

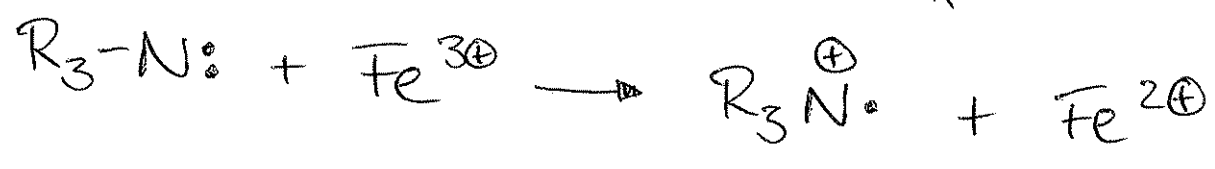
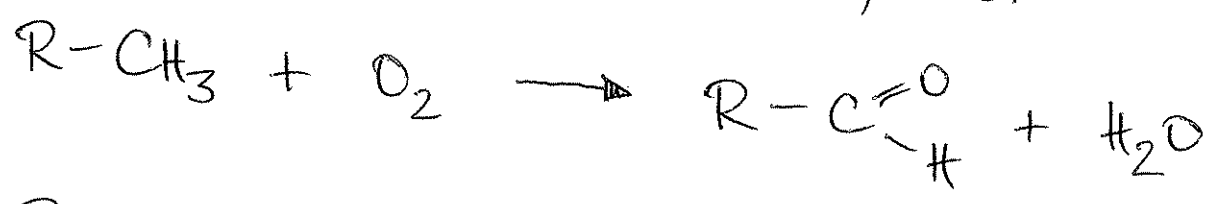
# 4. Oxidation / Reduktion

Oxidation  $\rightarrow$  <sup>Abgabe</sup> Aufnahme von Elektronen bzw. Abspaltung von Wasserstoff oder Aufnahme von Sauerstoff

Reduktion  $\rightarrow$  <sup>Aufnahme</sup> Abgabe von Elektronen

Redoxreaktion: Übertragung von Elektronen von einem Reduktionsmittel (Elektronendonator, Nukleophil) auf ein Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor, Elektrophil);

Reduktionsmittel wird dabei oxidiert und Oxidationsmittel reduziert, z.B.



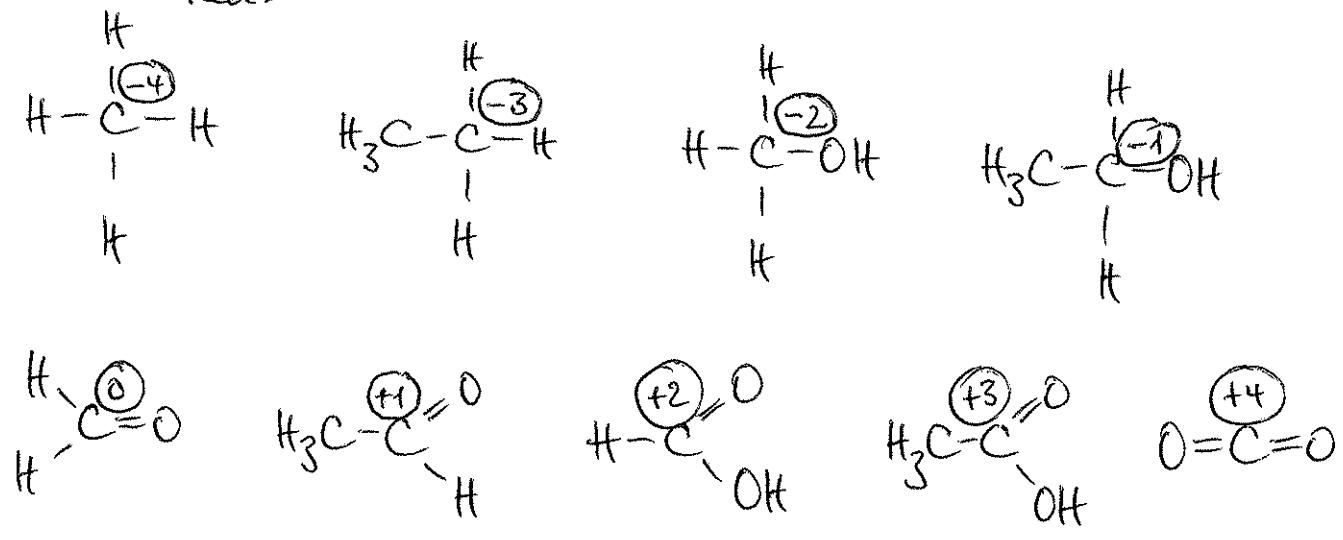
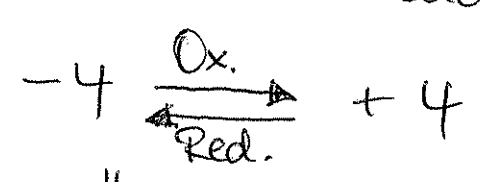
Formale Oxidationszahlen:  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$

Betrachtung einer Verbindung, als ob sie aus Ionen aufgebaut wäre. Bindungselektronenpaar wird elektronegativerem Atom zugeordnet; bei gleichen Atomen wird die Bindung aufgeteilt. Oxidationszahlen für

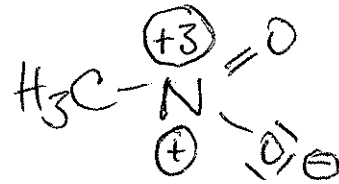
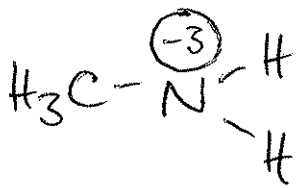
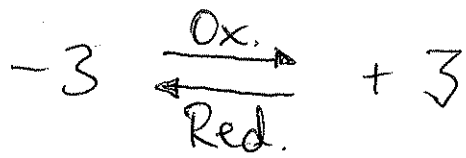
an Kohlenstoff gebundene Atome: H (+1), O (-2), OH (-1), Hal (-1), C (0).  $\text{H}_3\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$

Summe der Oxidationszahlen = Ladung des Moleküls

⇒ Oxidationszahlen des Kohlenstoffatoms in verschiedenen Verbindungen:



Oxidationszahlen des Stickstoffatoms:



Oxidations- / Reduktionsmittel:

Ox  $\text{HNO}_3, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \overset{\text{O}}{\text{R}}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OOH}, \text{SeO}_2, \text{H}_2\text{IO}_4, \text{Fe}^{3\oplus},$   
 $\text{MnO}_2, \text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Red  $\text{LiAlH}_4, \text{H}_2, \text{Na}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{Zn}/\text{HCl}$

Oxidation von

- Methyl- und Methylengruppen



(unter C-C Spaltung)

Oxidationsmittel:

Chromschwefelsäure ( $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ )

Sauerstoff + Co- oder Mn-Salze

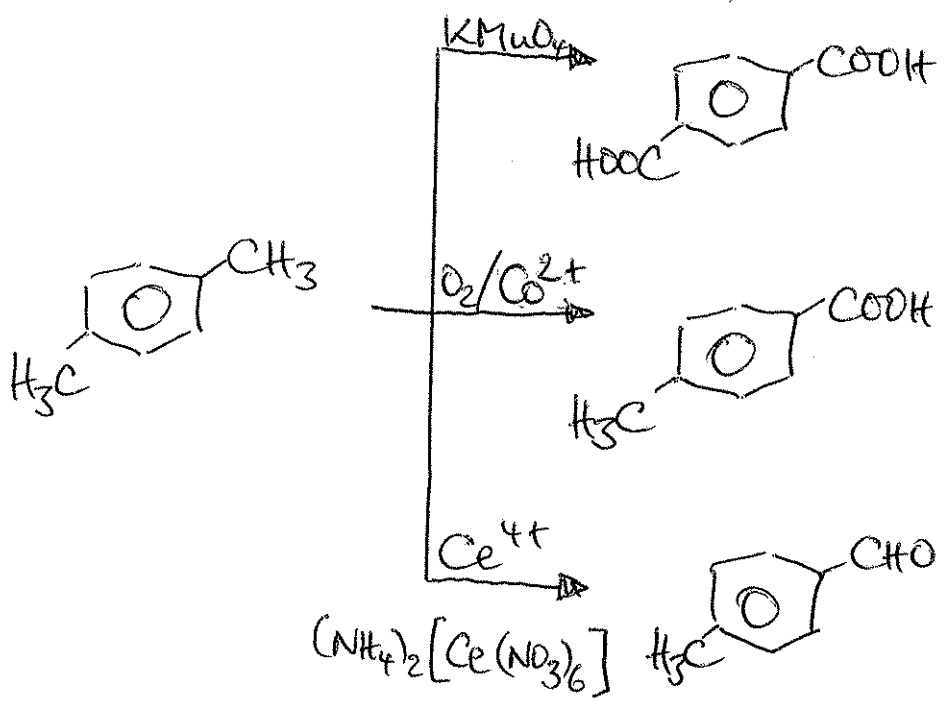
+  $\text{V}_2\text{O}_5$

• alkylierten Aromaten



Oxidationsmittel:

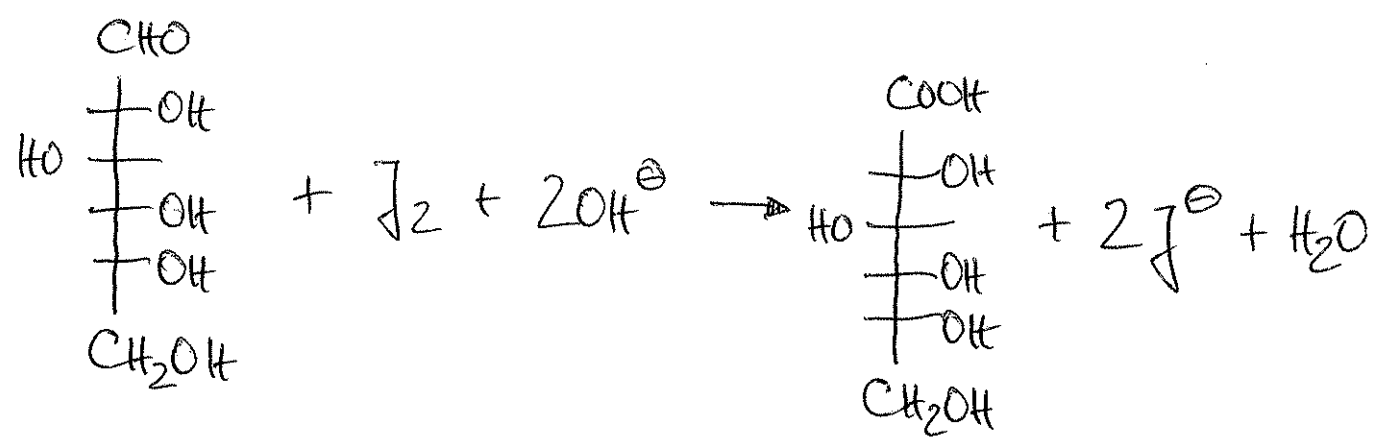
Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ),  
Chromschwefelsäure, etc.



• Alkenen

- Epoxidierung mit Persäuren
  - Hydroxilierung mit  $\text{KMnO}_4$  oder  $\text{OsO}_4$
  - Ozonisierung
- (→ Carbonsäuren bzw. Aldehyde) } → 3a.

• Zuckern

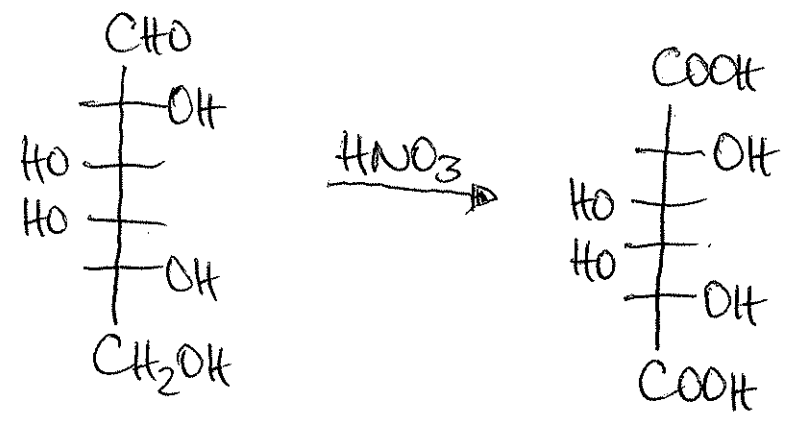


D-Glucose

Gluconsäure

Iodometrische Bestimmung von Zuckern

Auch:  $\text{Ag}^+$  ( $\rightarrow$  Tollens Reagenz)  
 $\text{Cu}^{2+}$  ( $\rightarrow$  Fehlingsche Lösung)

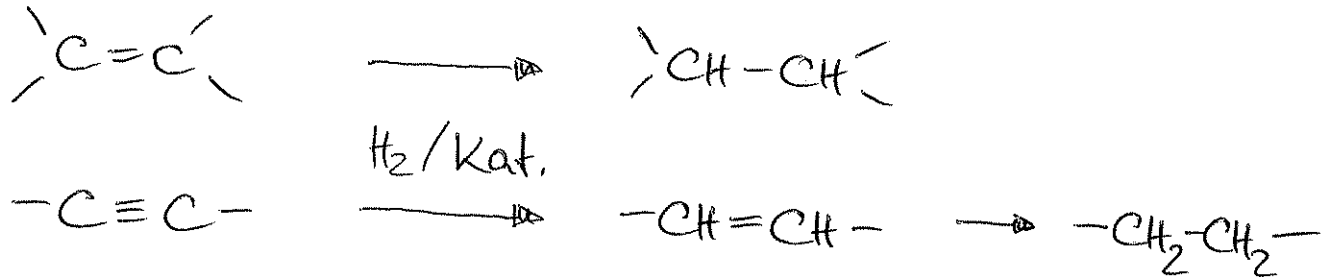


D-Galactose

Schleimsäure

# Reduktion von

- Olefinen / Aromaten und Acetylenen

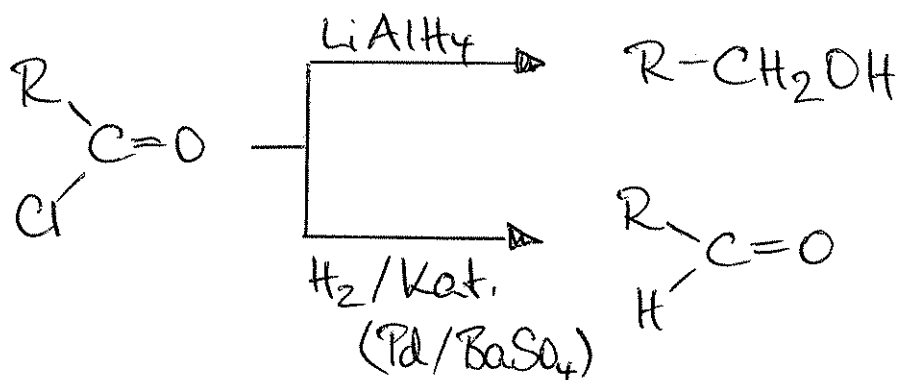
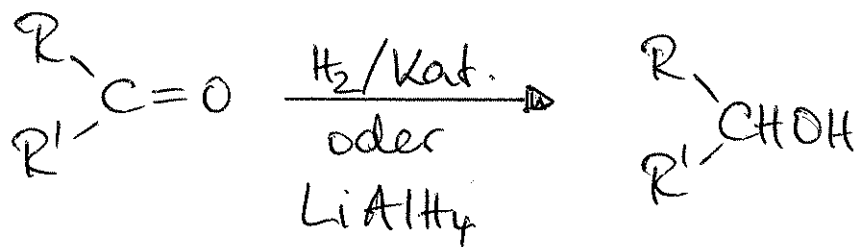
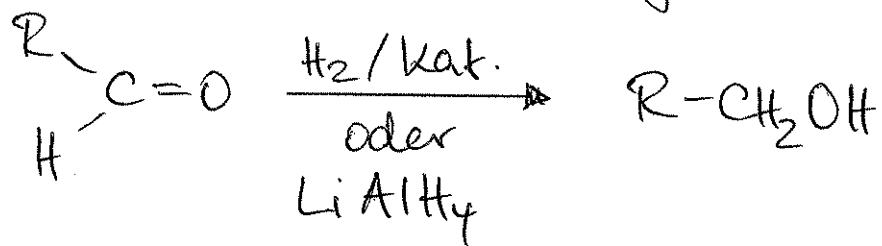


Reduktionsmittel:

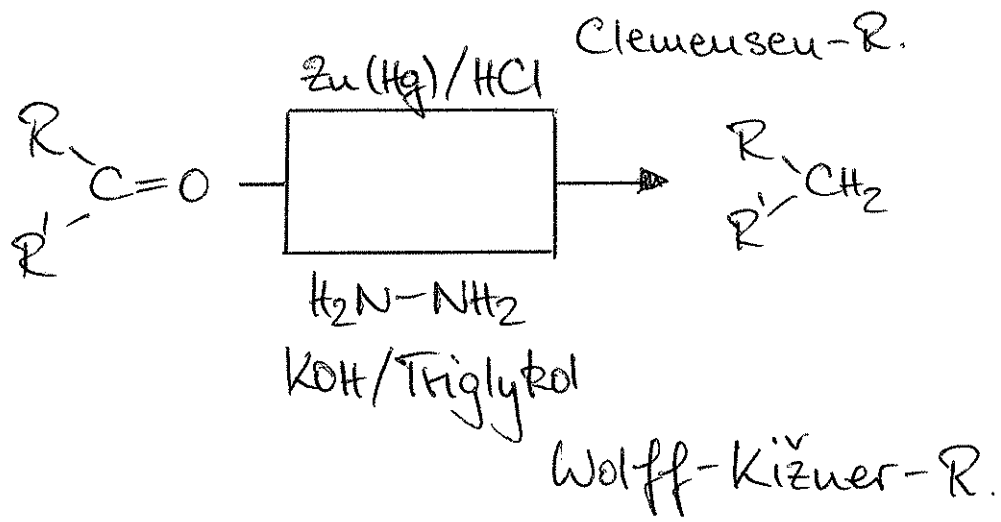
Wasserstoff + Katalysator

(z.B. Pd auf Kohle, Raney-Ni)

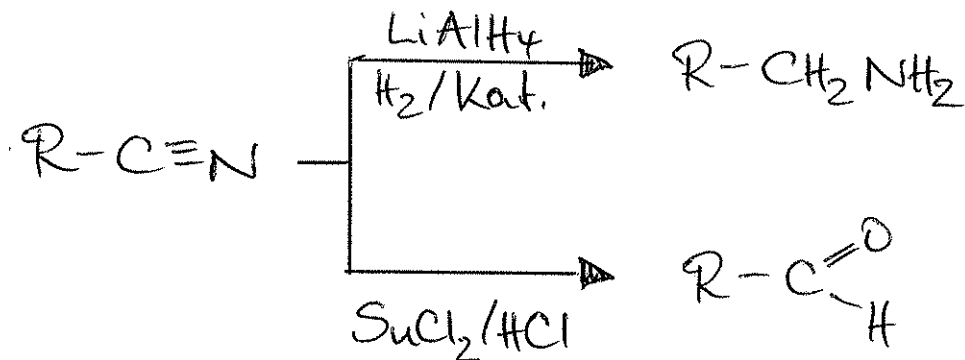
- Carbonylverbindungen



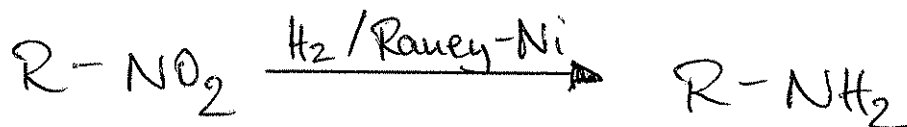
Rosenmund-R.





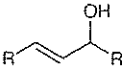
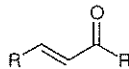
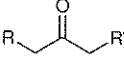
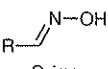

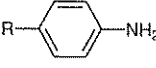
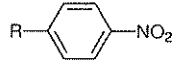
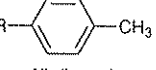
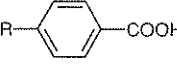
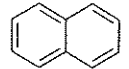
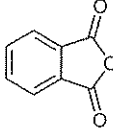
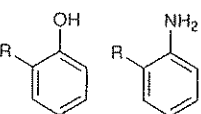
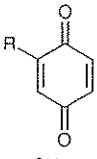

- Nitrilen



- Nitroverbindungen



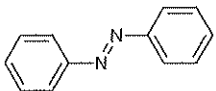
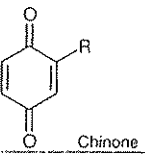
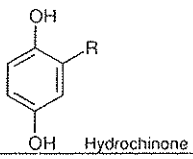
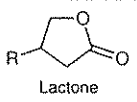
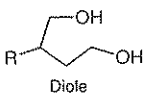
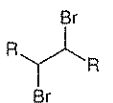
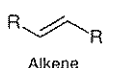
Übersicht über wichtige Oxidationsreaktionen.

| Ausgangsmaterial  | Produkt   | Oxidationsmittel   | Bemerkungen   |
|---|---|--|---|
| <br>Alicyclische Verbindung                                | <br>Aromatische Verbindung         | Pd/C oder S<br>oder Se bei<br>ca. 300 °C   | Hydroxyl- oder Carbonylgruppen verschwinden oder erscheinen im Produkt als phenolische OH-Gruppen. Nützlich zur Ermittlung des Grundgerüsts von Naturstoffen. |
| <br>Allylalkohole  | <br>α,β-ungesättigte Ketone        | MnO <sub>2</sub> /<br>Chloroform   | Möglichkeit zur selektiven Oxidation von allylischen OH-Gruppen.  |
| R-CHO<br>Aldehyde   | R-COOH<br>Carbonsäuren  | KMnO <sub>4</sub> , CrO <sub>3</sub>   |   |
| <br>Ketone   | R-COOH    R-CH <sub>2</sub> COOH<br>R'-COOH    R'-CH <sub>2</sub> COOH<br>Carbonsäuren                              | CrO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub>  | Säurespaltung von Ketonen, nur unter drastischen Reaktionsbedingungen möglich.  |
| <br>Oxime  | <br>Nitroverbindungen              | CF <sub>3</sub> COOOH<br>(Trifluorperessigsäure)   |   |
| R <sub>3</sub> N<br>tertiäre Amine  | R <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -O <sup>-</sup><br>Aminoxide  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Persäuren  | Bei primären und sekundären Aminen entstehen komplizierte Gemische.   |
| <br>Aromatische Amine                                     | <br>Aromatische Nitroverbindungen | CF <sub>3</sub> COOOH  |   |
| R-SH<br>Thiole  | R-S-S-R<br>Disulfide  | O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Halogene                                      | Mit starken Oxidationsmitteln erfolgt weitere Oxidation, z. B. zu RSO <sub>3</sub> H (Sulfonsäure).   |
| <br>Alkylbenzol  | <br>Aromatische Carbonsäuren     | Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /H <sup>+</sup> ,<br>KMnO <sub>4</sub>          | „Seitenkettenoxidation“, auch längere Seitenketten können zu COOH-Gruppen abgebaut werden.  |
| <br>Bi- und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe | <br>Säureanhydride               | O <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> als Katalysator, 300 °C                         |   |
| <br>Phenole und aromatische Amine                        | <br>Chinone                      | O <sub>2</sub> , sämtliche Oxidationsmittel  | Phenole und aromatische Amine müssen vor Luftsauerstoff geschützt werden, da sie sehr leicht oxidiert werden.   |
| <br>Carbonsäuren   | Persäuren   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |   |



Übersicht über wichtige Reduktionsreaktionen.

| Ausgangsmaterial  | Produkt  | Reduktionsmittel  | Bemerkungen   |
|---|--|---|---|
| $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$<br>Aldehyde<br>$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$<br>Ketone                              | $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$<br>primäre Alkohole<br>$\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$<br>sekundäre Alkohole   | $\text{H}_2/\text{Pt}$ , Na/Ethanol*<br>$\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COOH}^{**}$<br>$\text{LiAlH}_4$ , $\text{NaBH}_4$   | * für Ketone besser geeignet<br>** für Aldehyde besser geeignet |
| $\text{R}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{R}$<br>1,3-Diene                          | $\text{R}-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{R}$<br>Alkene  | $\text{Na}/\text{Ethanol}$<br>$\text{Na}/\text{NH}_3$ (flüssig)   |   |
| $\text{R}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{R}$<br>Alkene   | $\text{R}-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{R}$<br>Alkane  | $\text{H}_2/\text{Pt}$ , $\text{H}_2/\text{Pd}$<br>$\text{H}_2/\text{RANEY-Nickel}$   |   |
| $\text{R}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$<br>$\alpha,\beta$ -ungesättigte<br>Carbonylverbindungen | $\text{R}-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{OH}$<br>Gesättigte Alkohole<br>$\text{R}-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$<br>Gesättigte Ketone<br>$\text{R}-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{OH}$<br>Ungesättigte Alkohole | $\text{Na}/\text{Ethanol}$<br>$\text{H}_2/\text{Pt}$<br>$\text{H}_2/\text{Pd}$ auf $\text{CaCO}_3$<br>$\text{Na}(\text{Hg})$ in Diethyl-<br>ether/ $\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{NaBH}_4$ , $\text{LiAlH}_4$ |   |
| $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$<br>Alkine  | $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$<br>Alkane<br>$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$<br>(Z)-Alkene<br>$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$<br>(E)-Alkene  | $\text{H}_2/\text{Pt}$ , $\text{H}_2/\text{Pd}$<br>$\text{H}_2/\text{Pd}$ auf $\text{CaCO}_3$<br>mit $\text{Pb}^{2+}$ , Chinolin<br>$\text{Na}/\text{NH}_3$ (flüssig)<br>$\text{LiAlH}_4$                     | LINDLAR-Katalysator   |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{R}$<br>Aromatische Verbindungen   | $\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{R}$<br>Alicyclische Verbindungen  | $\text{H}_2/\text{Ni}$ (100–300 bar)<br>150–200 °C  | Druckhydrierung   |
| $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$<br>Carbonsäuren  | $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$<br>primäre Alkohole   | $\text{LiAlH}_4$  | Ebenso bei Säureanhydriden                                      |
| $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$<br>Carbonsäureester   | $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$<br>Alkohole   | $\text{LiAlH}_4$<br>$\text{Na}/\text{Ethanol}$  | Mit $\text{NaBH}_4$ keine Reaktion                              |
| $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$<br>Säurechloride   | $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$<br>primäre Alkohole<br>$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$<br>Aldehyde  | $\text{LiAlH}_4$ , $\text{NaBH}_4$<br>$\text{H}_2/\text{Pd}$ auf $\text{BaSO}_4, \text{S}$  | ROSENMUND-Reduktion   |

| Ausgangsmaterial  | Produkt   | Reduktionsmittel   | Bemerkungen  |
|---|---|--|--|
| $R-C\equiv N$<br>Nitrile  | $R-\overset{O}{\parallel}C-H$<br>Aldehyde<br><br>$R-CH_2-NH_2$<br>primäre Amine   | $SnCl_2/HCl, LiAlH_4$<br><br>$LiAlH_4, Na/Ethanol,$<br>$H_2/Pt$ in saurer oder<br>alkalischer Lösung | STEPHEN-Reaktion   |
| $R-\overset{O}{\parallel}N-R'$<br>Amide   | $R-\overset{O}{\parallel}C-H$<br>Aldehyde<br><br>$R-CH_2-NH-R'$<br>Amine  | $LiAlH_2(OC_2H_5)_2$<br><br>$LiAlH_4$  | Nur bei tertiären Amiden.<br><br>Für alle Amide.   |
| $R-\overset{H}{C}=\overset{N-OH}{C}$<br>Oxime   | $R-CH_2-NH_2$<br>primäre Amine  | $LiAlH_4, H_2/Katalysator^*,$<br>$Na/Ethanol,$<br>$Na(Hg)/wäßrige Essigsäure^*$                      | *In saurer oder alkalischer Lösung.  |
| $R-CH_2-NO_2$<br>Aliphatische Nitroverbindungen   | $R-CH_2-NH_2$<br>primäre Amine<br><br>$R-\overset{H}{C}=\overset{N-OH}{C}$<br>Oxime                                       | $H_2/RANEY-Ni, LiAlH_4$<br><br>$Zn/Essigsäure$   |  |
| $R-\text{C}_6\text{H}_4-NO_2$<br>Aromatische Nitroverbindungen  | $R-\text{C}_6\text{H}_4-NH_2$<br>Aromatische Amine<br><br>$R-\text{C}_6\text{H}_4-NH-OH$<br>Aromatische Hydroxylamine     | $H_2/RANEY-Ni,$<br>$Sn/HCl, Zn/HCl$<br><br>$Zn/NH_4Cl$ in $H_2O$                                     | Mit $LiAlH_4$ oder $Zn/KOH$<br>erhält man<br><br> |
| $R-\text{C}_6\text{H}_4-OH$<br>Phenole  | $R-\text{C}_6\text{H}_5$<br>Aromatische Kohlenwasserstoffe<br><br>$R-\text{C}_6\text{H}_{10}-OH$<br>Alicyclische Alkohole | $Zn\text{-Staub}$<br><br>$H_2/Ni (170\text{ }^\circ\text{C})$  | $Zn\text{-Staub-Destillation.}$<br>Nützlich zur Ermittlung<br>des Grundgerüsts<br>phenolischer Verbindungen<br>(schlechte Ausbeuten).  |
| <br>Chinone                        | <br>Hydrochinone                       | $H_2/Katalysator$  |  |
| $R-S-S-R$<br>Disulfide  | $R-SH$<br>Thiole  | $Zn/Säure$   |  |
| <br>Lactone                        | <br>Diol                               | $Na/Ethanol, LiAlH_4,$<br>$Na(Hg)/Säure$   |  |
| $R-CH_2-I$<br>Alkyljodide   | $R-CH_3$<br>Alkane  | $H_2/RANEY-Ni,$<br>$Zn/HCl$  | Zur reduktiven Entfernung von OH-Gruppen, die zuerst über <i>p</i> -Toluolsulfonsäureester gegen I ausgetauscht werden.                |
| <br>vicinale Dihalogenverbindungen | <br>Alkene                             | $Zn/Essigsäure$  | Rückbildung von durch Bromaddition geschützten Doppelbindungen.  |