

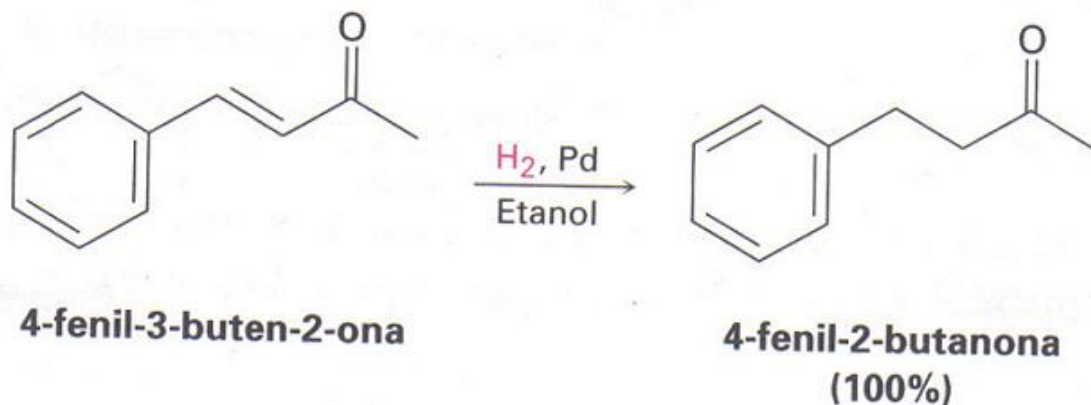
Reducción de compuestos aromáticos



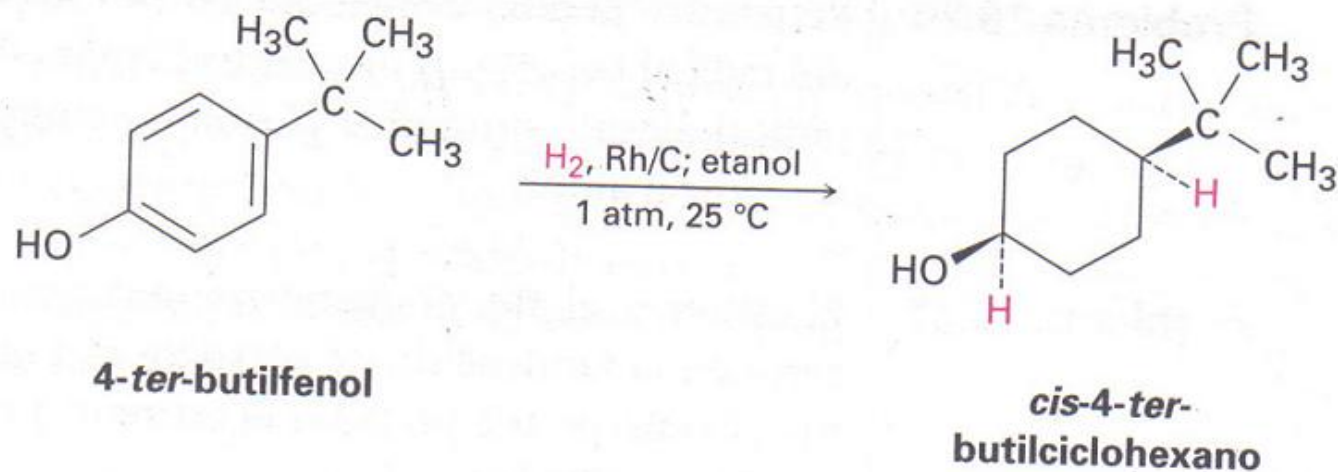
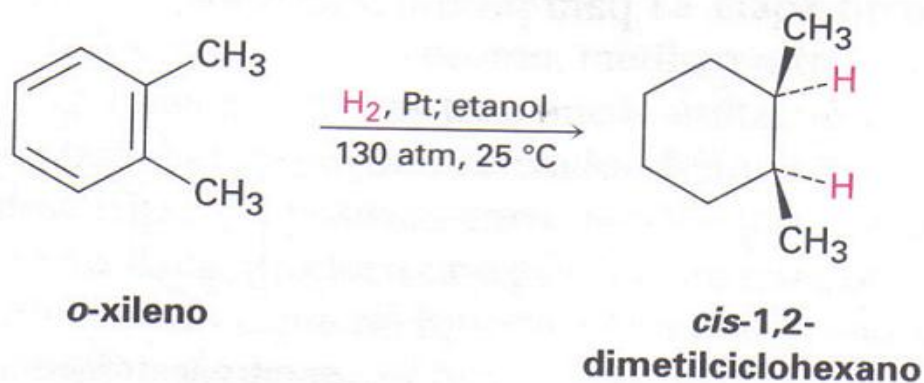
HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE LOS ANILLOS AROMÁTICOS

Hidrogenación catalítica de anillos aromáticos

Al igual que por lo general los anillos aromáticos son inertes a la oxidación, también son inertes a la hidrogenación catalítica bajo condiciones que reducen los enlaces dobles de alqueno típicos. Como resultado, es posible reducir selectivamente un enlace doble de alqueno en presencia de un anillo aromático. Por ejemplo, la 4-fenil-3-buten-2-ona se reduce a 4-fenil-2-butanona a temperatura ambiente y a presión atmosférica utilizando un catalizador de paladio; no se afecta el anillo del benceno ni el grupo carbonilo de la cetona.

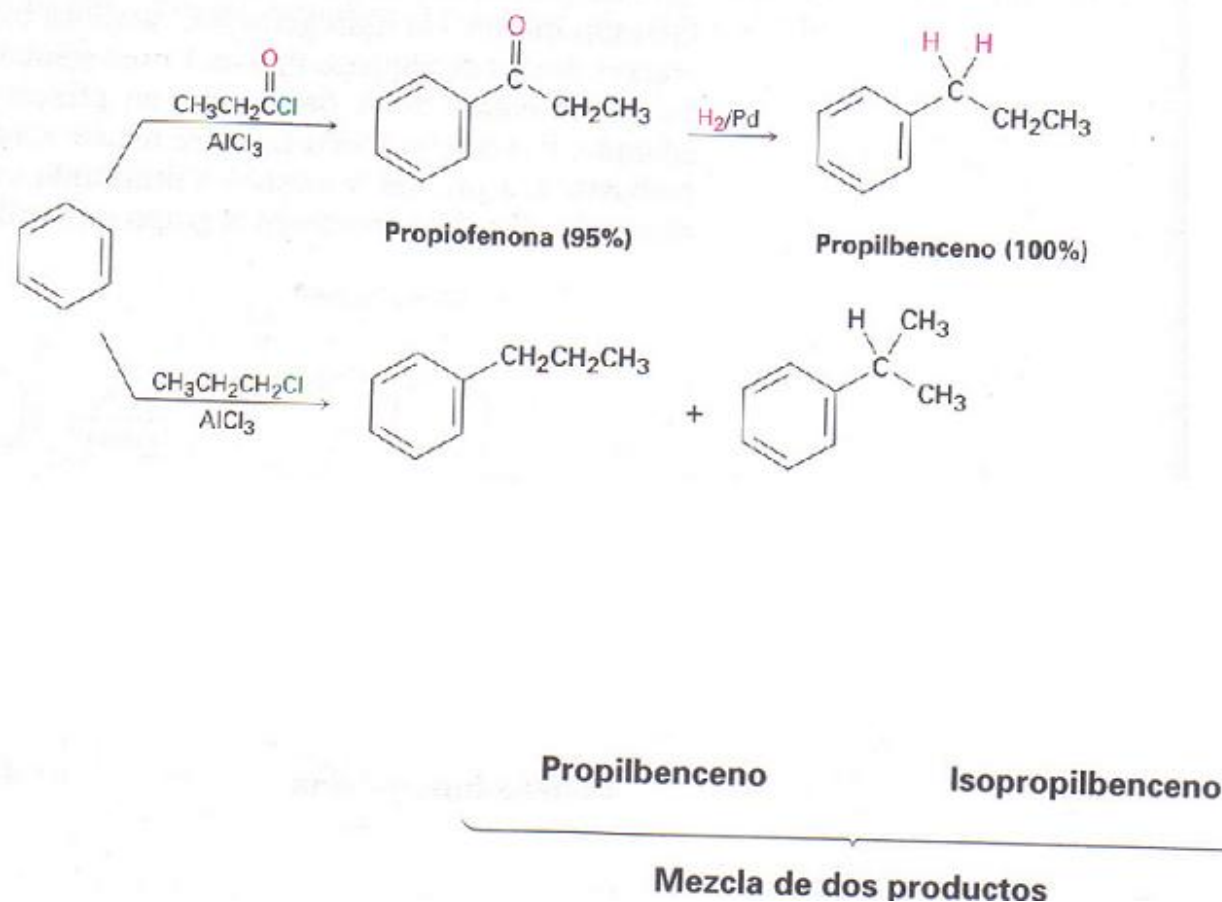


Para hidrogenar un anillo aromático, es necesario utilizar un catalizador de platino con hidrógeno gaseoso a varios cientos de atmósferas de presión o utilizar un catalizador más efectivo como el rodio sobre carbono. Bajo estas condiciones, los anillos aromáticos se convierten en ciclohexanos; por ejemplo, el *o*-xileno produce el 1,2-dimetilciclohexano, y el 4-*ter*-butilfenol da el 4-*ter*-butilciclohexano.

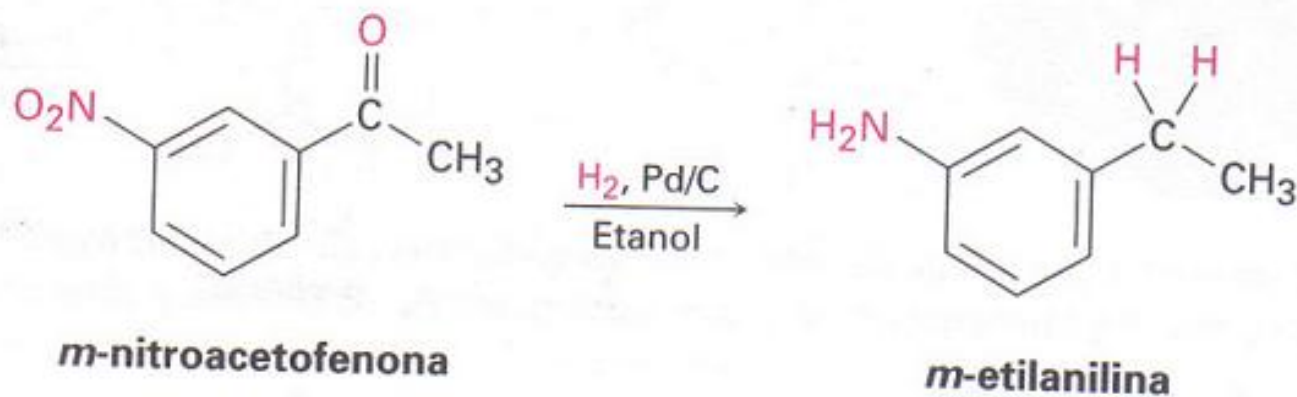


Reducción de aril alquil cetonas

Al igual que un anillo aromático activa un hidrógeno vecino (bencílico) frente a la oxidación, también activa un grupo carbonilo vecino frente a la reducción; por lo tanto, una aril alquil cetona preparada por la acilación de Friedel-Crafts de un anillo aromático puede convertirse en un alquilbenceno por la hidrogenación catalítica sobre un catalizador de paladio; por ejemplo, la propiofenona se reduce a propilbenceno por la hidrogenación catalítica. Dado que el efecto neto de la acilación de Friedel-Crafts seguida por la reducción es la preparación de un alquilbenceno primario, esta secuencia de dos etapas de reacciones hace posible superar los problemas del rearrreglo del carbocatión asociados con la alquilación directa de Friedel-Crafts utilizando un haluro de alquilo primario (sección 16.3).



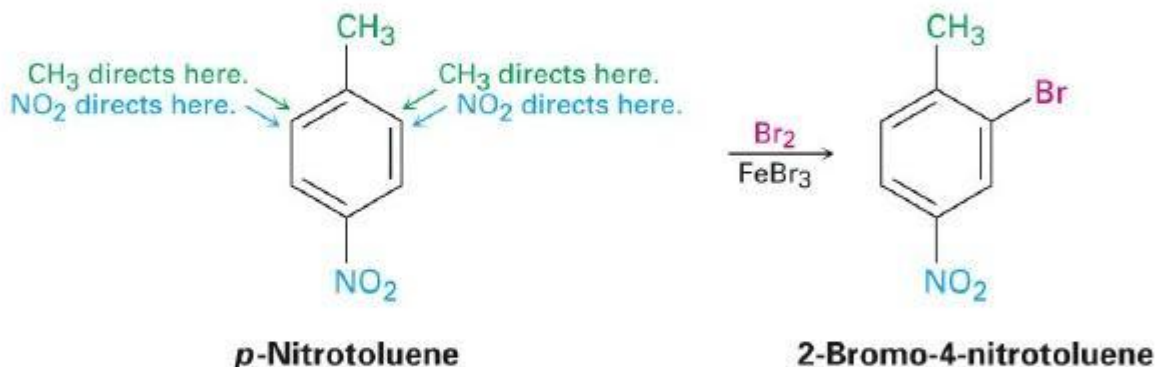
Nótese que la conversión de un grupo carbonilo en un grupo metileno ($\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{CH}_2$) por la hidrogenación catalítica se limita a las *aril* alquil cetonas; las dialquil cetonas no se reducen bajo estas condiciones. Además, la reducción catalítica de las aril alquil cetonas no es compatible con la presencia de un sustituyente nitro en el anillo aromático debido a que un grupo nitro se reduce a un grupo amino bajo las condiciones de la reacción. En la sección 19.9 veremos un método más general para reducir todos los grupos carbonilo de las cetonas para producir alcanos.



Bencenos trisustituídos: actividad de efectos

La sustitución electrofílica posterior de un benceno disustituído está gobernada por los efectos de resonancia e inductivo ya explicados. La única diferencia que es necesario considerar ahora se refiere a los efectos aditivos de dos grupos diferentes. En la práctica, esto no es tan difícil como parece; usualmente bastan tres reglas:

Regla 1

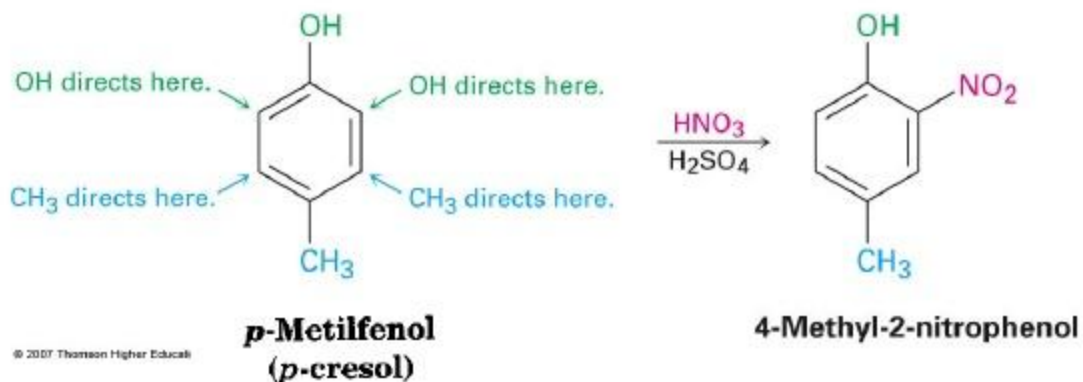
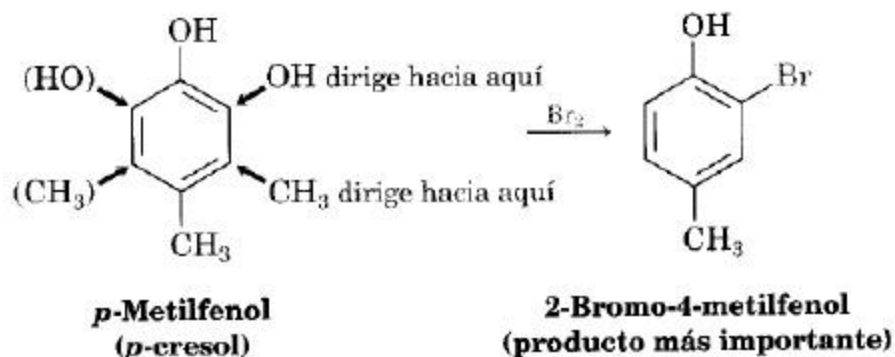


© 2007 Thomson Higher Education

Si los efectos directores de los dos grupos se refuerzan uno al otro, no hay problema. Por ejemplo, en el *p*-nitrotolueno, ambos grupos —el metilo y el nitro— dirigen la sustitución posterior hacia la misma posición (orto al metilo = meta al nitro). Así, se forma un solo producto por sustitución electrofílica.

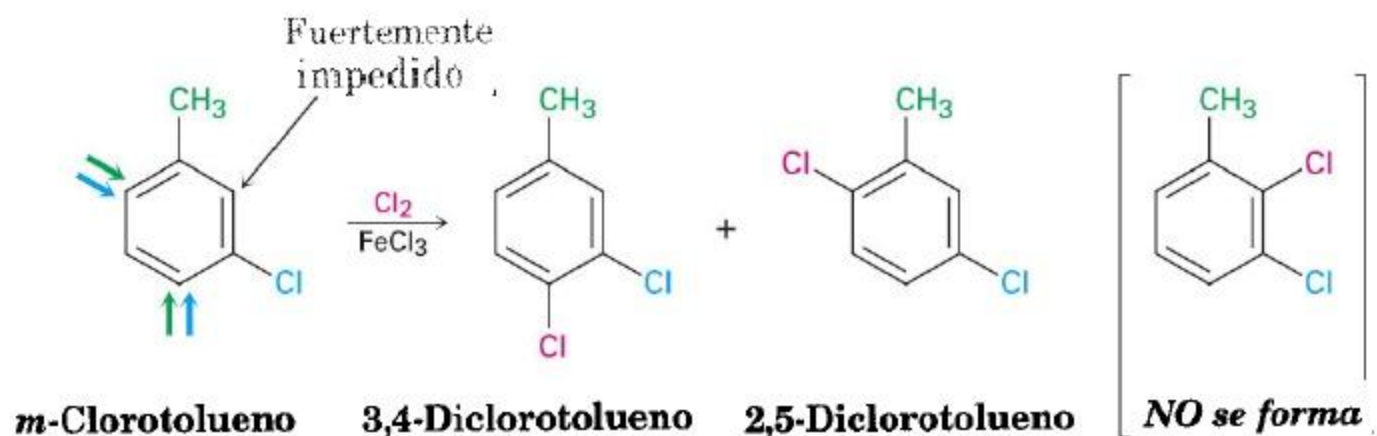
Regla 2

Si los efectos directores de los dos grupos se oponen, pero siempre se obtienen mezclas de productos. Por ejemplo, la bromación de *p*-metilfenol produce principalmente 2-bromo-4-metilfenol porque el $-\text{OH}$ es un activador más potente que el $-\text{CH}_3$.



Regla 3

Es raro que haya una sustitución posterior entre dos grupos en un compuesto meta-disustituido, debido a que este sitio está fuertemente impedido. Por consiguiente, los anillos aromáticos con tres sustituyentes adyacentes se deben preparar mediante otra ruta, usualmente por sustitución de un compuesto orto-disustituido.



Pero:



Problema de práctica 16.3

¿Qué producto espera obtener de la bromación del ácido *p*-metilbenzoico?

Solución

