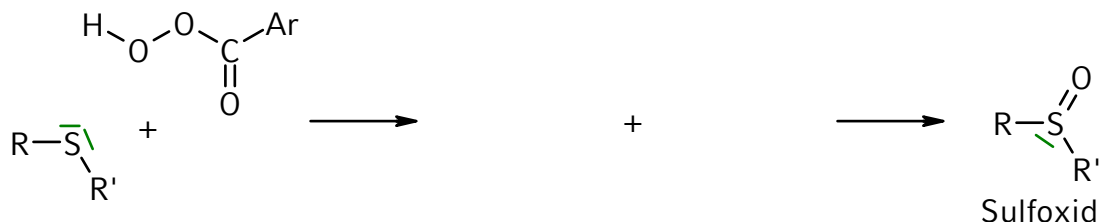
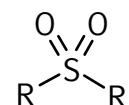


6.7 Oxidation von Heteroatomen

Sulfide, Selenide, Amine und Phosphane haben freie Elektronenpaare und können daher leicht oxidiert werden. Verschiedene Peroxyverbindungen sind als Oxidationsmittel geeignet.



Die langsamere Weiterreaktion des Sulfoxids führt zum Sulfon:



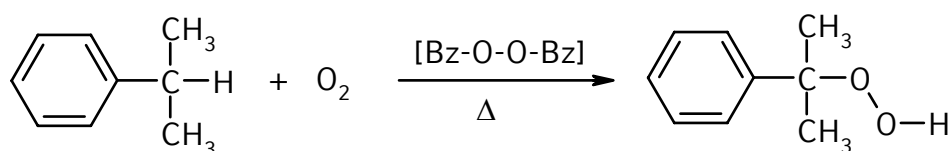
Die Oxidation von Seleniden mit H_2O_2 zu Selenoxiden und von Aminen zu Aminoxiden wurde bereits im Kapitel „Eliminierungen“ besprochen (syn-Eliminierungen von Aminoxiden und Selenoxiden)

6.8 Oxidation von Alkylgruppen

C–H-Bindungen sind i. A. durch H-Abstraktion oxidierbar.

Radikalische Mechanismen zur radikalischen Oxidation tertiärer, allylischer und benzyliker C–H-Bindungen mit molekularem O_2 : siehe Kapitel 1.

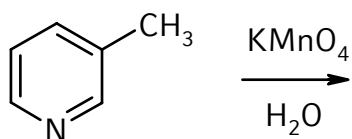
Erinnerung (s. S. 17):



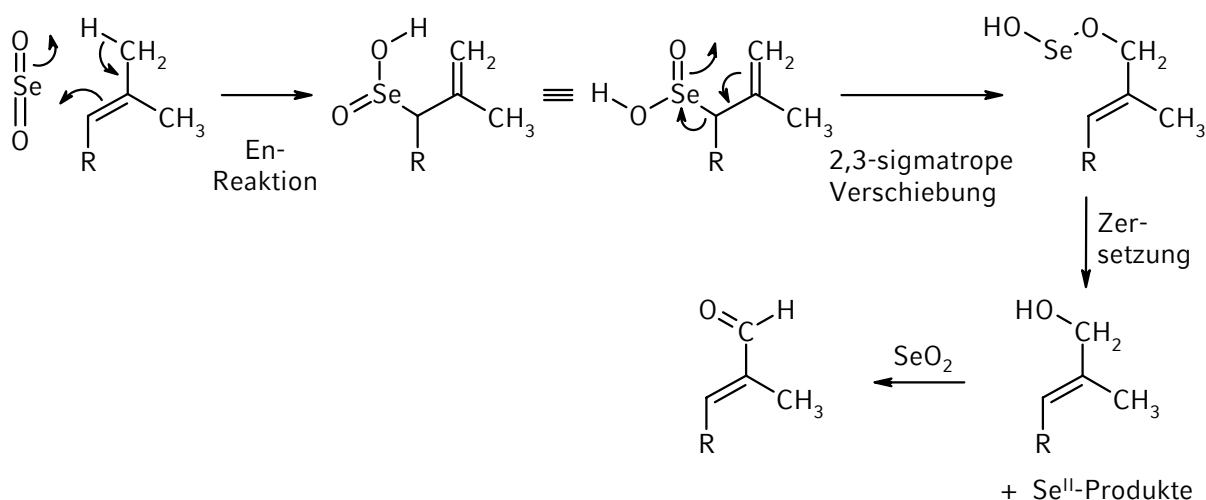
Methylgruppen, wie auch längere Alkylseitenketten werden durch starke Oxidationsmittel (KMnO_4 , HNO_3 , CrO_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) bis zur Carboxylgruppe abgebaut



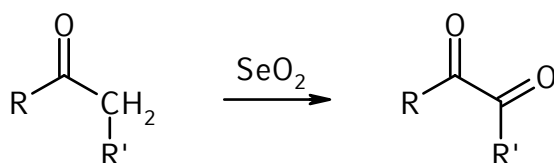
Auch Alkylgruppen an Pyridin-Ringen lassen sich entsprechend oxidieren.



Allylische Oxidation durch Selendioxid führt zum Allylalkohol, der zur α,β -ungesättigten Carbonylverbindung weiter oxidiert werden kann.

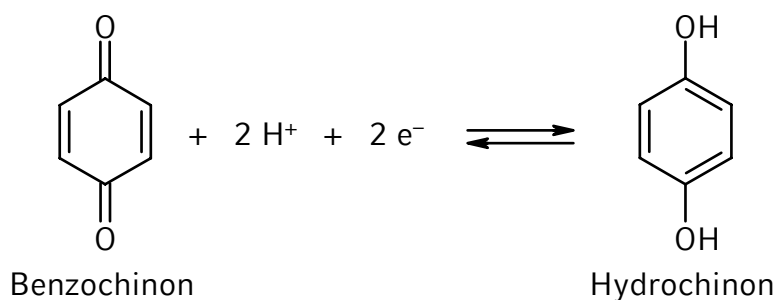


In analoger Weise lassen sich Ketone unter milden Bedingungen zu 1,2-Dicarbonylverbindungen oxidieren.

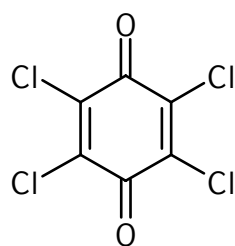


6.9 Chinone und Dihydroarene

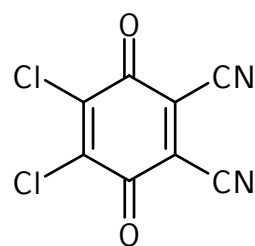
Chinone (engl.: quinones) sind Oxidationsmittel, deren Oxidationspotential durch Elektronenakzeptoren erhöht wird.



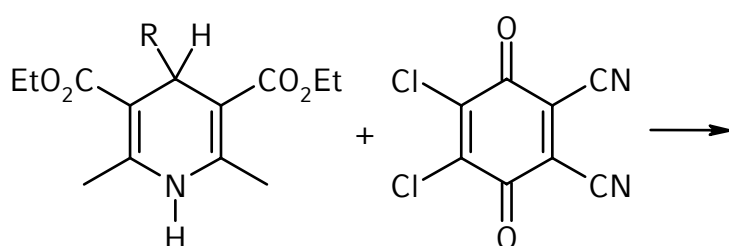
Wichtige Oxidationsmittel sind



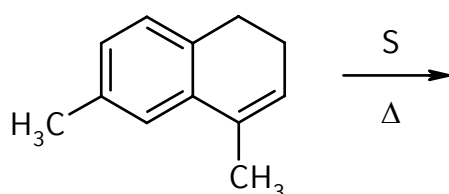
Chloranil
(Tetrachlorbenzochinon)



DDQ
(Dichlordicyanobenzoquinon)



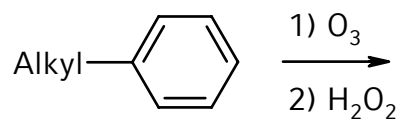
Dehydrierung unter Bildung von Aromaten auch mit S oder Se als Oxidationsmittel.



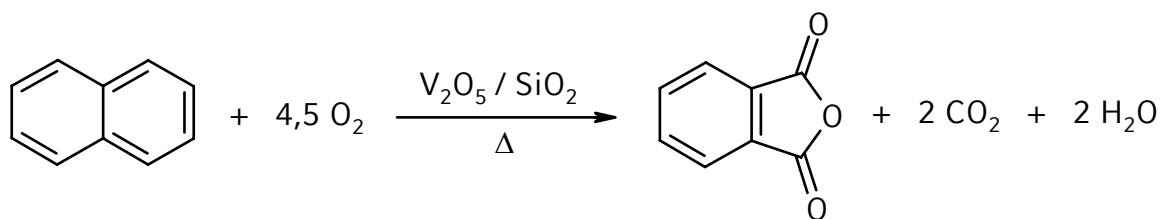
6.10 Spaltung von CC-Bindungen

Ozonolyse von CC-Doppelbindungen: s. Reaktionen der Alkene

Auf diese Weise können auch aromatische Ringe abgebaut werden.



Technische **Spaltung von aromatischen Ringen mit O_2/V_2O_5**

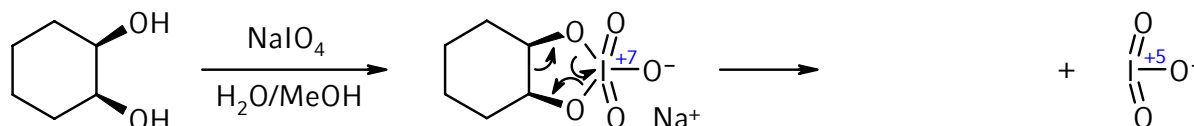


Anderes Ausgangsmaterial für Phthalsäureanhydrid: o-Xylol

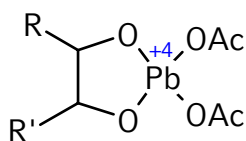
Cis-Dihydroxylierung von Alkenen durch OsO_4 und trans-Dihydroxylierung durch Epoxidierung und hydrolytische Ringöffnung: siehe „Reaktionen der Alkene“

Oxidative Spaltung von Diolen

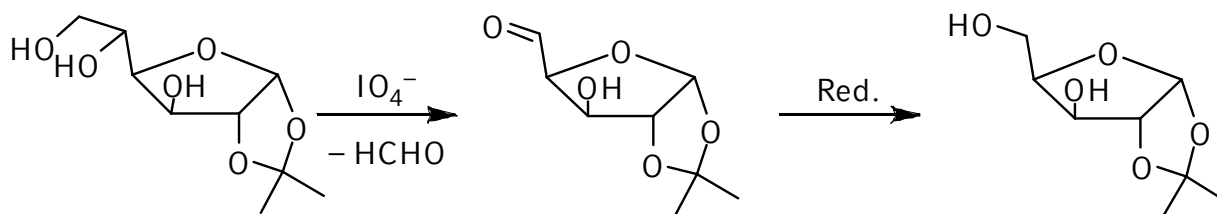
Vicinale Diole lassen sich durch Natrium**periodat** zu Carbonylgruppen spalten.



Soll im wasserfreien Milieu gearbeitet werden, kann die analoge Spaltung mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ durchgeführt werden, wobei meist fünfgliedrige Blei(IV)säurediester als Zwischenstufen auftreten.

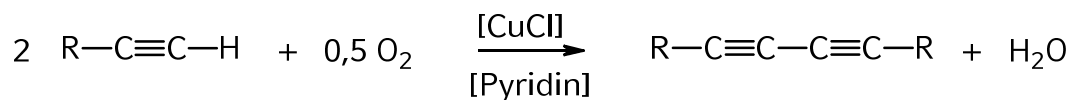


Die Periodat-Spaltung ist in der Zuckerchemie von großer Bedeutung.



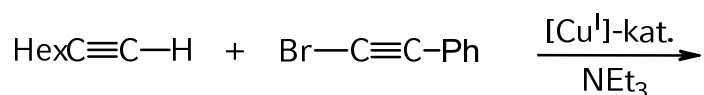
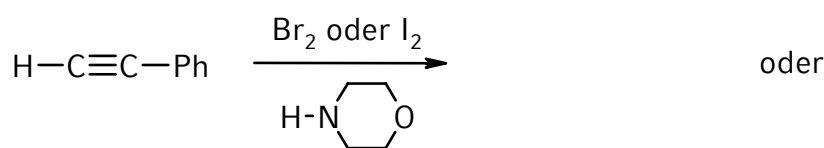
6.11 Oxidative Kupplung von Alkinen und Diinen

Glaser-Kupplung

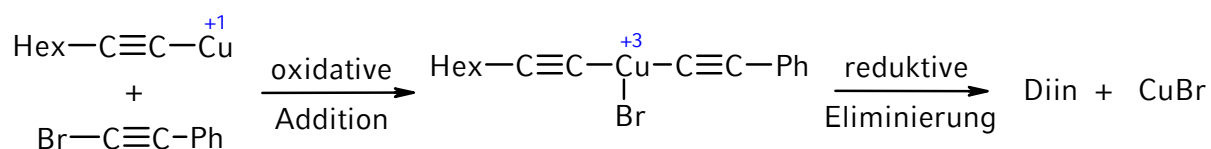


Die **Eglinton-Kupplung** verwendet anstelle molekularen Sauerstoffs stöchiometrische Mengen an $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (s. Praktikumsversuch).

Unsymmetrische konjugierte Diine sind durch **Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung** zugänglich. Hierbei wird eines der Alkine zuerst in das Brom- oder Iod-Alkin überführt.



Das primär gebildete Kupferacetylid reagiert vermutlich mit dem Bromacetylen in einer oxidativen Addition.

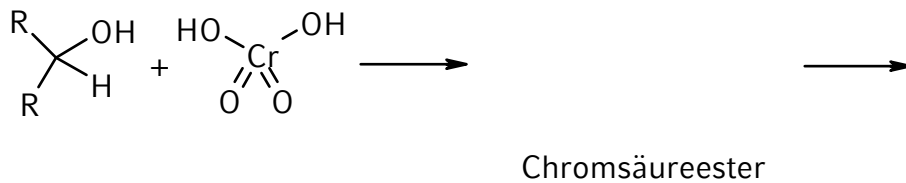


6.12 Oxidation von Alkoholen

Wichtige Oxidationsmittel und ihre Verwendung:

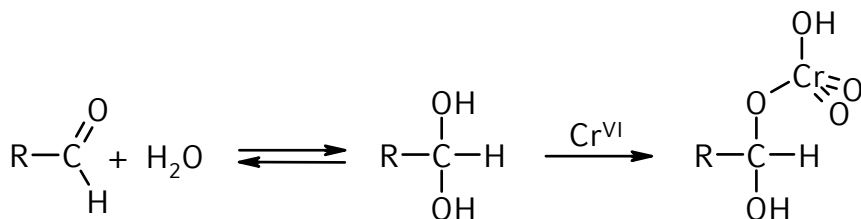
Oxidationsmittel	Bezeichnung	$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R}' \\ \\ \text{OH} \\ \downarrow \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{O} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{OH} \\ \downarrow \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{OH} \\ \downarrow \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array} $
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / verd. H_2SO_4		✓	—	✓
CrO_3 , verd. H_2SO_4 , Aceton	Jones-Reagens	✓	±	✓
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Pyridinium}^+-\text{H} - \text{O}-\text{Cr}-\text{Cl} \\ \\ \text{O} \end{array} $	PCC (Pyridinium-chlorochromat)	✓	✓	—
in wasserfreiem CH_2Cl_2				
$ \left(\text{Pyridinium}^+-\text{H} \right)_2 - \text{O}-\text{Cr}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{Cr}(=\text{O})_2-\text{O}- $	PDC (Pyridinium dichromat)	✓	✓	—
in wasserfreiem CH_2Cl_2				
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{Cl} \end{array} \quad \text{NEt}_3 $	Swern-Oxidation	✓	✓	—

Mechanismus:



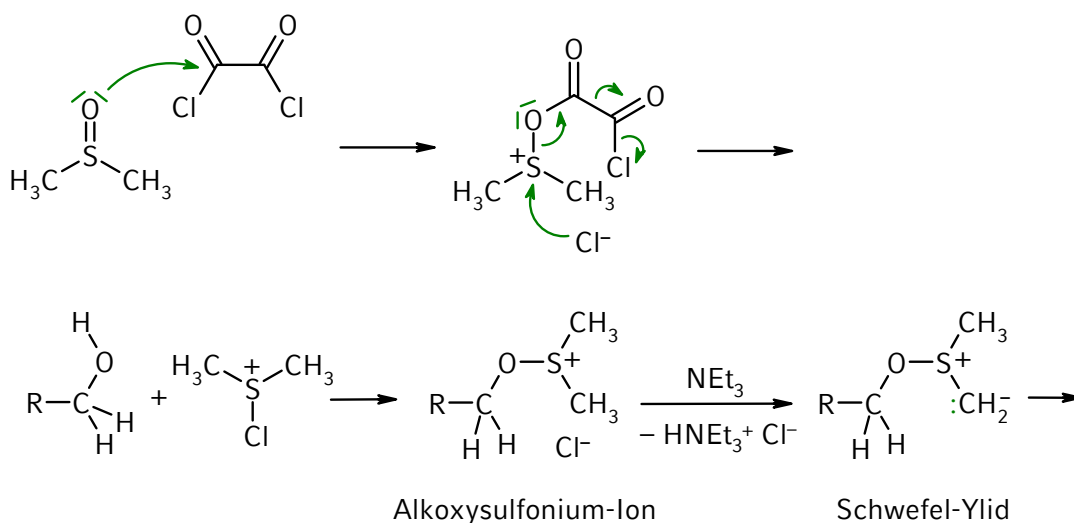
Die hierbei entstehende Chrom(IV)säure kann entweder zu Cr(III) und Cr(VI) disproportionieren oder über einen Radikalmechanismus am Alkohol angreifen.

Wird unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet, ist das Endprodukt der Oxidation primärer Alkohole der Aldehyd. Wird in wässriger Lösung gearbeitet, erfolgt über das Hydrat eine Weiteroxidation zur Carbonsäure.

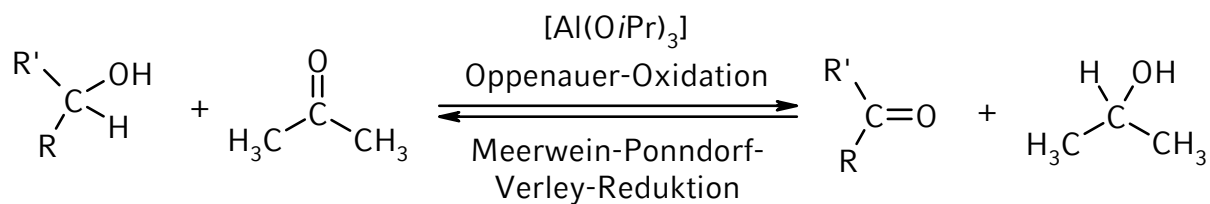


Da Chrom(VI)-Verbindungen stark carcinogen sind, werden heute Chrom-freie Oxidationsmittel bevorzugt.

Bei der **Swern-Oxidation** wird zunächst ein Chlordimethylsulfonium-Ion erzeugt, das als Elektrophil am Alkohol-Sauerstoff angreift.

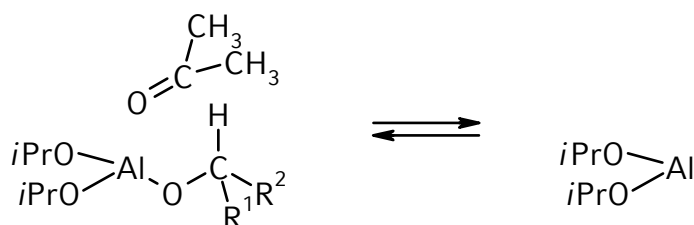


Oppenauer-Oxidation (Umkehr der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion)



Gleichgewichtsreaktion, die durch Verwendung eines Überschusses an Aceton bzw. Isopropanol in die eine oder andere Richtung verschoben werden kann.

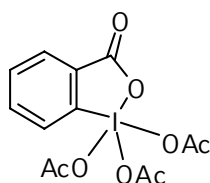
Mechanismus:



Nicht besprochen in diesem Semester:

- o **Oxidationen mit $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{RuO}_4^-$ / NMO** (N-Methylmorpholinoxid)

- o **Dess-Martin-Reagens**



- o **TEMPO/Natriumhypochlorit**