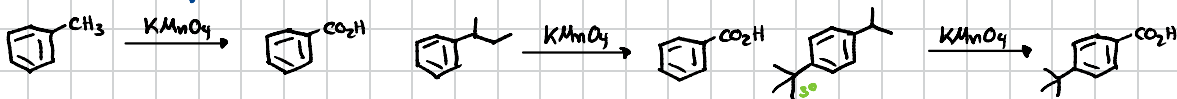


ÜS 6 - S_E-Ar III

Oxidation von Alkylsubstituenten

1° und 2° Alkylreste an einem Aromaten können mit KMnO_4 vollständig zu Carboxygruppen umgesetzt werden.



Reduktion von Nitroverbindungen

Da man Amine nicht direkt per $\text{S}_E\text{-Ar}$ einführen kann, muss man sie aus Nitrogruppen mit Fe/Zn und Säure reduzieren.

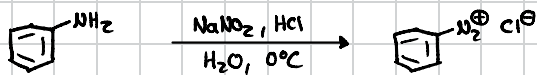


Reaktionen der Diazoniumsalze

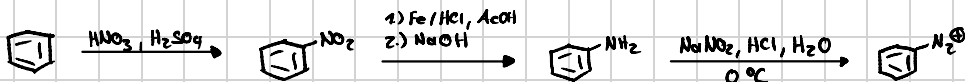
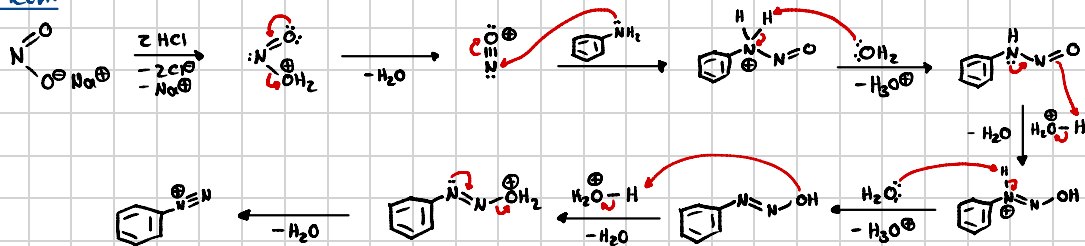
Ein häufiges Intermediat bei Synthesen mit $\text{S}_E\text{-Ar}$ ist das Diazoniumion, da von ihm aus relativ viele Reaktionen möglich sind. Es ist recht instabil, weswegen meist in situ bei 0°C hergestellt wird (Zersetzung unter N_2 -Abspaltung).

Diazotierung

Das Diazoniumion wird aus dem entsprechenden Arylamin mit Natriumnitrit (NaNO_2), HCl in Wasser hergestellt.

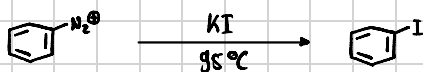
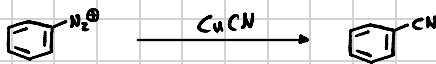
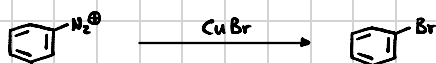
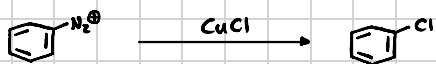


Mech:



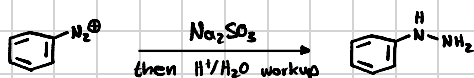
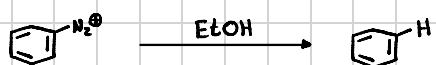
Sandmeyer - Reaktion

Mit der Sandmeyer-Reaktionen lassen sich die Anionen von Kupfersalzen in Aromaten (Aryldiazoniumsalze) einbauen.



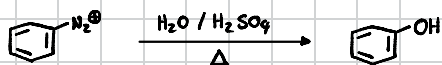
Reduktion von Diazoniumsalzen

Diazoniumsalze können mit EtOH zum Aryl und mit Natriumsulfid zu Arylhydrazinen reduziert werden.



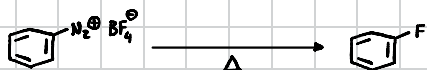
Verkohlen von Diazoniumsalzen

Hydroxygruppen lassen sich zwar nicht direkt per $\text{S}_\text{E}\text{-Ar}$ einführen, jedoch mit dem sauren verkohlen von Diazoniumsalzen.



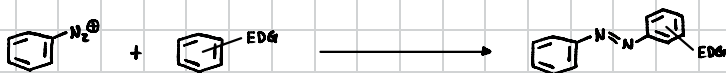
Schiemann - Reaktion

Fluoride lassen sich nicht über die Sandmeyerreaktion einführen, jedoch über Diazoniumsalze, die als Gegenion BF_4^- haben.

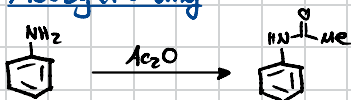


Diazokupplung

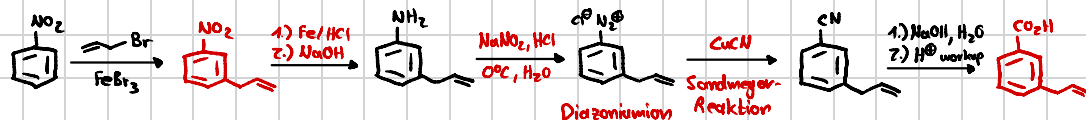
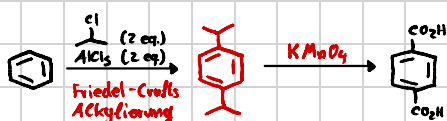
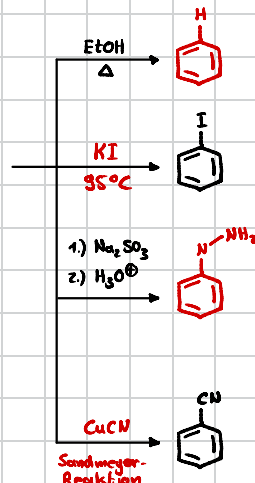
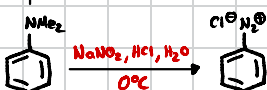
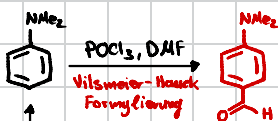
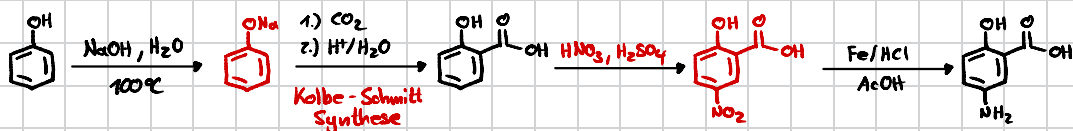
Das Diazoniumion kann auch selbst als Elektrophil in einer $\text{S}_\text{E}\text{-Ar}$ mit stark aktivierten Aromaten reagieren. Alle Azofarbstoffe basieren auf dieser Kupplung.



Acetylierung



Reaktionswege



Kondensierte Aromaten und Heteroaromaten

Bei anderen Aromaten gelten dieselben Regeln wie bei Benzol (nach Hammond: Rn. über das stabilste Areniumion), weswegen wieder Grenzstrukturen der Areniumionen gezeichnet werden müssen.

