

Kapitel 6: Redoxreaktionen

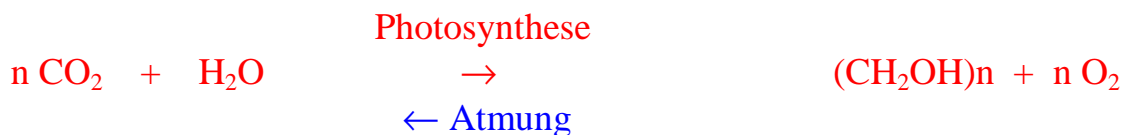
Redoxreaktionen sind alle chemischen Reaktionen, in denen die Reaktanden ihren Oxidationszustand ändern. Oxidation und Reduktion laufen gleichzeitig ab.

Die Verbrennung von Heizöl oder der Verbrauch von Benzin und Diesel kann man als Redoxreaktionen ansehen, allerdings mit wenig chemischer Selektivität:



Eine theoretische Formelgleichung in der Praxis Verluste durch Rußbildung etc.

Die "andere Seite": die CO₂-Assimilierung, ein höchst komplexer Vorgang in den grünen Pflanzen und einigen Bakterien, der biochemisch im wesentlichen aufgeklärt ist.



die wichtigsten Vorgänge auf unserem Planeten in bezug auf seine Bewohner.

In der **chemischen Synthese** benötigt man selektive Oxidantien oder Reduktanden zur gezielten Umwandlung von Substraten.

Wichtige Oxidationsmittel: O₂, O₃, H₂O₂, Persäuren, KMnO₄, Chrom-VI-Verbindungen, HNO₃, Fe³⁺, Calciumhypochlorit u.v.a. Es gibt viele katalytische Verfahren in der Industrie, z.B. die Dehydrierung von Alkanen.

Wichtige Reduktionsmittel: H₂, Hydrazin (N₂H₄), Metalle wie Natrium, Magnesium, Eisen, Zink, Zinn, usw, BH₃, komplexe Hydride wie LiAlH₄.

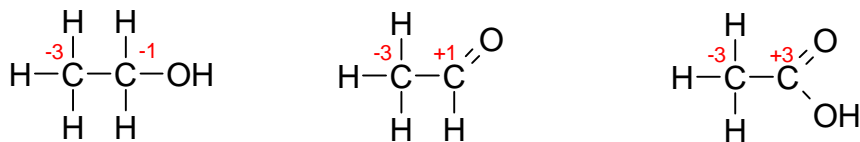
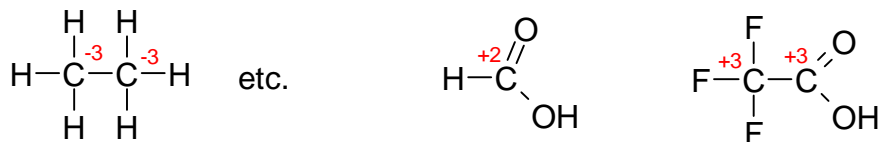
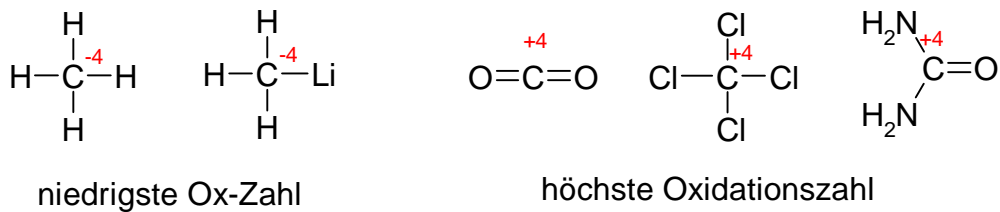
Die Basisverfahren in der Industrie für die Herstellung von Grundchemikalien sind meist oxidative Umwandlungen.

Oxidationszahlen

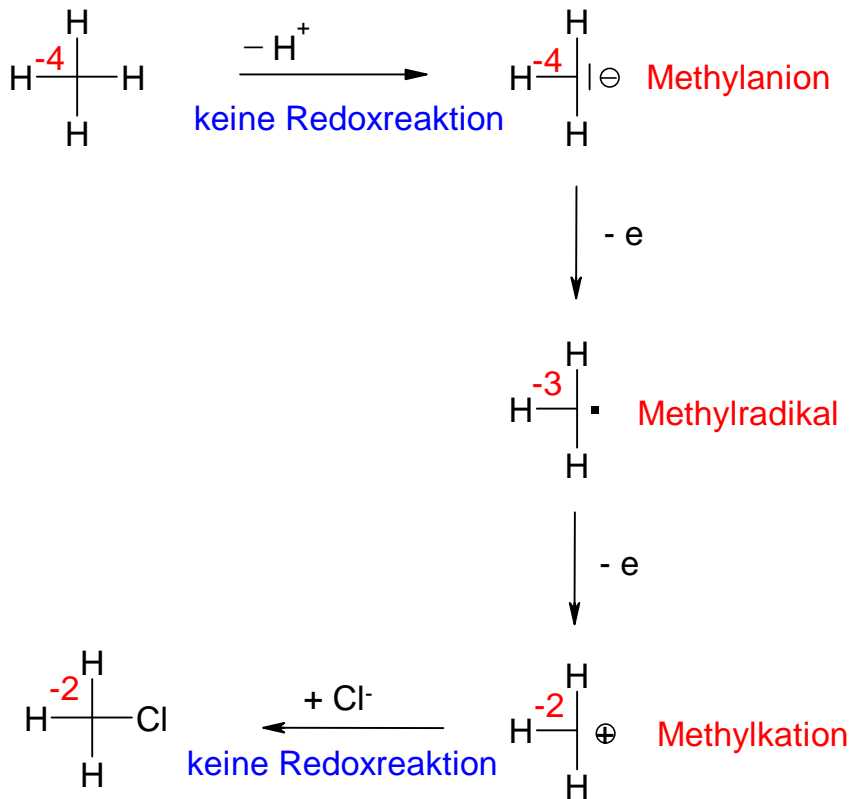
Oxidationszahlen sind hilfreiche, formale "Recheneinheiten" die bei komplexeren Reaktionen eine Hilfe zur Stöchiometrie sind.

Ein Element hat in allen Erscheinungsformen die Oxidationszahl "Null".
z.B. Graphit, Diamant, Ruß. Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen sind oxidationszahlmäßig neutral.

bezogen auf den Kohlenstoff sind folgende wichtige Basisverbindungen wichtig:

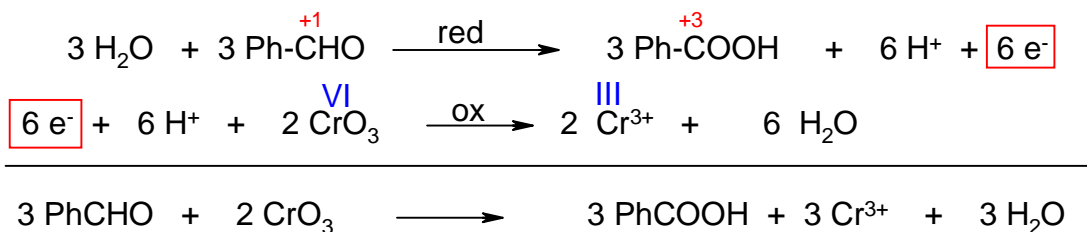


Beachten Sie auch **ionische** und **radikalische** Varianten:



Eine Formalanalyse, die gelegentlich von Nutzen sein kann.

Eine vollständige Redoxgleichung für die Oxidation von Benzaldehyd zur Benzoesäure (siehe auch S. 8):

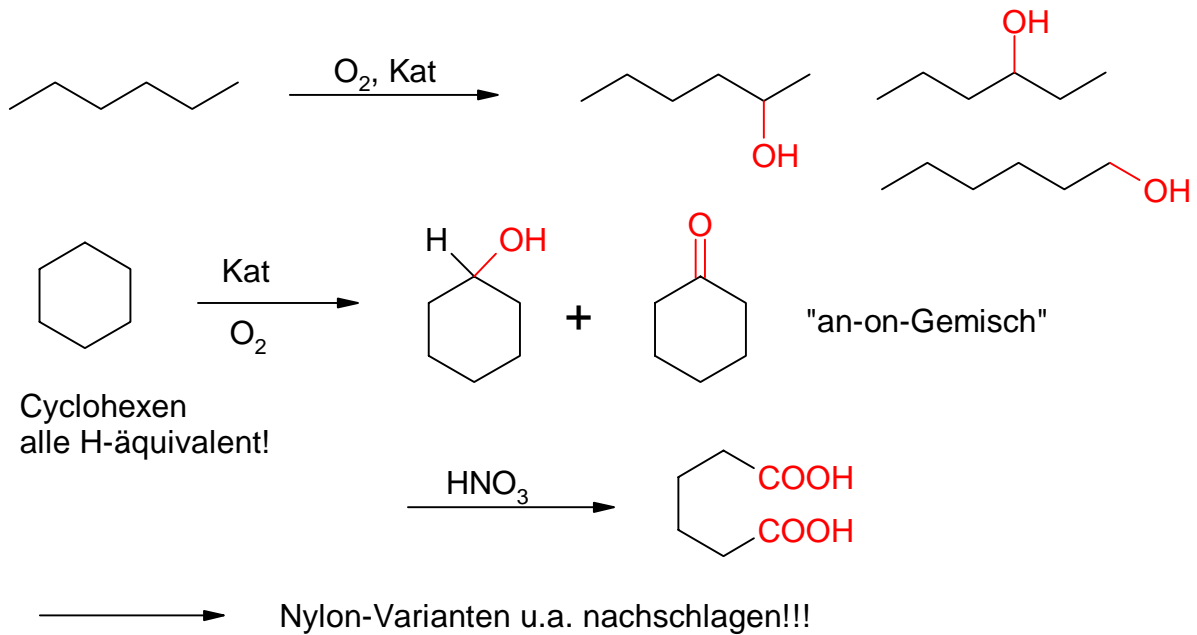


Oxygenierung von Kohlenwasserstoffen

Einige bereits bekannte Oxidationsreaktionen:

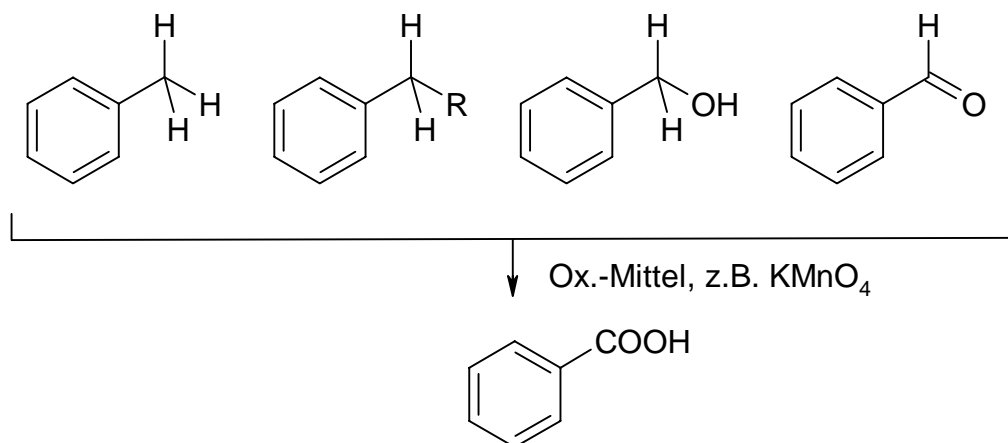
Epoxidierung, Ozonolyse, KMnO_4 -Reaktion mit Alkenen, Hypochlorid-Addition, auch Br_2 -Addition ist eine Oxidationsreaktionen usw. schauen Sie mal die bisherige Vorlesung in dieser Beziehung an

Es ist wohl verständlich, dass etwa n-Hexan ein schwieriger Fall ist, wo soll man eine Oxidation erwarten?



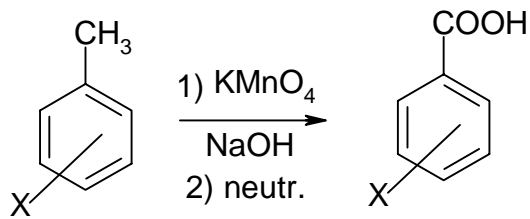
Zeolithite (Alumosilicate) haben Höhlungen, die entsprechenden Größen können genutzt werden, um z.B. endständige Alkane zu funktionalisieren – neue Technik!

Aromatische Systeme (Benzolderivate) sind weniger anfällig für Oxidantien als aliphatische Strukturteile. z. B. Toluol



Sog. Seitenkettenabbau von Alkyaromaten bis zur Benzoesäure!

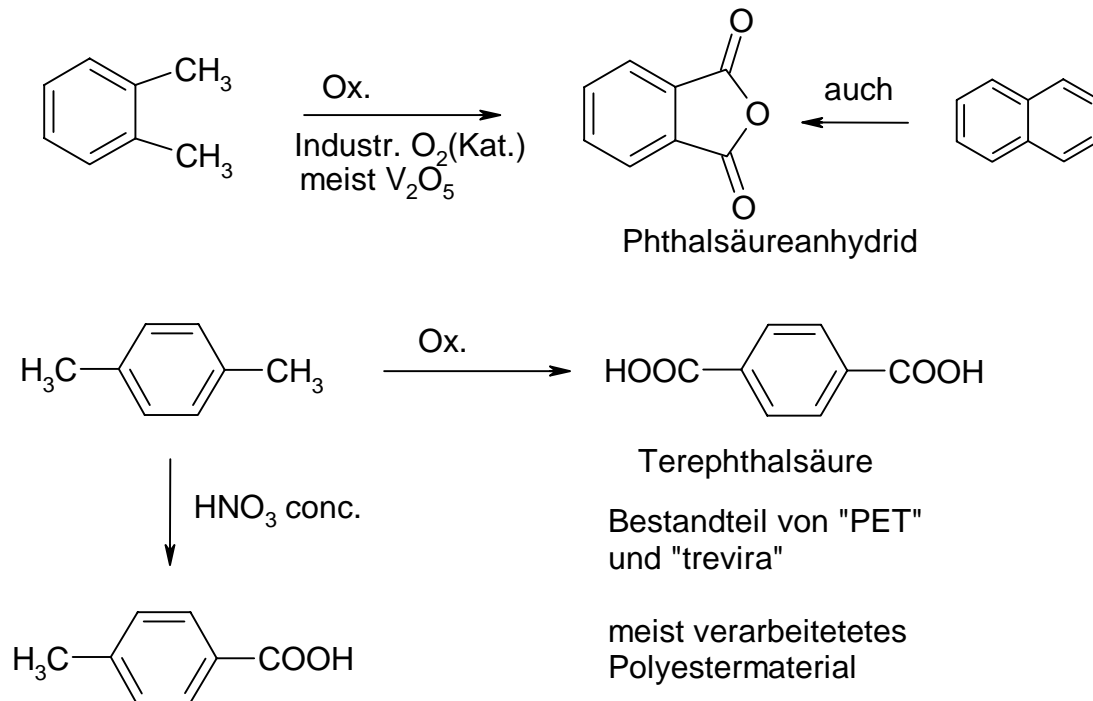
Einige Beispiele:



X = z.B. Halogen-, Nitro-, -CN sind verträgliche Substituenten am Benzol

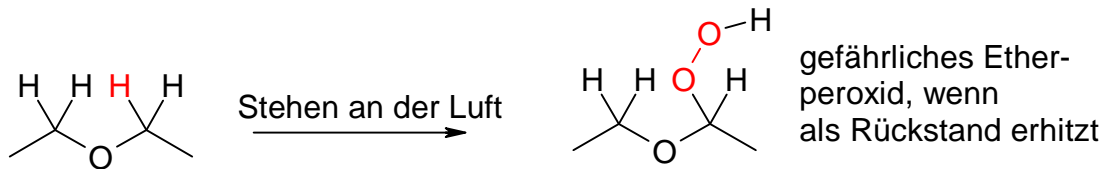
(Nicht dagegen +M-Substituenten wie Aminogruppen die ein anderes Verhalten zeigen)

Einige spezielle Fälle:



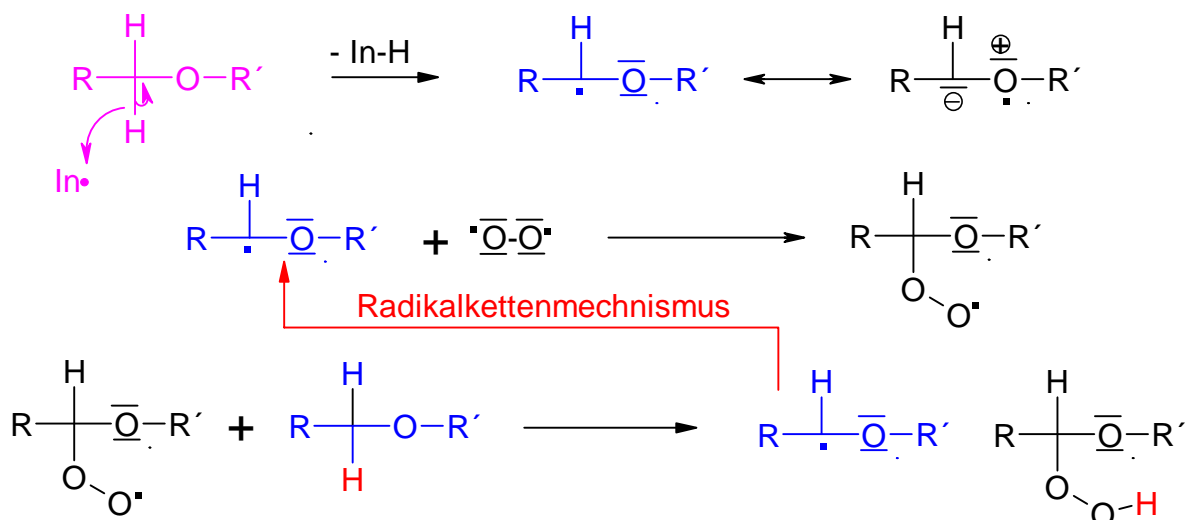
Oxygenierung mit Radikalstartern (Autoxidation)

Unerwünscht sind Autoxidationen z.B. bei der Lagerung von Lösungsmitteln.



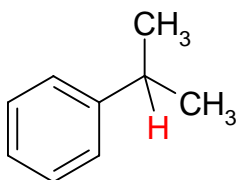
Diethylether ein Radikalkettenmechanismus bei aktivierten CH-Bindungen

Initiatoren für Sauerstoffautoxidationen finden sich in Staubteilchen oder Lösungsmittelverunreinigungen evt. auch durch Lichteinwirkung. Da es sich um einen Radikalkettenmechanismus handelt, können wenige Initiatorpartikel eine große Menge Moleküle mit O₂ autoxidieren.

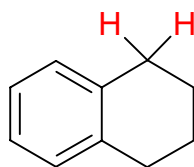


Abbruch durch Radikaldimerisierung u.a.

Bei **aromatischen** Verbindungen ist die **Benzylstellung** anfällig, besonders wenn sie in tertiärer Stellung steht.



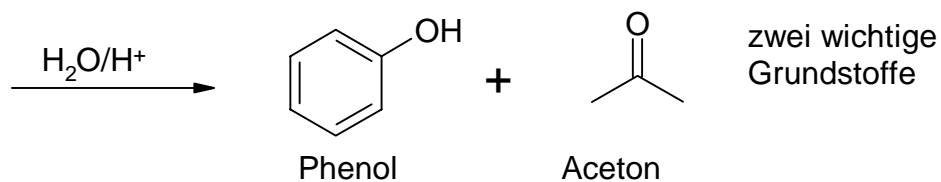
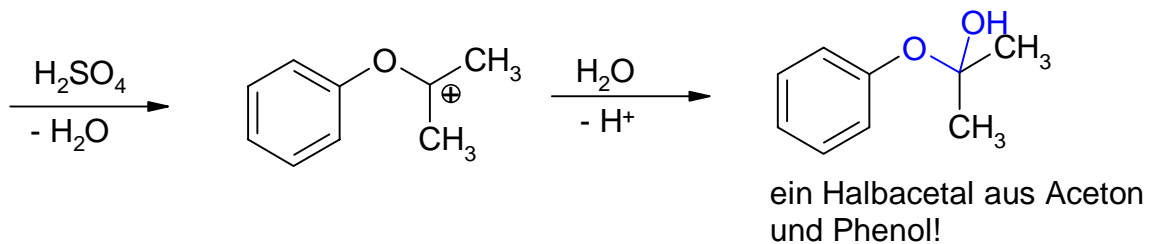
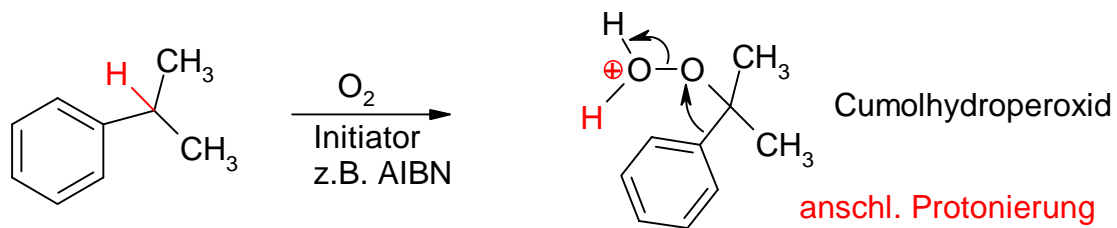
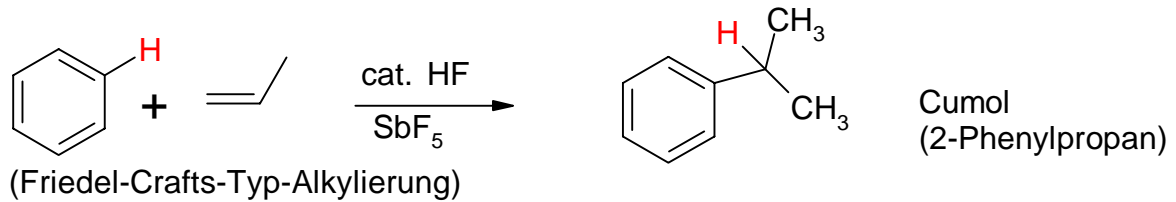
Cumol
Isopropylbenzol



Tetralin

Hocksche Phenolsynthese:

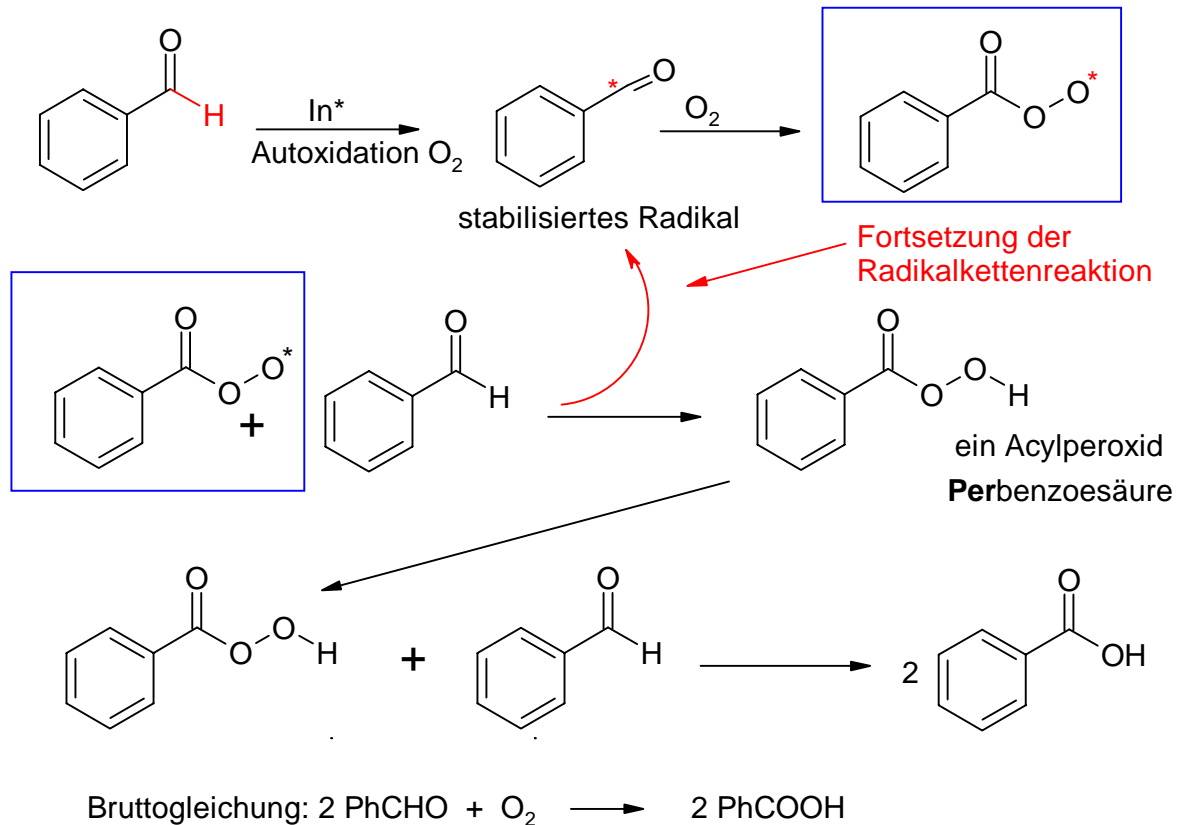
Man geht aus von Isopropylbenzol:



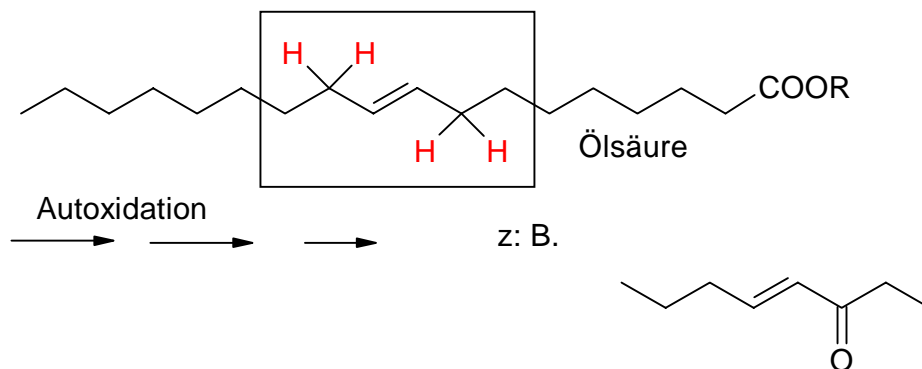
Eine elegante Synthese aus der Großchemie. Man muss aber beide Produkte verkaufen können, sonst bleibt man auf einem der e sitzen.

Nochmal: die Oxygenierung mit Hilfe eines Radikalstarters funktioniert nur an entsprechend aktivierten CH-Bindungen: Benzyl-, Allyl-, oder neben Ethersauerstoff.

Manche Verbindungen unterliegen bei Luft/Licht/Dreck einer langsamen Autoxidation. Gefährlich sind dabei Rückstände nach Destillation. Ein weiteres ist die Autoxidation von Aldehyden.



Ein bekanntes Beispiel ist die Autoxidation von Benzaldehyd: kann man leicht mit dem Tageslichtprojektor vorführen! Etwas BA in ein Uhrglas auf dem Overhead geben, nach einiger Zeit erscheinen Kristalle von Benzoesäure. Ranzigwerden von pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen



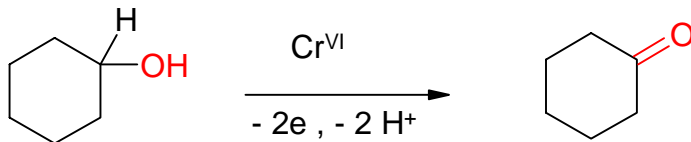
Die Chrom-VI-Oxidation

Ein berühmter Reaktionsmechanismus:

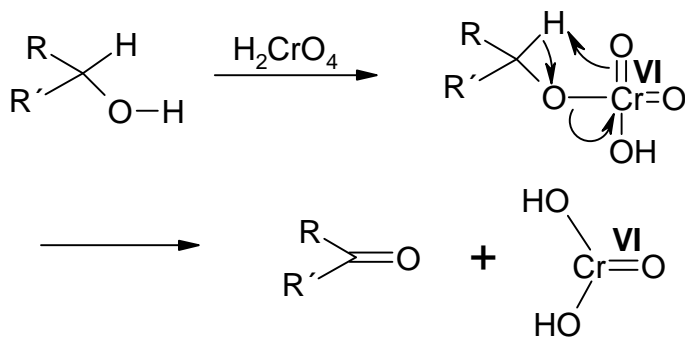
Oxidation von Alkoholen und Aldehyden durch Chrom-VI-oxidation.

Heute in Verruf geraten wegen der carcinogenen Wirkung der Chrom-VI-verbindungen. Ist aber im Labor völlig harmlos, bestenfalls wenn Stäube eingeatmet werden könnten. Dennoch in der Schule verpönt (von mir aus *völliger Schwachsinn*: Eine infrage kommende Person wird mit 1000 Mal im Verkehr tödlich verunglücken oder beim Geschlechtsverkehr einen Herzinfarkt erleiden usw.

Ein typisches Beispiel:



Die Ausbeuten sind hoch, die Reaktion ist schnell. Der Endpunkt kann durch die moosgrüne Farbe geschätzt werden. Als Solvens kann verd. H₂SO₄ wenn der Alkohol darin löslich ist. Organische LSM sind z.B. Aceton oder tert-Butanol (warum kann dieser Alkohol unter diesen Bedingungen nicht oxidiert werden?)



Die Chromsäure ist ein starkes Oxidationsmittel. Weshalb diese Reaktion so glatt und ohne Überoxidationsphänomene, liegt am Rk-Mechanismus. Die Reaktion läuft so schnell ab, dass bei stöchiometrischer Chromgabe keine Nebenreaktionen ablaufen.

Primäre Alkohole können unter geeigneten Bedingungen zu Aldehyden oxidiert werden, diese sind jedoch leichter oxidierbar als der primäre Alkohol.

Bei Ethanol, Propanol und Butanol können die korrespondierenden Aldehyde wegen ihres niedrigen Siedepunkts durch rasches Abdestillieren aus dem oxidierenden Gemisch entfernt werden.

Es gibt aber Chrom-VI-Verbindungen, welche glatte Oxidationen zum Aldehyd ermöglichen. Auch andere Reagentien wie MnO_2 sind dafür geeignet. Überhaupt sind selektive Oxidations- und Reduktionsmittel sehr begehrt, dafür kann fast das ganze PSE herhalten.

In den früheren Kapiteln können Sie viele Reaktionen entdecken, die definitive Oxidationen sind. Beispiele: Haloformreaktion, Ozonolyse, usw.

Reduktionsreaktionen

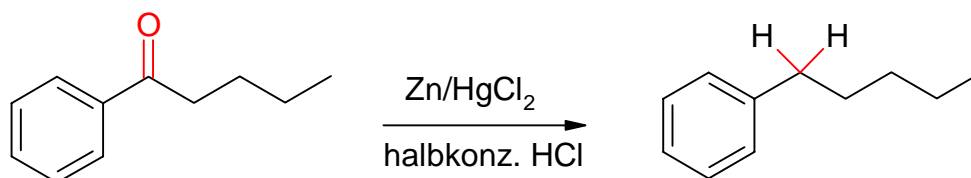
Bereits bekannt: katalytische Hydrierung von $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}=\text{X}$ -Doppelbindungen, weiterhin die Reduktion von Carbonylverbindungen mit komplexen Hydridreagentien, z.B. LiAlH_4 . (Kapitel 4)

Vollständige Desoxygenierung von Arylketonen

Carbonylverbindungen können nicht nur zur Alkoholstufe reduziert werden, sondern weiter bis zur $-\text{CH}_2$ -Gruppe usw.

Eine alte Reaktion, die CLEMMENSEN-Reduktion von aromatische Ketonen:

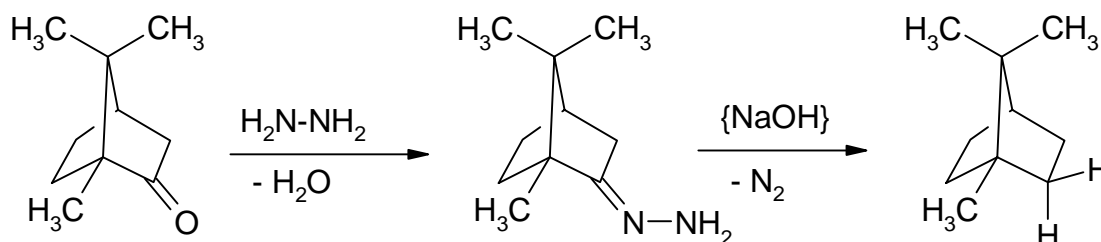
Beispiel:



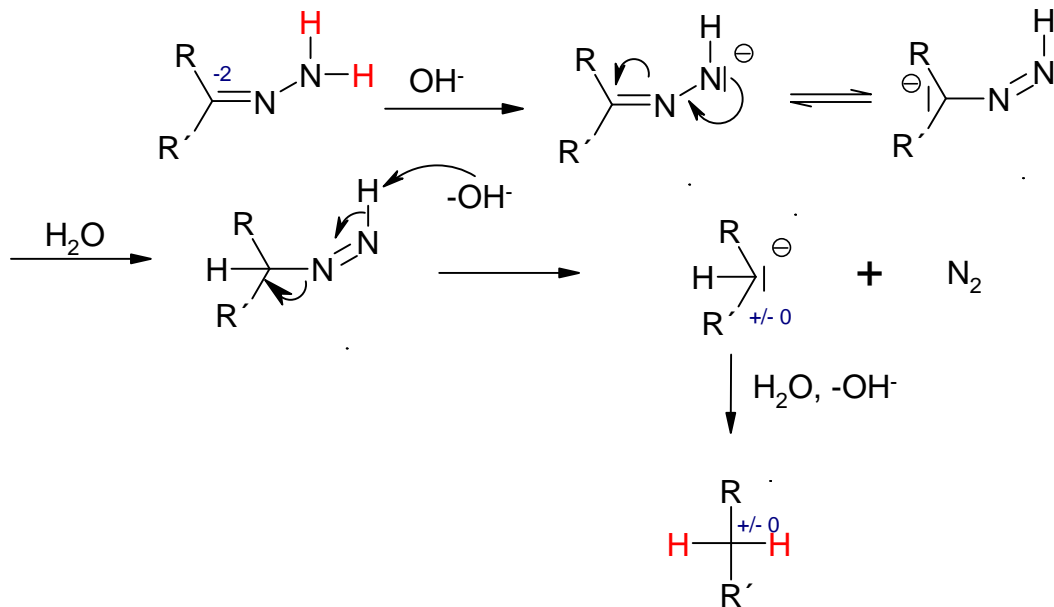
Das HgCl_2 braucht man, damit nicht der ganze Wasserstoff als H_2 verpulvert wird.

Eine neuere Methode, ganz was anders: die WOLFF-KISHNER-Reduktion: Ein Keton wird zum Hydrazone umgesetzt, dieses wird thermisch starker Kalilauge/ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ausgesetzt. Das Lösungsmittel ist hochsiedend und löst KOH !

Beispiel:



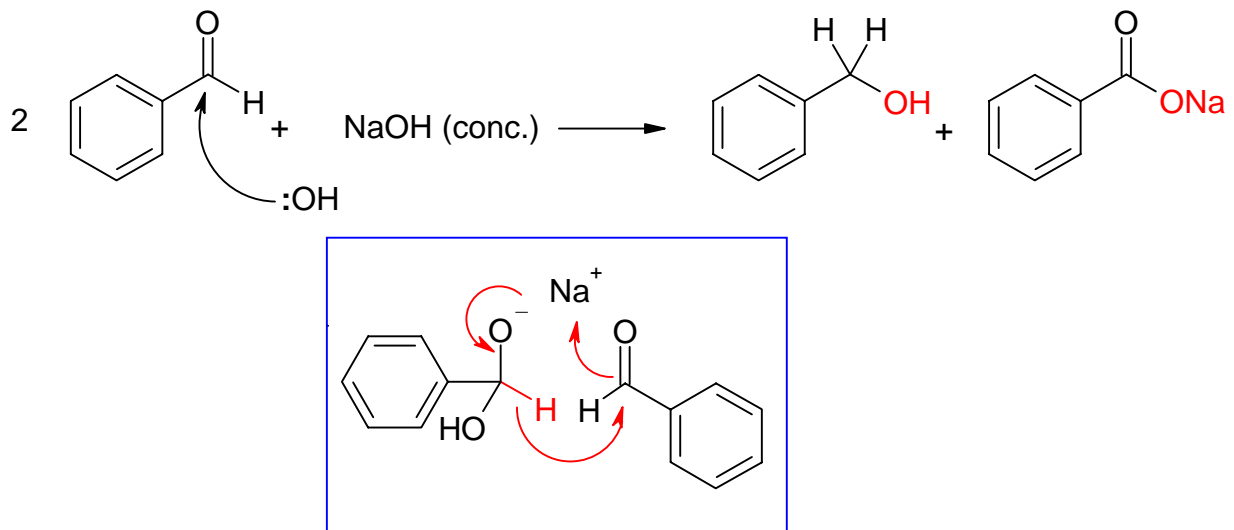
Reaktionsmechanismus



Eine Reaktion mit innerer Redoxreaktion: die Hydrazineinheit wird zu Stickstoff oxidiert, der Kohlenstoff wird durch zwei Bindungen mit H reduziert.

Die CANNIZZARO-Reaktion (1853 !)

Eher zu den Hydridreaktionen gehört die Cannizzaro-Reaktion:



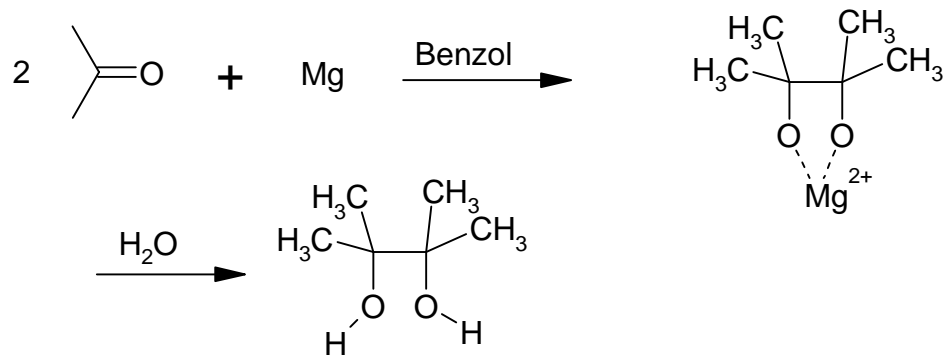
Konzentriertes OH^- lagert sich als Nucleophil an, die Zwischenstufe ist sehr elektronenreich.

Auch hier wieder: es bildet sich die Carbonsäure (pK_s ca. 4.5) neben einem Alkoholation (pK_s ca. 18), und entsteht sofort das Säureanion und der Alkohol.

Pinakolbildung

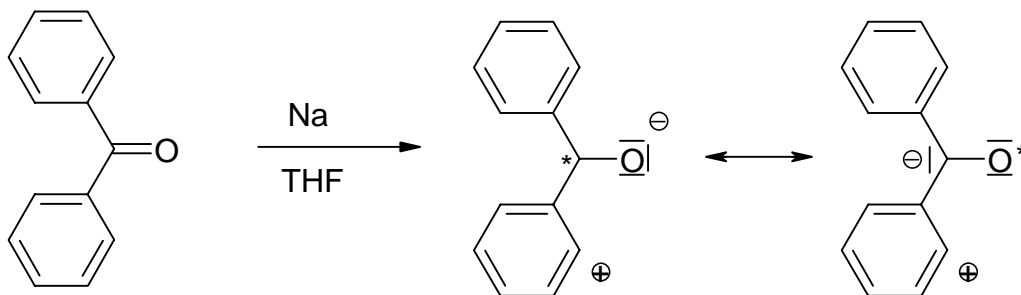
Eine Reaktion, die über Radikal-Ionen verläuft

Beispiel Aceton:



Die Reaktion verläuft über ein Radikalanion, das rasch dimersiert.

Mit Benzophenon (Diphenylkeeton) erhält man ein stabiles Radikalanion:



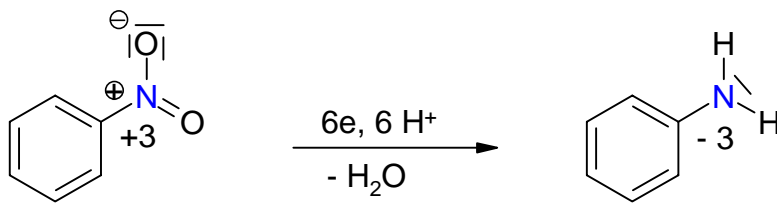
Eine blaue Lösung, stabil in THF, wird mit Wasser sofort wieder zu Benzophenon.

Redoxreaktionen mit N- und S-Stickstoffverbindungen

Stickstoffverbindungen kommen in Wertigkeiten von -3 bis $+3$, vom Amin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ bis zur Nitrogruppe $(\text{R}-\text{NO}_2)$

Schwefelverbindungen von -2 (CH_3SCH_3) bis -4 ($\text{CH}_3-\text{SO}_3\text{H}$)

In den jeweiligen Oxidationsstufen verleiht das Heteroelement den organischen Verbindungen ganz verschiedene Eigenschaften. Wir fangen an mit der Reduktion der aromatischen Nitroverbindungen.

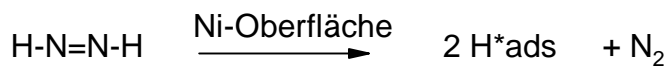
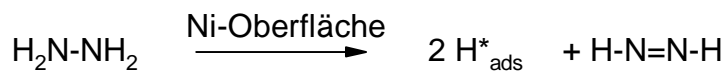


Es gibt viele Reduktionsmethoden.

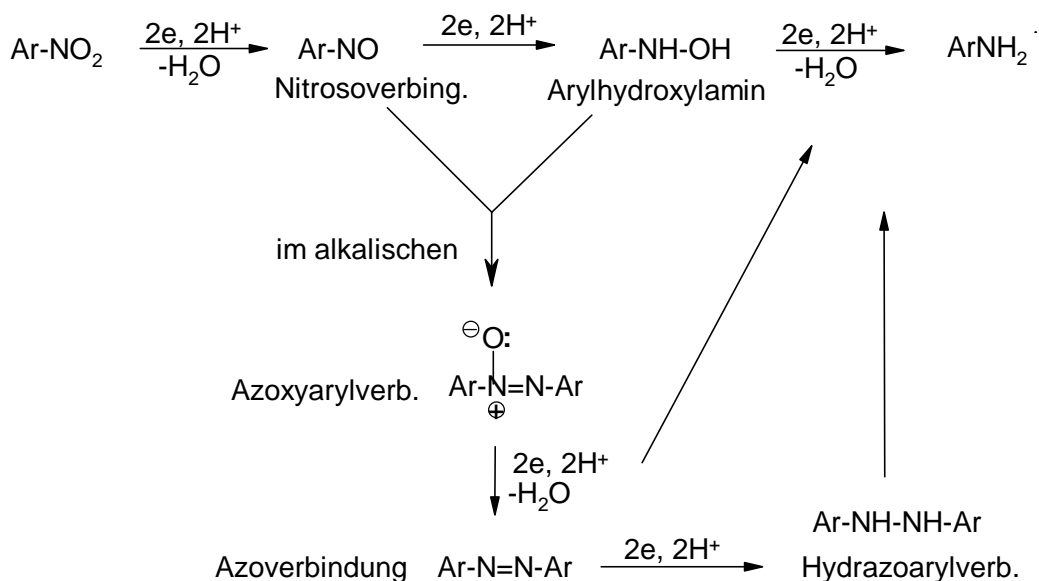
Frühere Verfahren: Eisen/Salzsäure, Zinn-II-chlorid,

Heute fast ausnahmslos durch katalytische Hydrierung mit Raney-Ni

Eine viel verwendete Methode im Labor ist Hydrazin unter Raney-Ni-Katalyse.

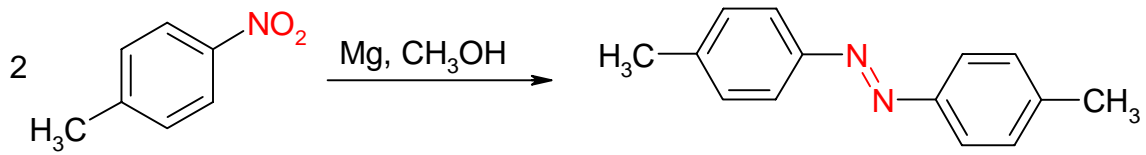


$1.5 \text{ N}_2\text{H}_4$ für jede Nitrogruppe, wenn kein Stickstoff mehr entweicht, ist die Reaktion zu Ende.



Schema für die Reduktion von arom. Nitroverbindungen

Ein Beispiel zur Synthese eines Azofarbstoffs:



Dieser Azofarbstoff kann nicht durch Diazotierung erhalten werden.

Schwefelverbindungen

Ähnlich sieht es bei den S-Verbindungen.

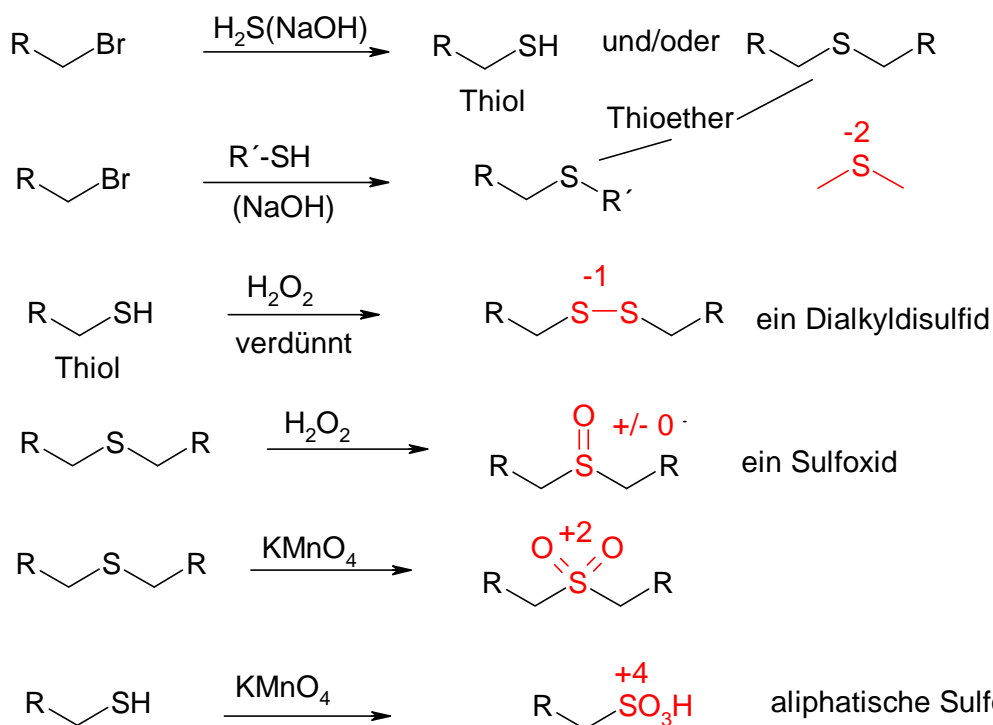
Eine kleine Zusammenstellung:

Einfache S-Verbindungen (Thiole, Disulfide) werden erhalten z.B. aus Alkylhalogeniden und H₂S oder Mercaptanen. (S_N2, wissen wir!) Oxidierungsreaktionen führen zu einer Reihe

Thiol < Dialkyldisulfide

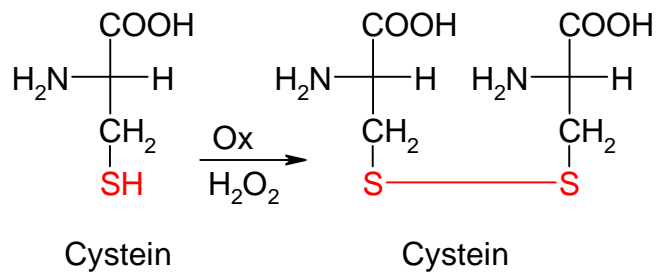
Thiol < Thioether < [Sulfinsäure < Sulfensäure <] Sulfonsäuren

Thioether < Sulfoxide < Sulfone

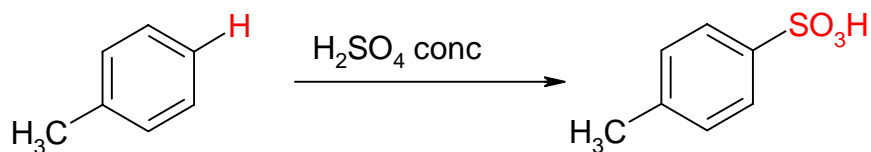


Die weniger oxidierten Alkanschwefelsäuren R-S=O und R-SOOH) spielen eine grosse Rolle bei den Inhaltsstoffen von Zwiebel, Lauch und Knoblauch! Auch oxygenierte Disulfide kommen da vor!

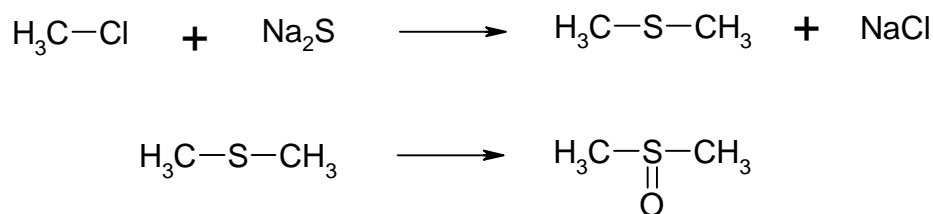
Wichtig ist die Oxidation der AS Cystein zum Cystin. Letztere bildet eine Sulfidbrücken und trägt somit ganz entscheidend zur Sekundärstruktur eines Proteins bei.



Im Bereich der Aromaten werden Sulfonsäuren direkt durch Sulfonierung gewonnen. Phenylthiol (Thiophenol) wird durch Reduktion von Benzolsulfonsäure erhalten (genau wie bei den aromatischen Aminen).



Dimethylsulfoxid ist ein wichtiges, *dipolar aprotisches* Lösungsmittel:



Methansulfonsäure erhält man über Methylmercaptan durch KMnO_4 . Die Ester der Methansulfonsäure sind sehr gute Alkylierungsmittel.

