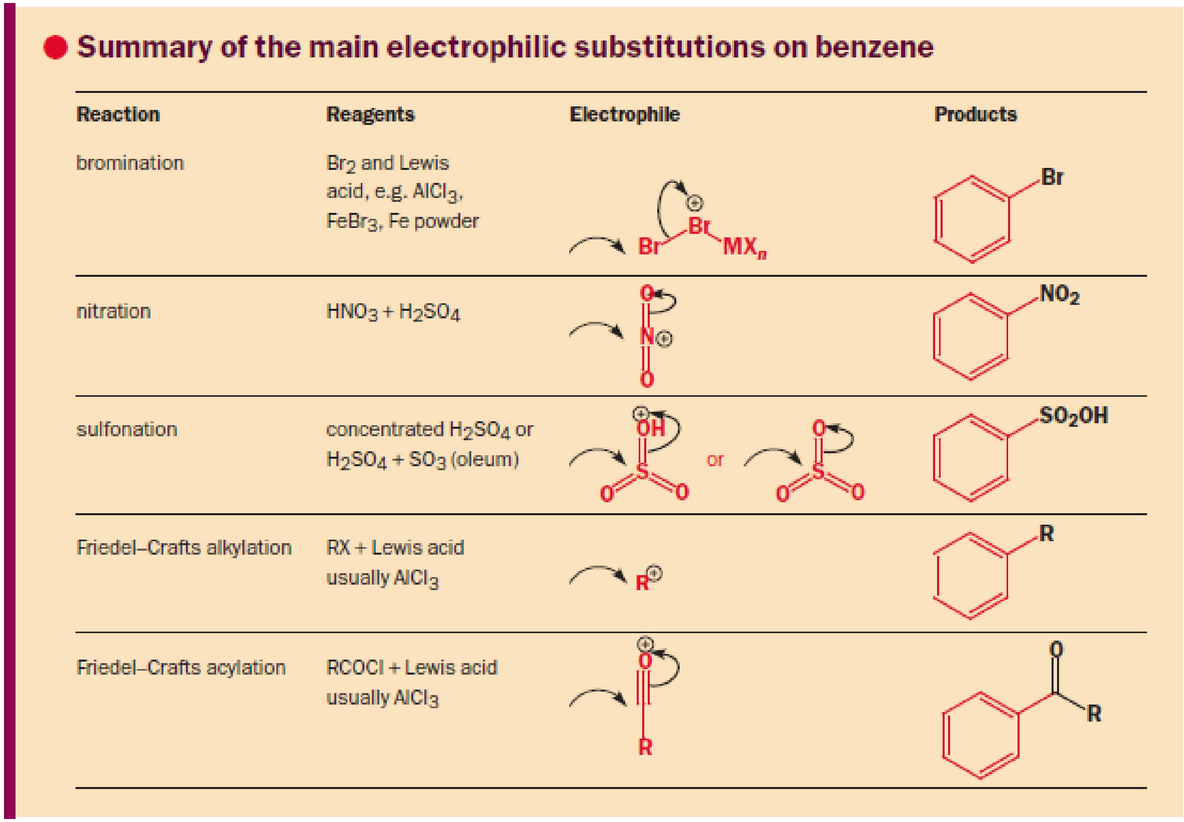
Nitração, Sulfonação Halogenação, Friedel-Crafts







Benzeno reage com E$^+$



● **Summary of the main electrophilic substitutions on benzene**

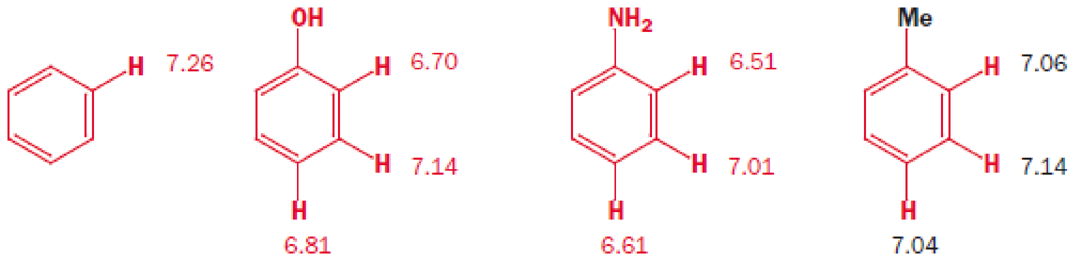
Reaction	Reagents	Electrophile	Products
bromination	Br_2 and Lewis acid, e.g. $AlCl_3$, $FeBr_3$, Fe powder		
nitration	$HNO_3 + H_2SO_4$		
sulfonation	concentrated H_2SO_4 or $H_2SO_4 + SO_3$ (oleum)		
Friedel–Crafts alkylation	RX + Lewis acid usually $AlCl_3$		
Friedel–Crafts acylation	RCOCl + Lewis acid usually $AlCl_3$		

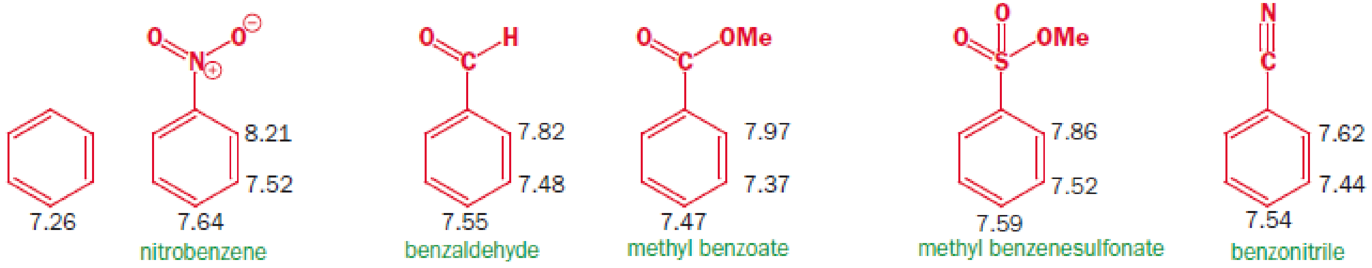
RESUMO Clayden/Warren/Greeves/wothers

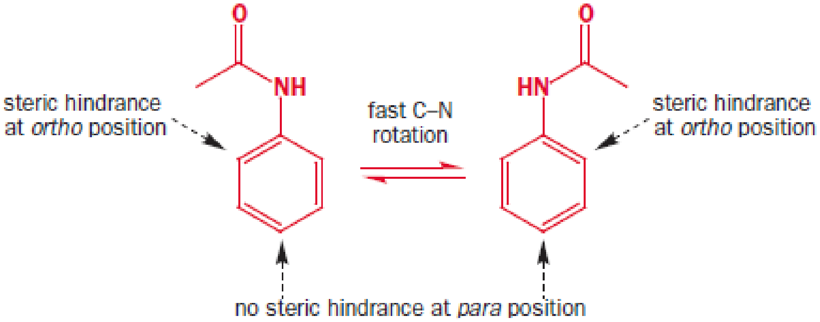
Benzeno reage com E^+

Nitração, Sulfonação Halogenação, Friedel-Crafts

Benzeno reage com E^+ :





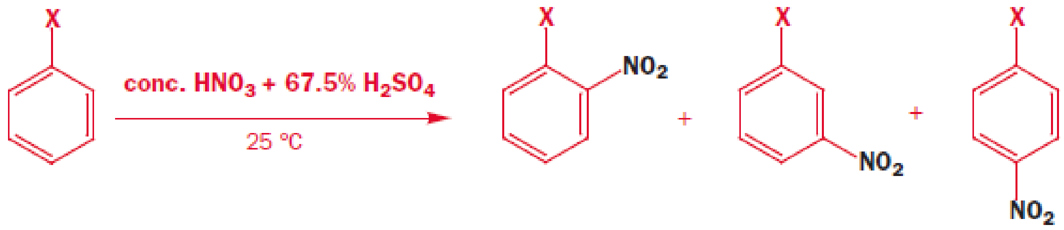


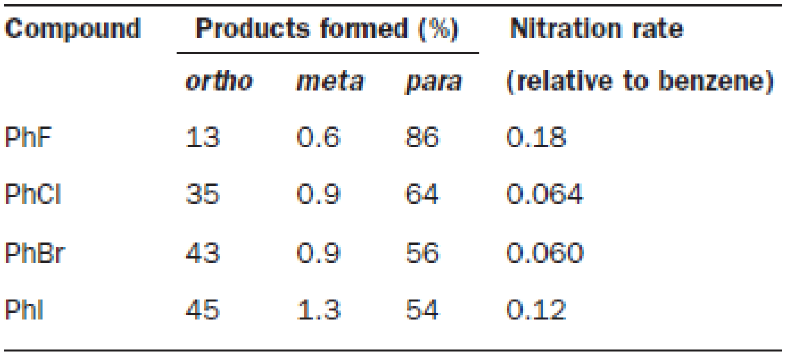
RESUMO Clayden/Warren/Greeves/wothers

Benzeno reage com E^+

Nitração, Sulfonação Halogenação, Friedel-Crafts

Benzeno Halogenado





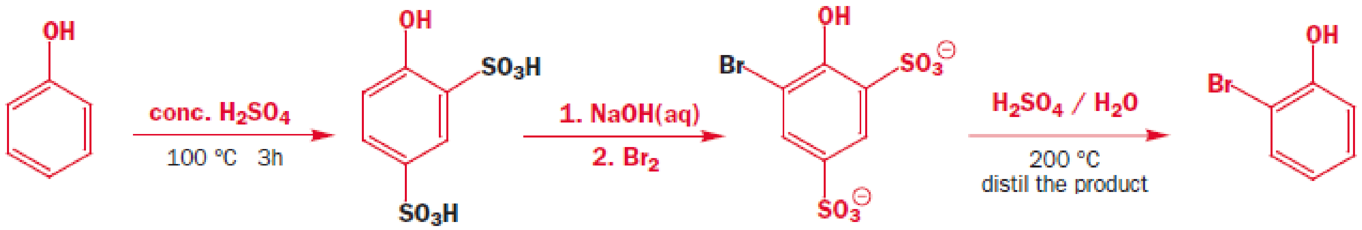
Compound	Products formed (%)			Nitration rate
	ortho	*meta*	*para*	(relative to benzene)
PhF	13	0.6	86	0.18
PhCl	35	0.9	64	0.064
PhBr	43	0.9	56	0.060
PhI	45	1.3	54	0.12

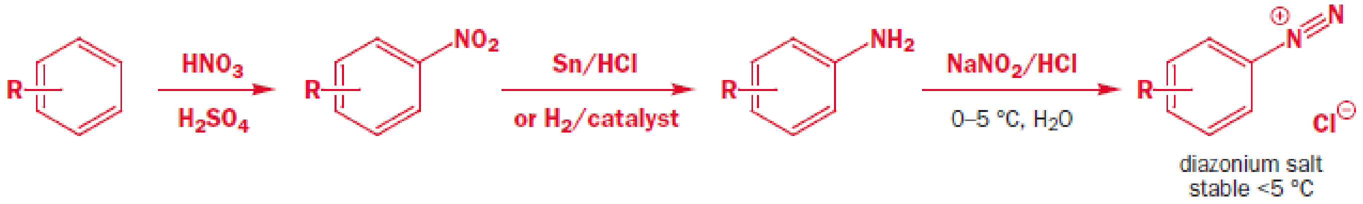
RESUMO Clayden/Warren/Greeves/wothers

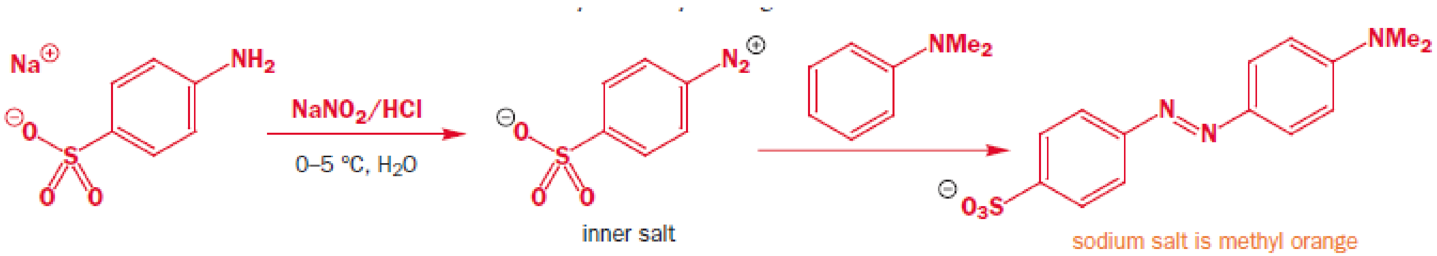
Benzeno reage com E^+

Nitração, Sulfonação Halogenação, Friedel-Crafts

Benzeno Halogenação seletiva





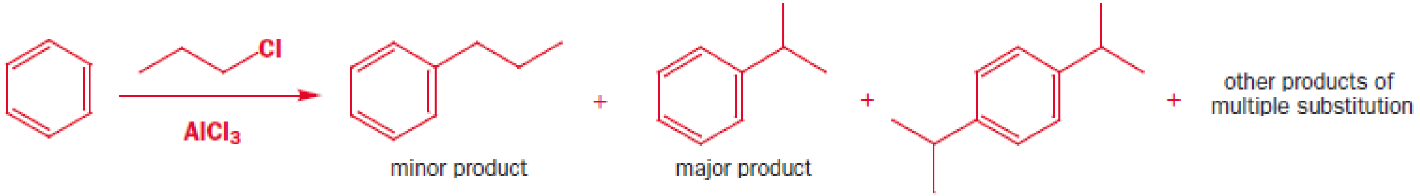


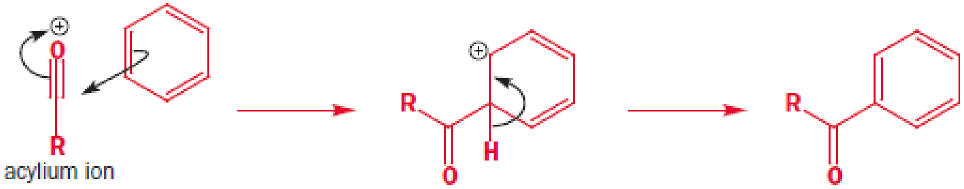
RESUMO Clayden/Warren/Greeves/wothers

Benzeno reage com E$^+$

Nitração, Sulfonação Halogenação, Friedel-Crafts

Benzeno Friedel-Crafts alquilação x Acilação



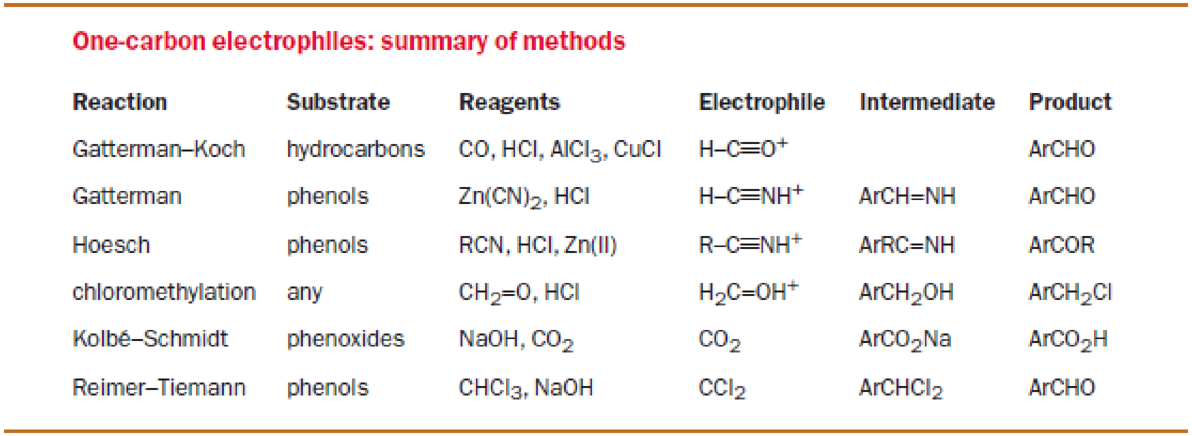


RESUMO Clayden/Warren/Greeves/wothers

Benzeno reage com E^+

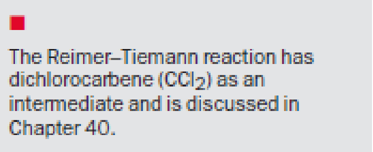
Nitração, Sulfonação Halogenação, Friedel-Crafts

Benzeno substituídos reação cadeia lateral

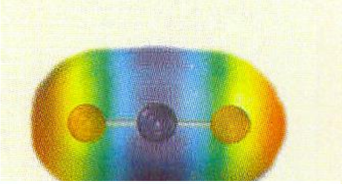


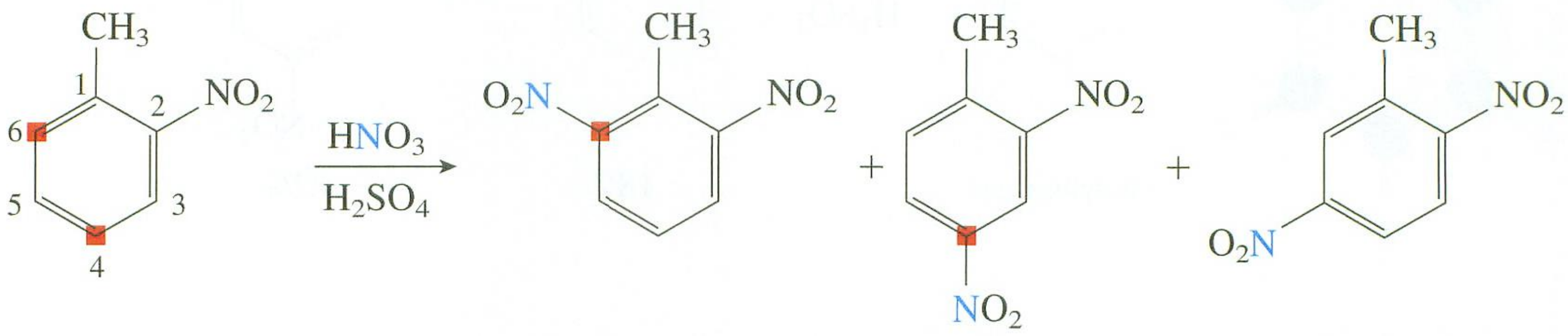
One-carbon electrophiles: summary of methods

Reaction	Substrate	Reagents	Electrophile	Intermediate	Product
Gatterman–Koch	hydrocarbons	CO, HCl, $AlCl_3$, CuCl	$H{-}C{\equiv}O^+$		ArCHO
Gatterman	phenols	$Zn(CN)_2$, HCl	$H{-}C{\equiv}NH^+$	ArCH=NH	ArCHO
Hoesch	phenols	RCN, HCl, Zn(II)	$R{-}C{\equiv}NH^+$	ArRC=NH	ArCOR
chloromethylation	any	$CH_2{=}O$, HCl	$H_2C{=}OH^+$	$ArCH_2OH$	$ArCH_2Cl$
Kolbé–Schmidt	phenoxides	NaOH, CO_2	CO_2	$ArCO_2Na$	$ArCO_2H$
Reimer–Tiemann	phenols	$CHCl_3$, NaOH	CCl_2	$ArCHCl_2$	ArCHO



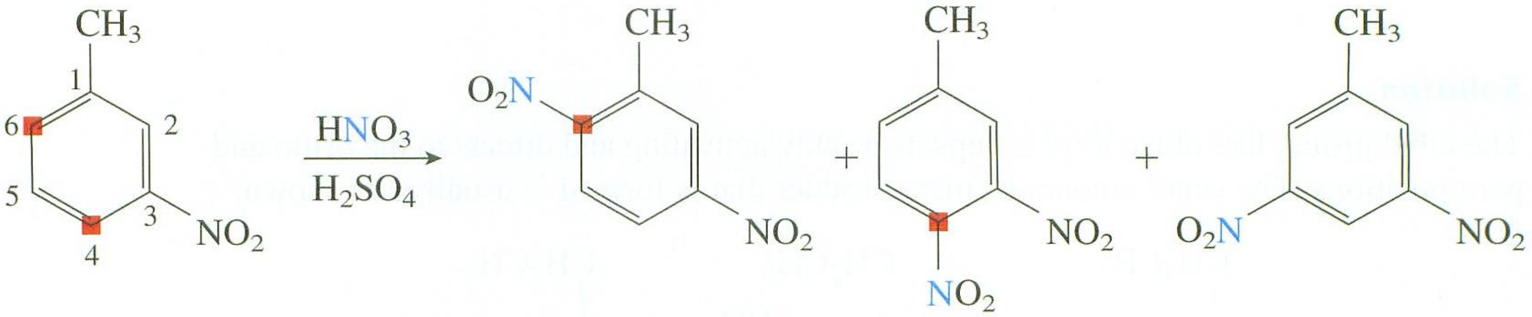
■ The Reimer–Tiemann reaction has dichlorocarbene (CCl_2) as an intermediate and is discussed in Chapter 40.





2-Nitrotoluene

29% 70% 1%

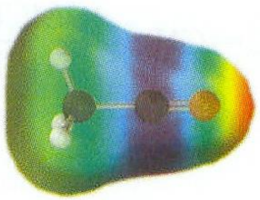


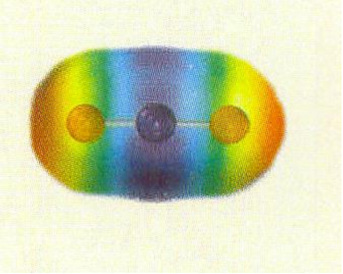
3-Nitrotoluene

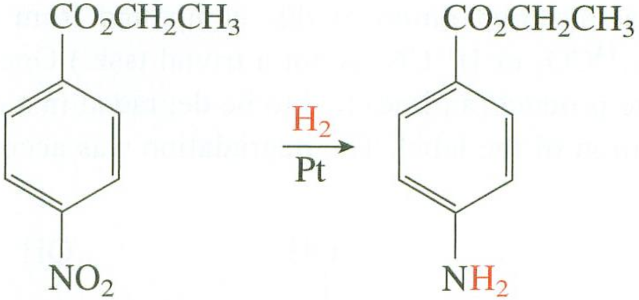
38% 60% 1%

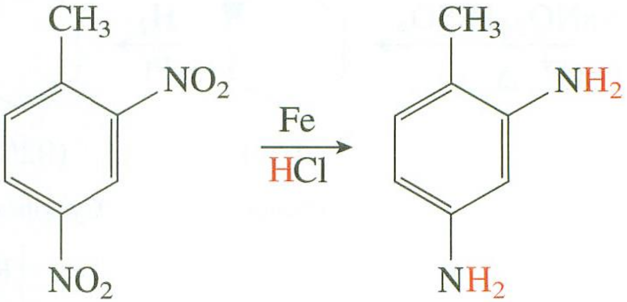
Aromáticos-Reações de Substituição Eletrofílica

Prof. Hugo Braibante - UFSM

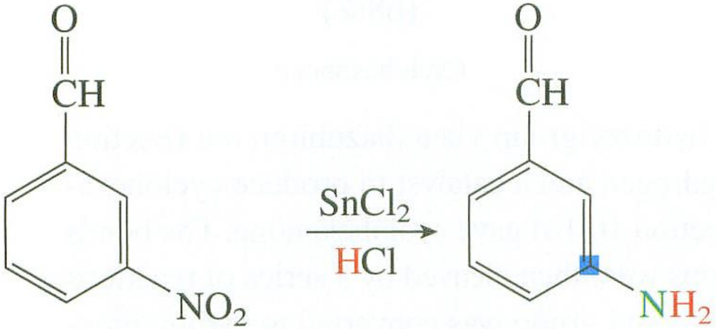


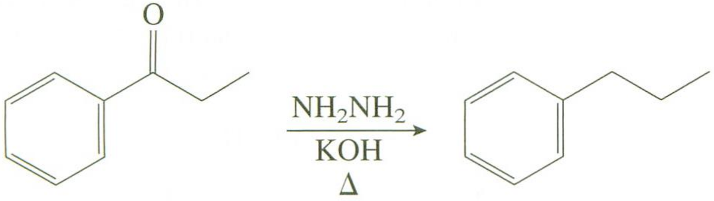




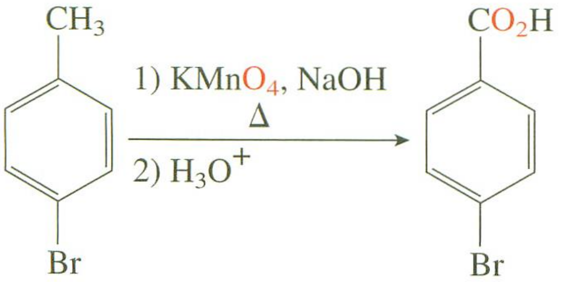


(81%)

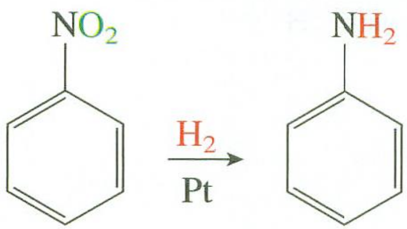
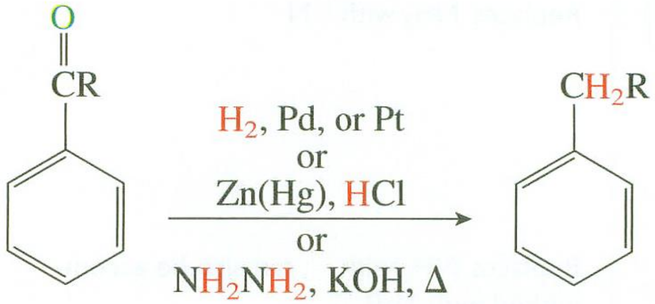
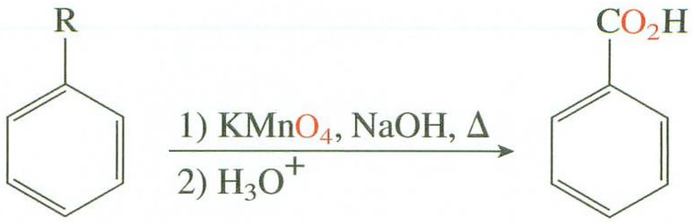


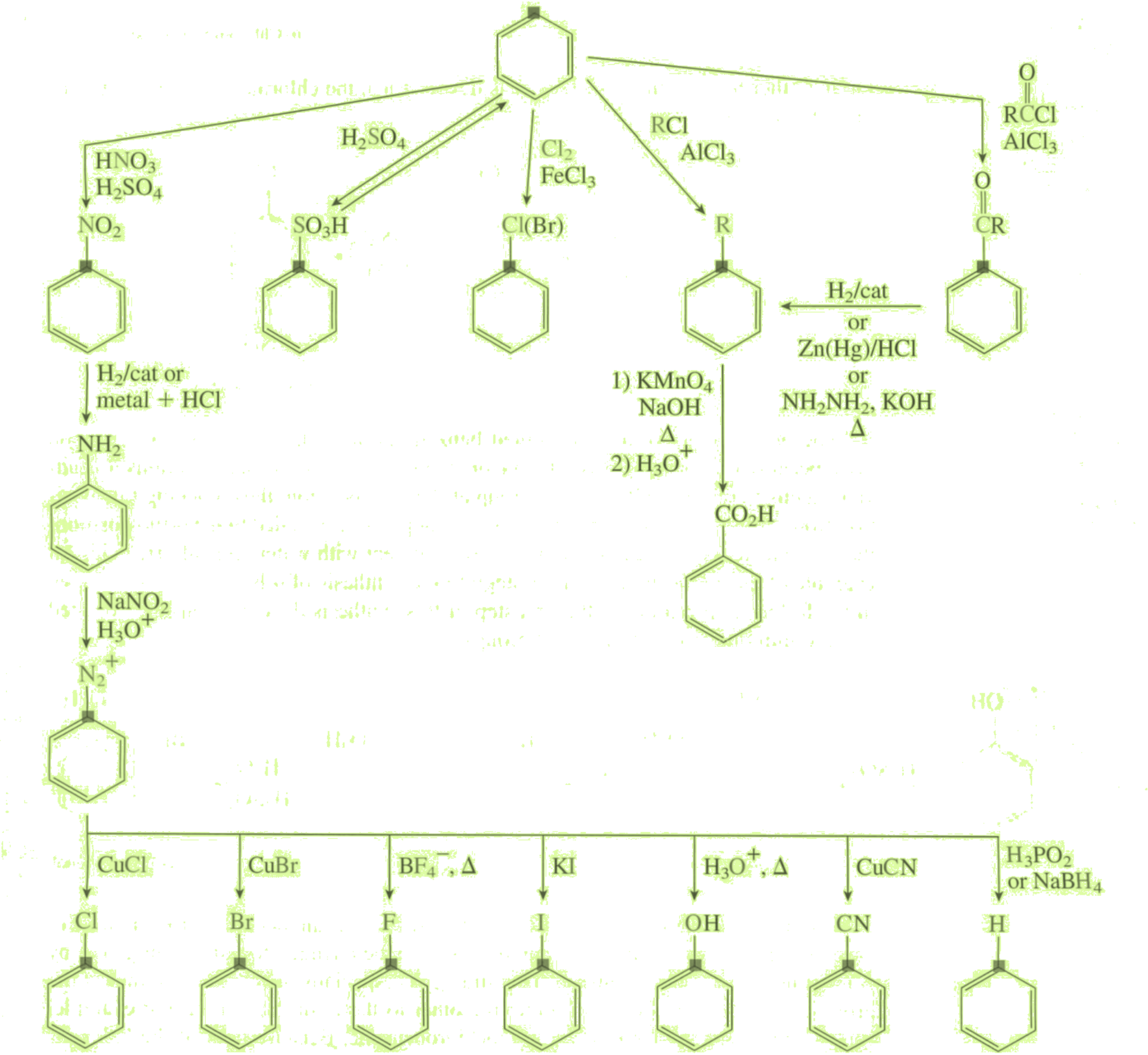


(82%)



(83%)

Reaction	Comments
	**Section 17.13** Can also be accomplished by using acid and Fe, Sn, or $SnCl_2$
	**Section 17.13** Clemmensen reduction [Zn(Hg), HCl]; Wolff-Kishner reduction (NH_2NH_2, KOH)
	**Section 17.13** OK as long as R is not tertiary


HNO_3
H_2SO_4
NO_2
H_2SO_4
SO_3H
Cl_2
$FeCl_3$
Cl(Br)
RCl
$AlCl_3$
R
O
RCCl
$AlCl_3$
O
CR
H_2/cat
or
Zn(Hg)/HCl
or
NH_2NH_2, KOH
Δ
H_2/cat or
metal + HCl
NH_2
1) $KMnO_4$
NaOH
Δ
2) H_3O^+
CO_2H
$NaNO_2$
H_3O^+
N_2^+
CuCl
Cl
CuBr
Br
BF_4^-, Δ
F
KI
I
H_3O^+, Δ
OH
CuCN
CN
H_3PO_2
or $NaBH_4$
H