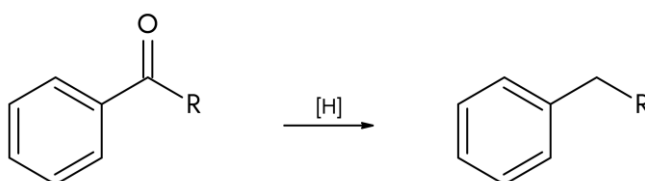


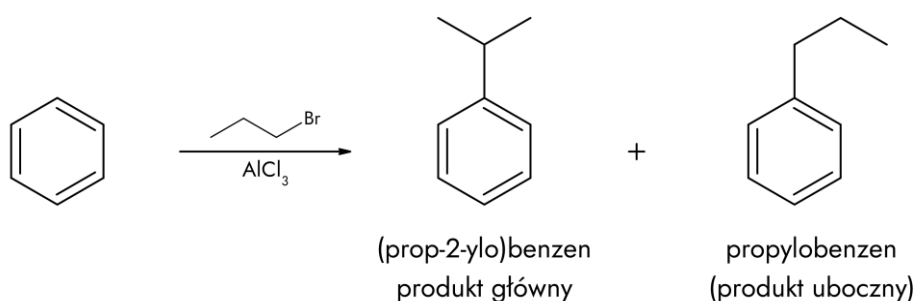
Redukcja łańcucha bocznego: Redukcja Clemmensena i reakcja Wolfa-Kiżnera

Jon acyliowy, dzięki stabilizacji rezonansowej, jest trwalszy niż większość karbokationów, co sprawia, że nie ulega przegrupowaniom. W związku z tym reakcja acylowania Friedela-Craftsa, po której następuje redukcja grupy karbonylowej do grupy CH_2 , jest często lepszą metodą otrzymywania prostych alkilobenzenów niż klasyczne alkilowanie, w którym często zachodzą przegrupowania.



Rysunek 1. Schemat redukcji aryloketonu do alkilobenzenu.

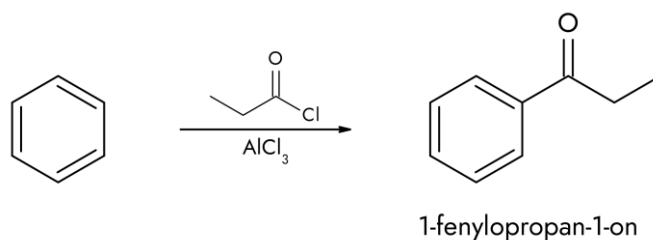
Próba otrzymania propylobenzenu przez alkilowanie benzenu 1-bromopropanem prowadzi głównie do prop-2-ylobenzenu, ponieważ pierwotny karbokation (1°) ulega przegrupowaniu do bardziej stabilnej formy (karbokationu 2°).



Rysunek 2. Schemat reakcji alkilowania benzenu za pomocą 1-bromopropanu prowadzi do mieszaniny produktów. Prop-2-ylobenzen to produkt powstały w wyniku przegrupowania karbokaitonu utworzonego z 1-bromopropanu, propylobenzen to hipotetyczny produkt reakcji.

Tymczasem acylowanie benzenu chlorkiem propanoilu daje keton z zachowanym prostym łańcuchem, który można następnie zredukować do prop-2-ylobenzenu.

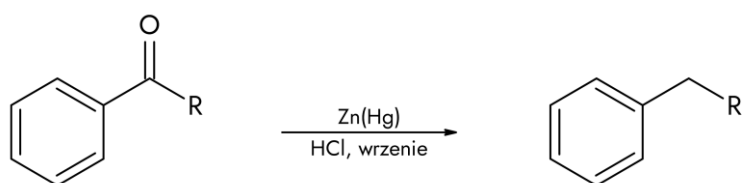
Reakcje związków aromatycznych



Rysunek 3. Schemat acylowania benzenu za pomocą chlorku propanoilu. Do pierścienia przyłącza się atom węgla grupy karbonylowej.

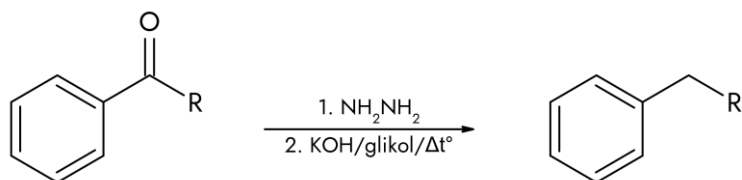
Redukcję taką można przeprowadzić kilkoma metodami:

- **Redukcja Clemmensena** - polega na ogrzewaniu ketonu z cynkiem amalgamatowanym w obecności kwasu solnego. Uwaga: ta metoda może jednocześnie redukować grupy nitrowe do aminowych.



Rysunek 4. Schemat redukcji aryloketonów w metodzie Clemmensena.

- **Reakcja Wolffa-Kiznera** - polega na podgrzewaniu ketonu z hydrazyną (NH_2NH_2) w środowisku zasadowym. Powstaje wtedy pośredni hydrazon, który ulega dalszej redukcji do grupy metylenowej.



Rysunek 5. Schemat redukcji aryloketonów w metodzie Wolffa-Kiznera.

Reakcje związków aromatycznych

W przypadku zastosowania cyklicznych bezwodników w reakcji acylowania Friedla-Craftsa, możliwe jest wbudowanie nowego pierścienia do układu aromatycznego. Co ważne, zarówno redukcja Clemmensena, jak i Wolffa-Kiżnera przekształcają tylko grupę ketonową - inne grupy, takie jak karboksylowa, pozostają nietknięte.

Podsumowanie:

Acylowanie Friedla-Craftsa, dzięki stabilności jonów acyliowych (elektrofilu), pozwala uniknąć przegrupowań i umożliwia syntezę nierozgałęzionych alkilobenzenów. Następna redukcja grupy karbonylowej (metodą Clemmensena lub Wolffa-Kiżnera) prowadzi do produktu docelowego. Jest to zdecydowanie bardziej praktyczne podejście niż bezpośrednie alkilowanie, które często daje niepożądane, rozgałęzione produkty.