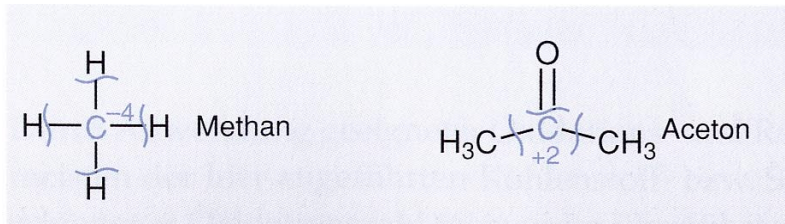


4.8 Oxidation und Reduktion

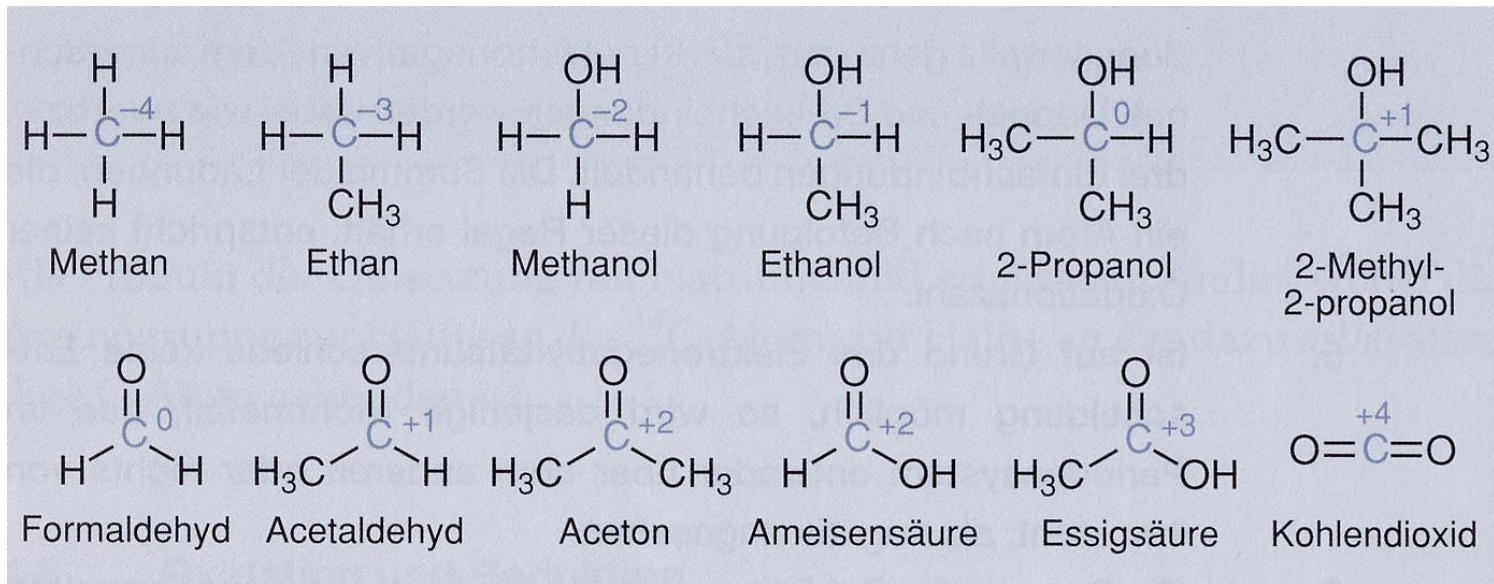
Oxidationszahlen:

Bei Oxidations-Reduktions-Reaktionen werden Elektronen übertragen. Die beiden Vorgänge sind immer miteinander gekoppelt: der eine Reaktionspartner erreicht unter Elektronenabgabe eine höhere Oxidationsstufe (wird oxidiert), der andere nimmt die Elektronen auf und geht dabei auf eine tiefere Oxidationsstufe über (wird reduziert).

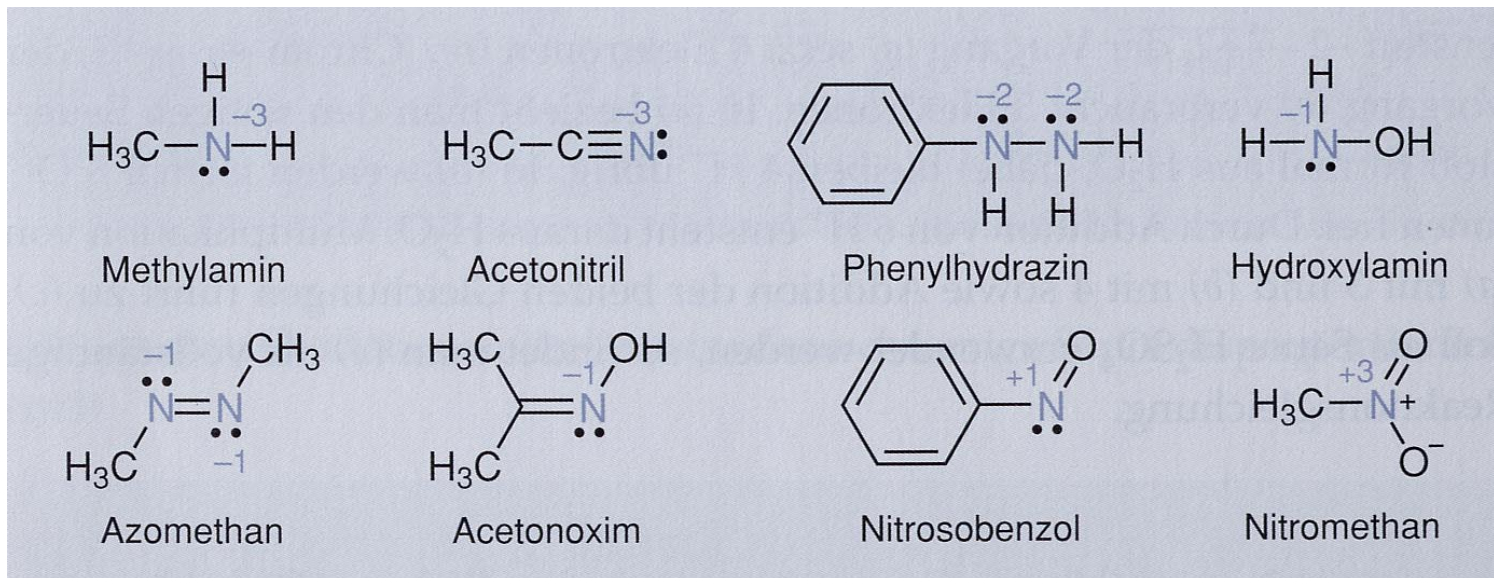
Zur Erstellung der Elektronenbilanz einer vollständigen Reaktionsgleichung muss bekannt sein welche der Atome ihre Oxidationsstufe geändert haben. Bei allen Molekülen und Ionen kann man den enthaltenen Atomen eine formale, ganzzahlige Ordnungszahl zuordnen (Regeln rechts):



1. Die Oxidationszahl von Atomen im elementaren Zustand ist null (Beispiele: H₂, O₂, Na, He, Br₂, S₈, C₆₀).
2. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions ist gleich seiner elektrischen Ladung, in Anzahl Elementarladungen ausgedrückt (mit Berücksichtigung des Vorzeichens). Na⁺, Ca²⁺ und Cl⁻ besitzen beispielsweise die Oxidationszahlen +1, +2 und -1.
3. Für Wasserstoffatome gilt die Oxidationszahl +1. Man beachte aber, daß bei Hydriden wie LiH oder AlH₃, in denen Wasserstoff als einatomiges, negativ geladenes Ion H⁻ auftritt, gemäß Regel 2 die Oxidationszahl -1 erhalten wird.
4. Für Nichtmetallatome, die zu anderen Atomen kovalente Bindungen ausbilden, betrachte man die Bindung zu jedem Bindungspartner einzeln: Besteht die Bindung zwischen zwei Atomen des gleichen Elements, so wird die Elektronenpaarbindung aufgeteilt. Besteht die Bindung aber zwischen Atomen verschiedener Elemente, so werden beide Elektronen der Elektronenpaarbindung jeweils ganz dem stärker elektronegativen Atom zugerechnet. Doppel- und Dreifachbindungen werden dabei wie zwei bzw. drei Einfachbindungen behandelt. Die Summe der Ladungen, die ein Atom nach Befolgung dieser Regel erhält, entspricht seiner Oxidationszahl.
5. Ist auf Grund des Elektronegativitätsunterschieds keine Entscheidung möglich, so wird dasjenige Nichtmetall, das im Periodensystem entweder über dem anderen oder rechts von ihm steht, als negativ angesehen.
6. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome in einer Formel für eine neutrale Verbindung muß null sein.
7. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome in einer Formel für ein Ion muß gleich der elektrischen Ladung des Ions sein, ausgedrückt als Anzahl Elementarladungen und unter Berücksichtigung des Vorzeichens.

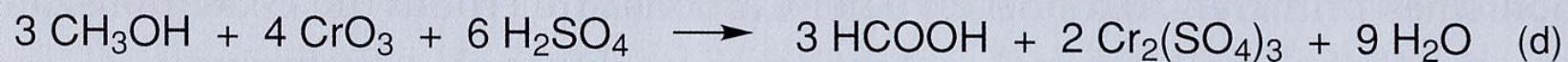
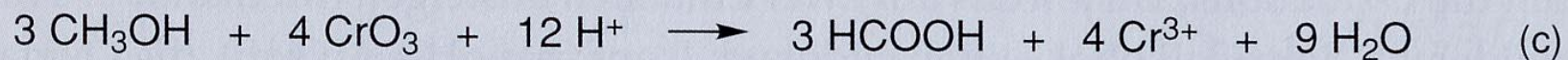
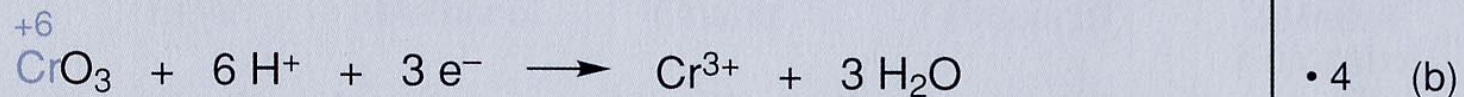
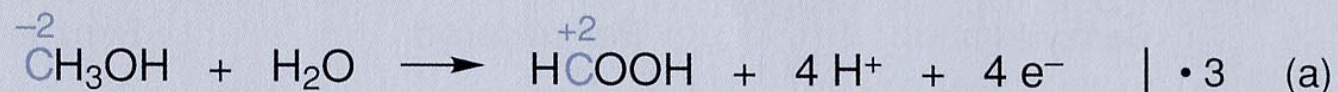


vgl. Kapitel 8, Alkohole:



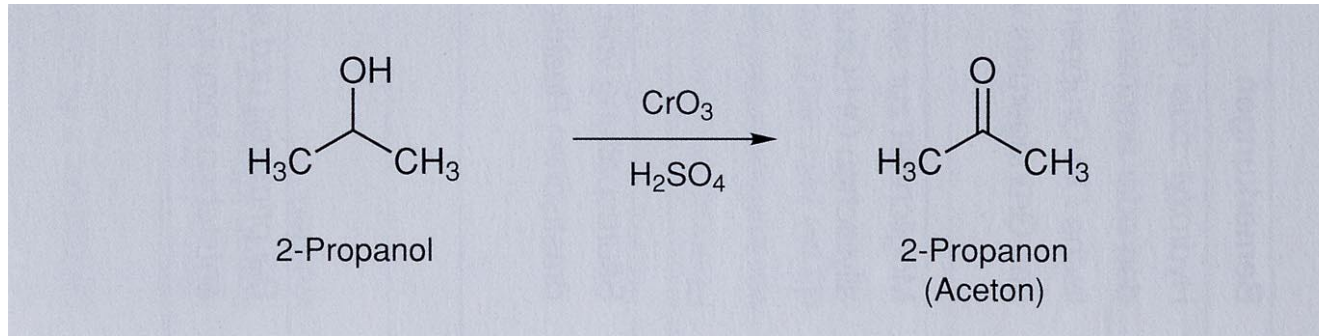
Oxidation von Methanol zu Ameisensäure:

Aufstellung der vollständigen Reaktionsgleichung:

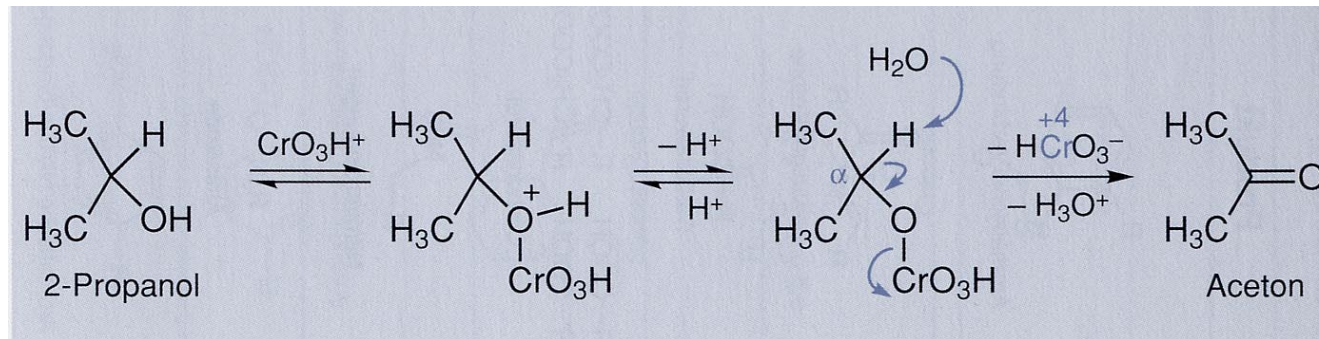


Oxidationen mit Chromsäure:

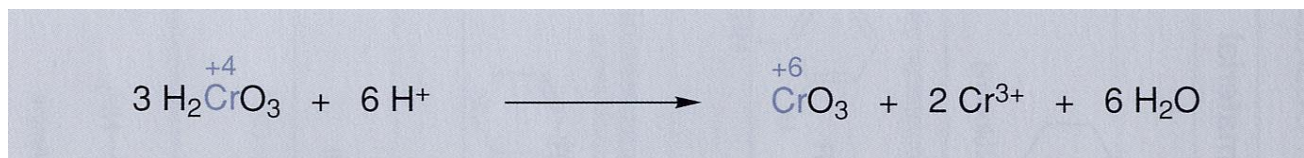
vgl. Kapitel 8



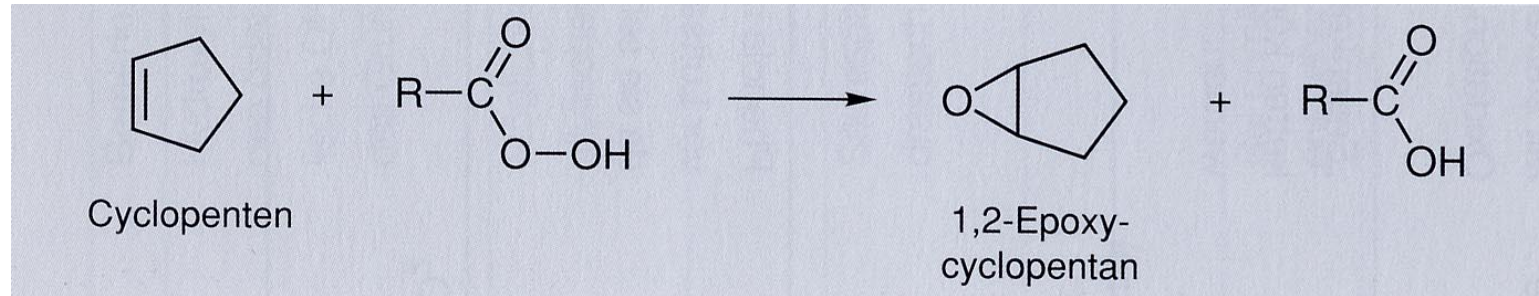
läuft in mehreren Schritten ab:



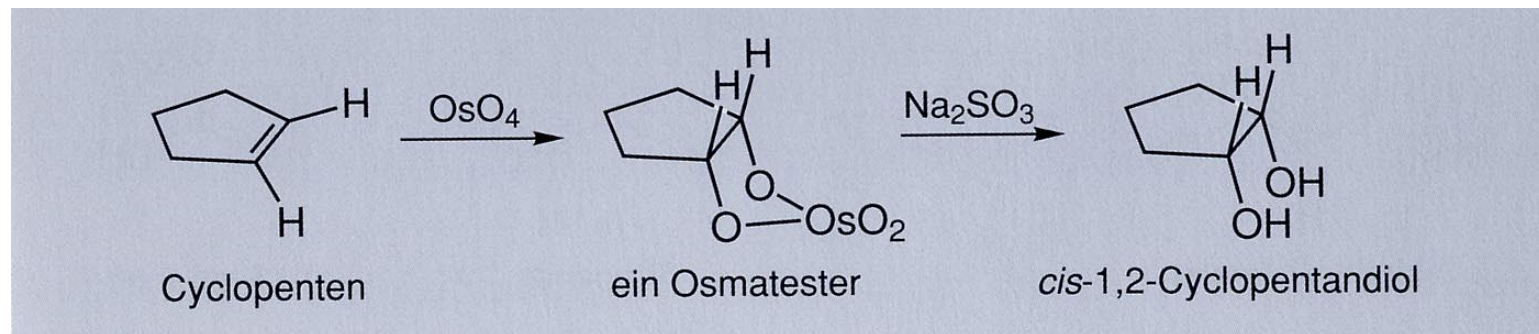
Die aus dem Oxidationsmittel entstandene chromige Säure disproportioniert nach:



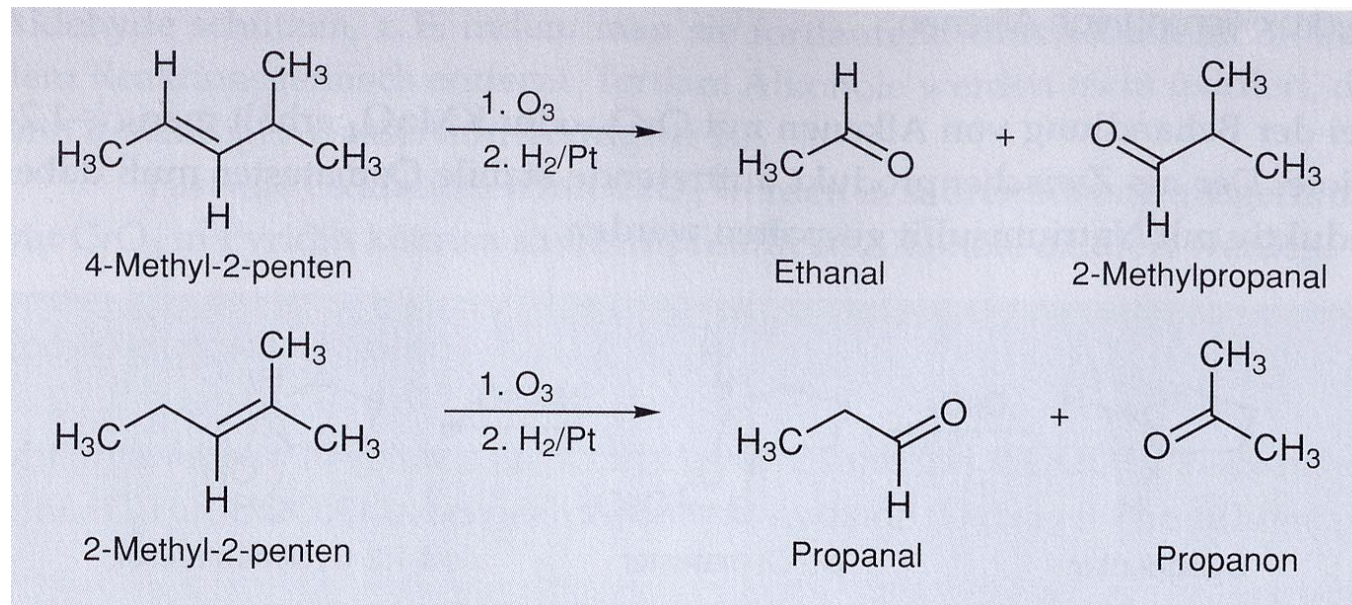
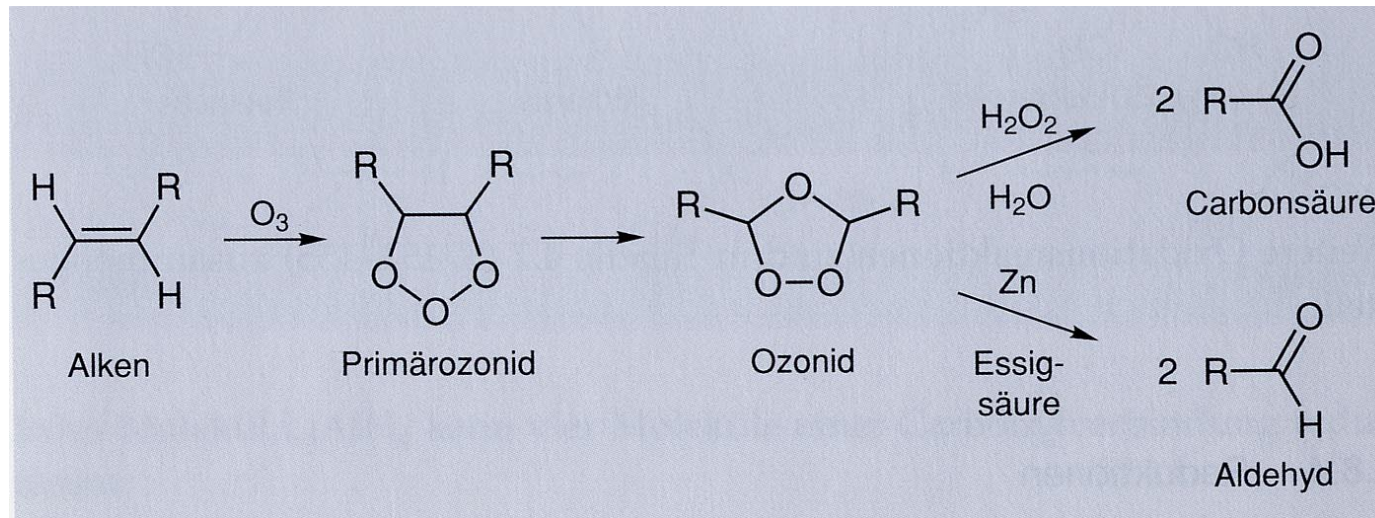
Epoxidierung von Alkenen:



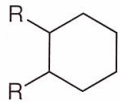
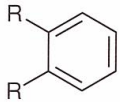
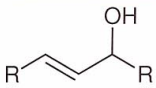
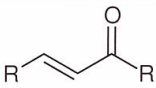
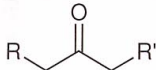
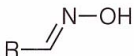
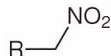
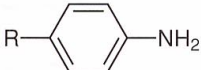

Hydroxylierung von Alkenen:

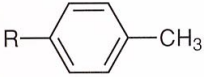
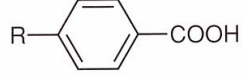
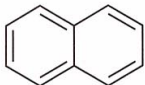
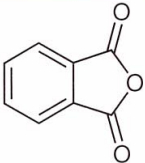
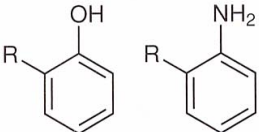
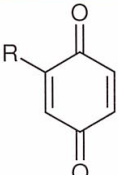
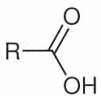
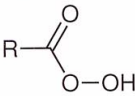


Ozonisierung von Alkenen:



weitere Oxidationsreaktionen:

Ausgangsmaterial	Produkt	Oxidationsmittel	Bemerkungen
 Alicyclische Verbindung	 Aromatische Verbindung	Pd/C oder S oder Se bei ca. 300 °C	Hydroxyl- oder Carbonylgruppen verschwinden oder erscheinen im Produkt als phenolische OH-Gruppen. Nützlich zur Ermittlung des Grundgerüsts von Naturstoffen.
 Allylalkohole	 α,β-ungesättigte Ketone	MnO ₂ / Chloroform	Möglichkeit zur selektiven Oxidation von allylischen OH-Gruppen.
R-CHO Aldehyde	R-COOH Carbonsäuren	KMnO ₄ , CrO ₃	
 Ketone	R-COOH R-CH ₂ COOH R'-COOH R'-CH ₂ COOH Carbonsäuren	CrO ₃ , HNO ₃	Säurespaltung von Ketonen, nur unter drastischen Reaktionsbedingungen möglich.
 Oxime	 Nitroverbindungen	CF ₃ COOOH (Trifluorperessigsäure)	
R ₃ N tertiäre Amine	R ₃ N ⁺ O ⁻ Aminoxide	H ₂ O ₂ , Persäuren	Bei primären und sekundären Aminen entstehen komplizierte Gemische.
 Aromatische Amine	 Aromatische Nitroverbindungen	CF ₃ COOOH	

Ausgangsmaterial	Produkt	Oxidationsmittel	Bemerkungen
R-SH Thiole	R-S-S-R Disulfide	O_2 , H_2O_2 , Halogene	Mit starken Oxidationsmitteln erfolgt weitere Oxidation, z. B. zu RSO_3H (Sulfonsäure).
 Alkylbenzol	 Aromatische Carbonsäuren	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$, KMnO_4	„Seitenkettenoxidation“, auch längere Seitenketten können zu COOH -Gruppen abgebaut werden.
 Bi- und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	 Säureanhydride	O_2 , V_2O_5 als Katalysator, $300\text{ }^\circ\text{C}$	
 Phenole und aromatische Amine	 Chinone	O_2 , sämtliche Oxidationsmittel	Phenole und aromatische Amine müssen vor Luftsauerstoff geschützt werden, da sie sehr leicht oxidiert werden.
 Carbonsäuren	 Persäuren	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, Na_2O_2	

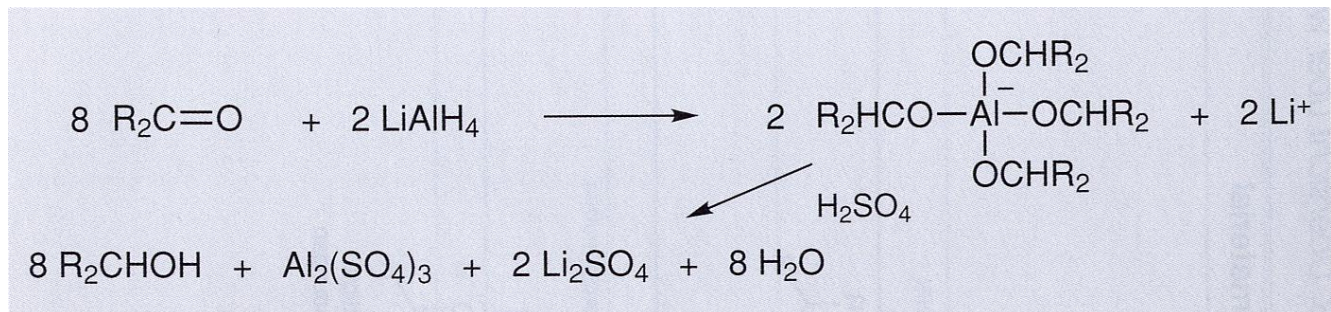
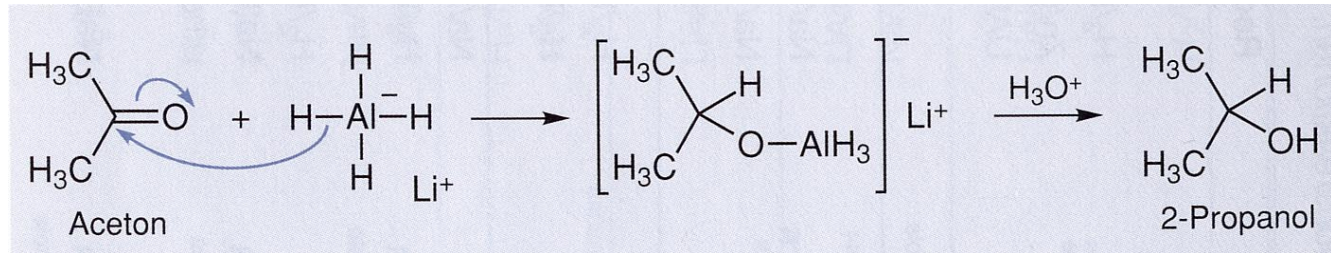
Reduktionen:

Katalytische Hydrierung: vgl. Kapitel 8

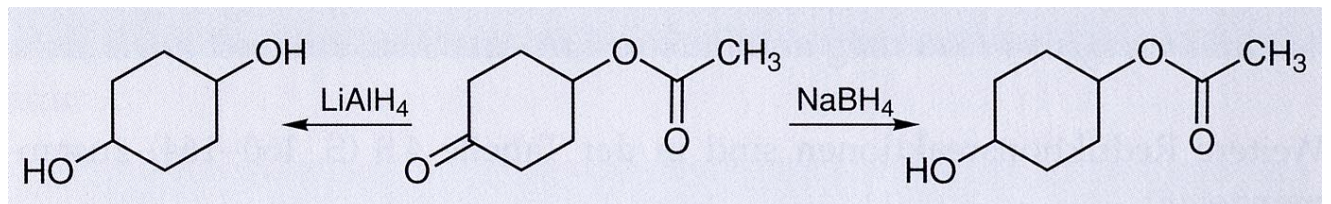
Reduktion mit Metallen: vgl. Kapitel 8

Reduktion mit komplexen Metallhydriden: vgl. Kapitel 8

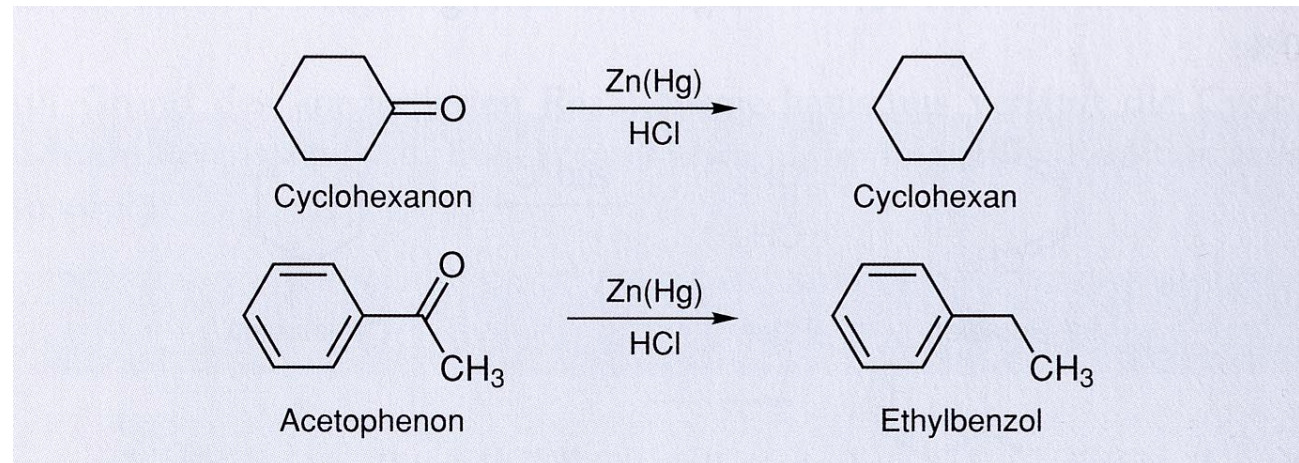
zur Wiederholung:



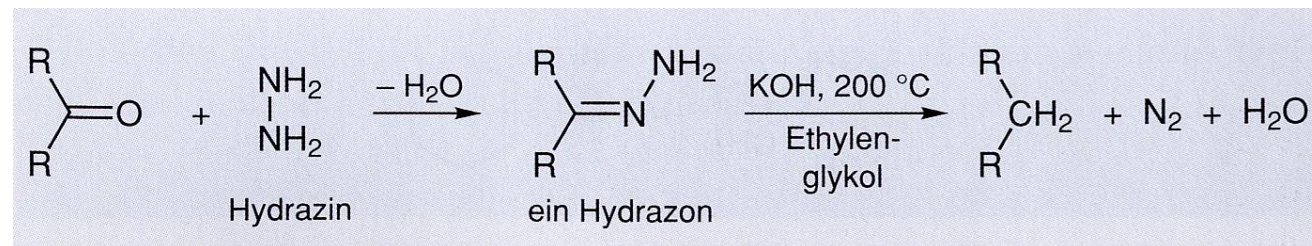
Abstufung der Reaktivität:







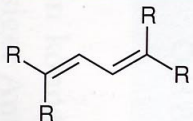
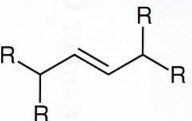
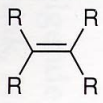
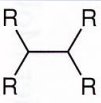
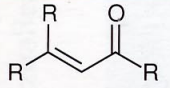
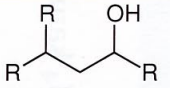
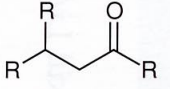
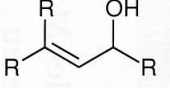
Clemmensen Reduktion:

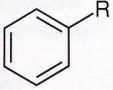
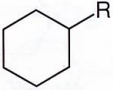


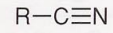
Wolff-Kishner Reduktion:



weitere Reduktionsreaktionen:

Ausgangsmaterial	Produkt	Reduktionsmittel	Bemerkungen
 <p>Aldehyde</p>  <p>Ketone</p>	 <p>primäre Alkohole</p>  <p>sekundäre Alkohole</p>	<p>H_2/Pt, Na/Ethanol*</p> <p>Zn/CH_3COOH^{**}</p> <p>$LiAlH_4$, $NaBH_4$</p>	<p>* für Ketone besser geeignet</p> <p>** für Aldehyde besser geeignet</p>
 <p>1,3-Diene</p>	 <p>Alkene</p>	<p>Na/Ethanol</p> <p>Na/NH_3 (flüssig)</p>	
 <p>Alkene</p>	 <p>Alkane</p>	<p>H_2/Pt, H_2/Pd</p> <p>$H_2/RANEY-Nickel$</p>	
 <p>α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen</p>	 <p>Gesättigte Alkohole</p>  <p>Gesättigte Ketone</p>  <p>Ungesättigte Alkohole</p>	<p>Na/Ethanol</p> <p>H_2/Pt</p> <p>H_2/Pd auf $CaCO_3$</p> <p>$Na(Hg)$ in Diethylether/H_2O</p> <p>$NaBH_4$, $LiAlH_4$</p>	

Ausgangsmaterial	Produkt	Reduktionsmittel	Bemerkungen
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ Alkine	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$ Alkane	H_2/Pt , H_2/Pd	
	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ (Z)-Alkene	H_2/Pd auf CaCO_3 mit Pb^{2+} , Chinolin	LINDLAR-Katalysator
	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ (E)-Alkene	Na/NH_3 (flüssig) LiAlH_4	
 Aromatische Verbindungen	 Alicyclische Verbindungen	H_2/Ni (100–300 bar) 150–200 °C	Druckhydrierung
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ Carbonsäuren	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ primäre Alkohole	LiAlH_4	Ebenso bei Säureanhydriden
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}'$ Carbonsäureester	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{R}'\text{OH}$ Alkohole	LiAlH_4 $\text{Na}/\text{Ethanol}$	Mit NaBH_4 keine Reaktion
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ Säurechloride	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ primäre Alkohole	LiAlH_4 , NaBH_4	
	$\text{R}-\text{CHO}$ Aldehyde	H_2/Pd auf BaSO_4 , S	ROSENMUND-Reduktion

Ausgangsmaterial**Produkt****Reduktionsmittel****Bemerkungen**

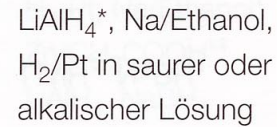
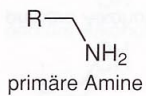
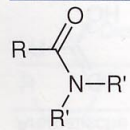
Nitrile



Aldehyde



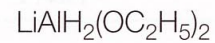
STEPHEN-Reaktion

* Legt man das Nitril vor und gibt die LiAlH_4 -Lösung zu (Nitril im Überschuß), dann entsteht der Aldehyd, bei umgekehrtem Vorgehen (LiAlH_4 im Überschuß) das primäre Amin.

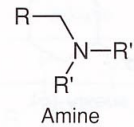
Amide



Aldehyde



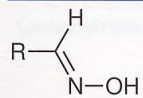
Nur bei tertiären Amiden.



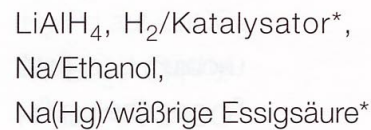
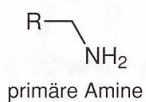
Amine



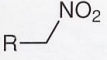
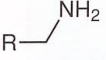
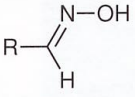
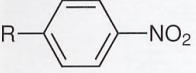
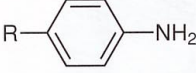
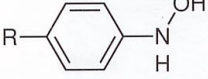
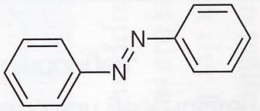

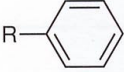

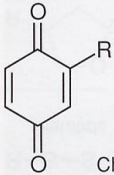
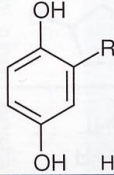
Für alle Amide.



Oxime



*In saurer oder alkalischer Lösung.

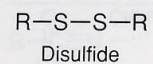
Ausgangsmaterial	Produkt	Reduktionsmittel	Bemerkungen
 <p>Aliphatische Nitroverbindungen</p>	 <p>primäre Amine</p>	H ₂ /RANEY-Ni, LiAlH ₄	
	 <p>Oxime</p>	Zn/Essigsäure	
 <p>Aromatische Nitroverbindungen</p>	 <p>Aromatische Amine</p>	H ₂ /RANEY-Ni, Sn/HCl, Zn/HCl	Mit LiAlH ₄ oder Zn/KOH erhält man
	 <p>Aromatische Hydroxylamine</p>	Zn/NH ₄ Cl in H ₂ O	
 <p>Phenole</p>	 <p>Aromatische Kohlenwasserstoffe</p>	Zn-Staub	Zn-Staub-Destillation. Nützlich zur Ermittlung des Grundgerüsts
	 <p>Alicyclische Alkohole</p>	H ₂ /Ni (170 °C)	phenolischer Verbindungen (schlechte Ausbeuten).
 <p>Chinone</p>	 <p>Hydrochinone</p>	H ₂ /Katalysator	

Ausgangsmaterial

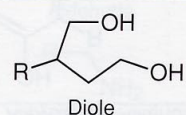
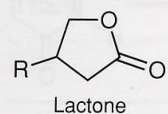
Produkt

Reduktionsmittel

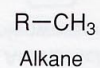
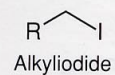
Bemerkungen



Zn/Säure

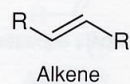


Na/Ethanol, $LiAlH_4$,
Na(Hg)/Säure



H_2 /RANEY-Ni,
Zn/HCl

Zur reduktiven Entfernung
von OH-Gruppen, die zuerst
über *p*-Toluolsulfonsäureester
gegen I ausgetauscht werden.



Zn/Essigsäure

Rückbildung von durch Brom-
addition geschützten Doppel-
bindungen.