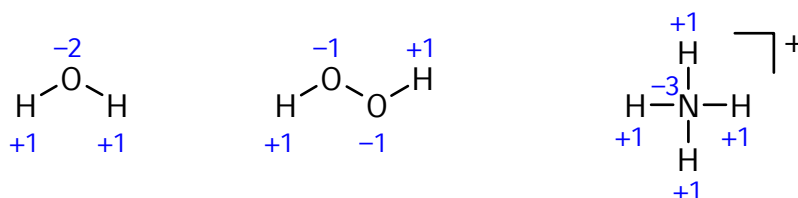


6 Reduktionen und Oxidationen

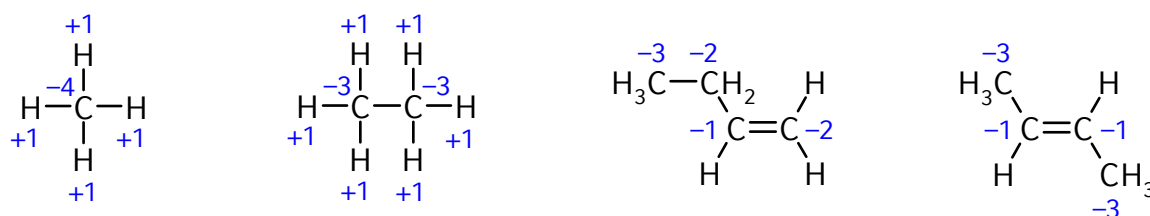
6.1 Allgemeines

Zur Bestimmung der Oxidationszahlen in anorganischen Verbindungen werden die Elektronen einer kovalenten Bindung A–B, die verschiedene Atomsorten A und B miteinander verknüpft, am stärker elektronegativen Bindungspartner lokalisiert. Die Elektronen einer kovalenten Bindung A–A, die gleiche Atomsorten miteinander verknüpft, gleichmäßig auf die beiden Bindungspartner verteilt. Die dabei erhaltene Formalladung entspricht der Oxidationszahl.

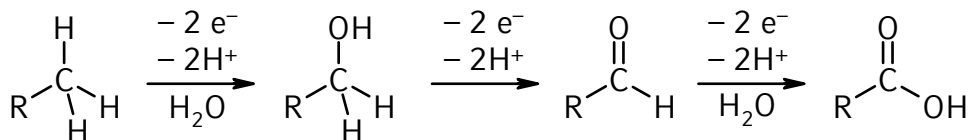
Auf diese Weise erhält man die folgenden Oxidationszahlen:



Wendet man dasselbe Verfahren auf organische Verbindungen an, erhält man



Bei der Isomerisierung von But-1-en zu But-2-en ändern sich zwei Oxidationszahlen, sodass man diese Reaktion als Redox-Disproportionierung bezeichnen müsste. Da dies unpraktikabel ist, bezieht man sich in der organischen Chemie auf die Oxidationszahl verschiedener funktioneller Gruppen.



Erhöhung der Oxidationszahl um 2 Einheiten pro Schritt

Oxidationsstufen wichtiger funktioneller Gruppen^a

| Oxidationsstufe der Alkane | Oxidationsstufe der Alkohole | Oxidationsstufe der Aldehyde | Oxidationsstufe der Carbonsäuren | Oxidationsstufe des Kohlendioxids |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Keine Bindung an Heteroatome | Eine Bindung an Heteroatome | Zwei Bindungen an Heteroatome | Drei Bindungen an Heteroatome | Vier Bindungen an Heteroatome |
| $\begin{array}{c} \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{R}^4 \end{array}$ | $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ Alkohole | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ Aldehyde | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ Carbonsäuren | $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ Kohlendioxid |
| | $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OR}'$ Ether | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$ Ketone | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$ Carbonsäureester | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{EtO}-\text{C}-\text{OEt} \end{array}$ Diethylcarbonat |
| | $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ Amine | $\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{OR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}'-\text{C}-\text{H} \end{array}$ Acetale | $\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{OR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}'-\text{C}-\text{OR} \end{array}$ Orthoester | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ Harnstoff |
| | $\text{R}-\text{CH}_2-\text{Hal}$ Alkylhalogenide | $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ 1,1-Dihalogenalkane | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ Carbonsäureamide | $\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ Isocyanate |
| | $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Alkene | $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ Alkine | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$ Carbonsäurehalogenide $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ Nitrile | $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br}-\text{C}-\text{Br} \end{array}$ Tetrahalogenmethan |
| | | | $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$ 1,1,1-Trihalogenalkane | |

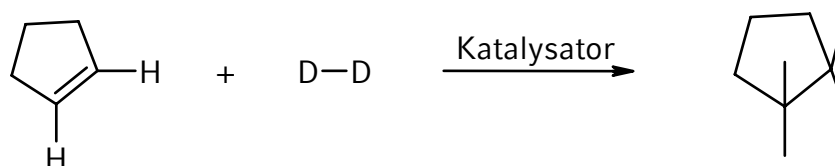
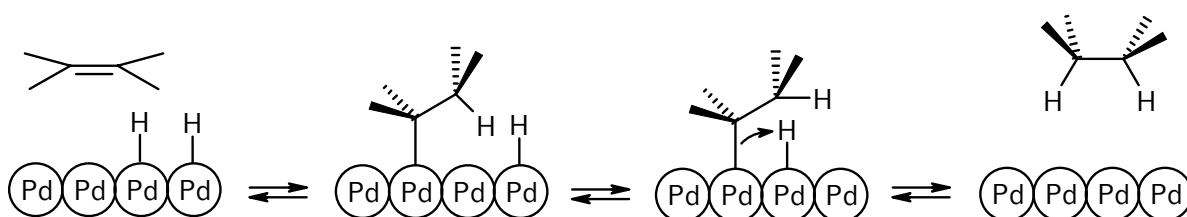
^a Als Heteroatome zählen hier Elemente, die elektronegativer als C sind, d. h. N, O, Hal etc.

6.2 Reduktionen von $\pi(\text{CC})$ -Bindungen

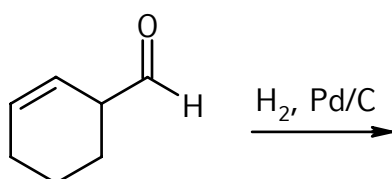
6.2.1 Katalytische Hydrierungen

- In Abwesenheit eines Katalysators lagert sich H_2 weder an Doppel- noch an Dreifachbindungen an.
- **In Anwesenheit von Metallen** (Pt, Pd, Ni), die in der Lage sind, H_2 zu absorbieren, findet an der Metalloberfläche eine Hydrierung statt. Da beide H-Atome von derselben Seite (der Metalloberfläche) kommen, ergibt sich eine **syn-Addition**.
- Da die Hydrierung an der Katalysator-Oberfläche erfolgt, sind fein verteilte Metalle besonders geeignet. Sie lassen sich i. A. durch Filtration entfernen.
- **Adams-Katalysator** (in situ Erzeugung von aktivem Platin):

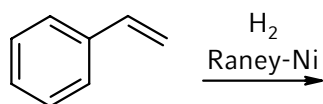
$$\text{PtO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- **Raney-Nickel**: Mit NaOH wird aus Al-Ni-Legierung Al als Natriumaluminat herausgelöst, wobei fein verteiltes, pyrophores Nickel zurückbleibt.



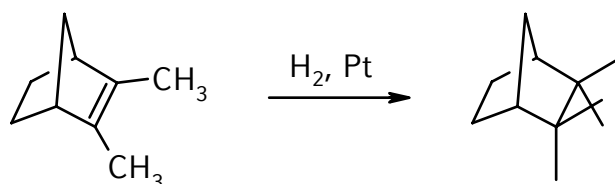
- **Chemoselektivität**: Hydrierung von CC-Doppelbindungen meist rascher als von CO-Doppelbindungen



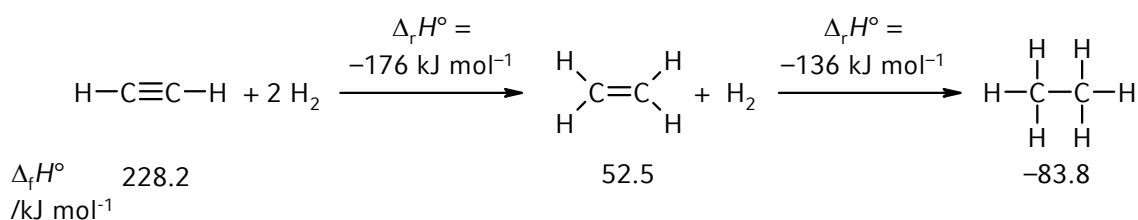
- Alkene werden rascher reduziert als Aromaten



- Diastereoselektivität:** Wasserstoff addiert sich bevorzugt an die sterisch am wenigsten gehinderte Seite.



Der Vergleich der Hydrierwärmen von Ethin und Ethen zeigt, dass bei der Addition an eine π -Bindung des Ethins mehr Wärme freigesetzt wird als bei der Addition an die π -Bindung des Ethens.



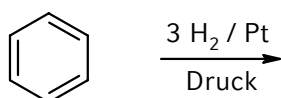
- Synthese von cis-Alkenen durch **partielle Hydrierung von Alkinen**



z. B.: – Lindlar-Katalysator: 5 % Pd-CaCO₃ + Pb(OAc)₂ + Chinolin

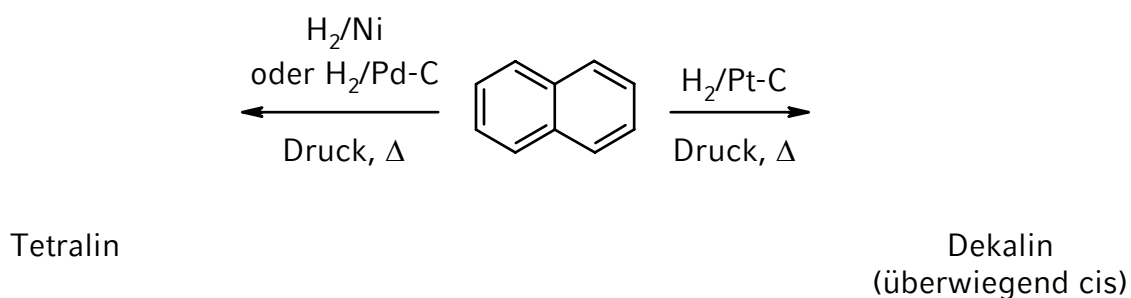
– oder Pd auf BaSO₄ + Chinolin

- Bei hohen Drücken auch heterogen katalysierte Hydrierung von Aromaten möglich



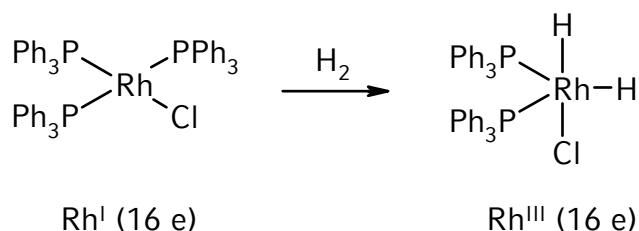
auch mit Raney-Nickel (150 °C, 150–200 atm)

Die Hydrierung von Mehrkern-Aromaten ist leichter. Hier wird zunächst bevorzugt ein Ring hydriert.

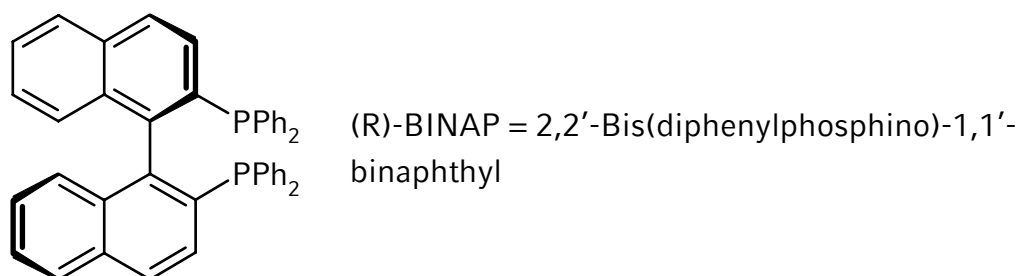


- Hydrierung mit Homogen-Katalysatoren

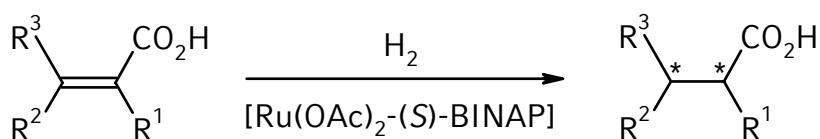
Wilkinson-Katalysator



Bei Verwendung chiraler Liganden, z. B. BINAP sind damit enantioselektive Hydrierungen prochiraler Doppelbindungen möglich.

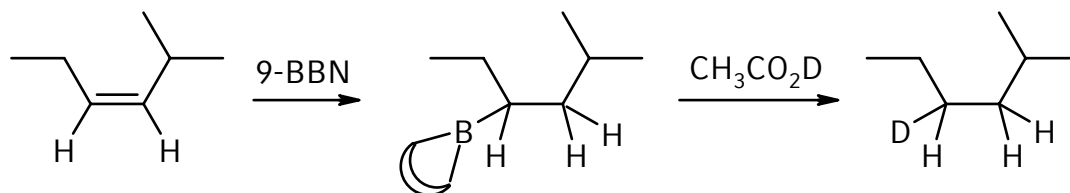


Noch bessere Ergebnisse erzielbar mit BINAP-Ruthenium-Komplexen (Noyori, Chemie-Nobelpreis 2001; *Angew. Chem.* **2001**, 114, 2108–2123).

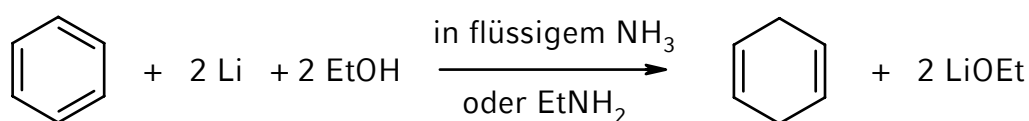


6.2.2 Hydrierungen mit Metallen und Metallhydriden

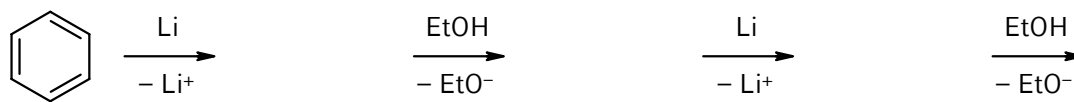
Hydroborierung: s. Kapitel 4



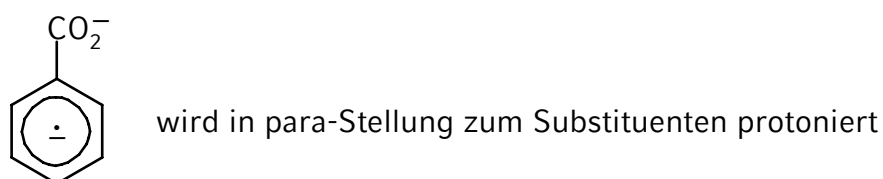
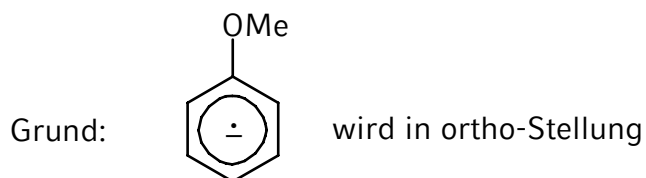
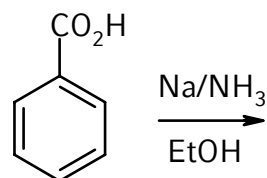
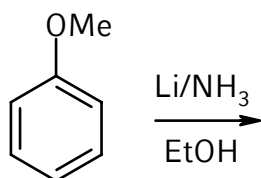
Birch-Reduktion von Aromaten



- auch mit Natrium statt Lithium
- Mechanismus:



- Elektronenschiebende Substituenten gelangen an die Doppelbindung, elektronenziehende Substituenten an die sp^3 -Zentren zwischen die beiden Doppelbindungen.



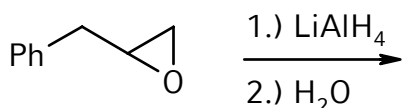
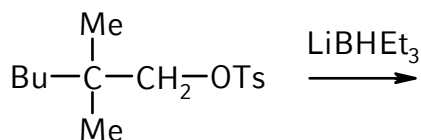
- Reduziert man aromatische Amine auf diese Weise, kommt es zu einer nachträglichen Isomerisierung und man isoliert konjugierte Enamine.
- Alkine können in ähnlicher Weise reduziert werden. Weil Alkine aber weniger leicht Elektronen aufnehmen als Arene, arbeitet man ohne Zusatz von Alkoholen, denn die solvatisierten Elektronen würden mit einem in der Lösung vorliegenden Alkohol unter Bildung von H_2 reagieren. Die Protonierung des Alkenyl-Anions erfolgt nun durch den Ammoniak. Es entsteht bevorzugt das *trans*-Alken.



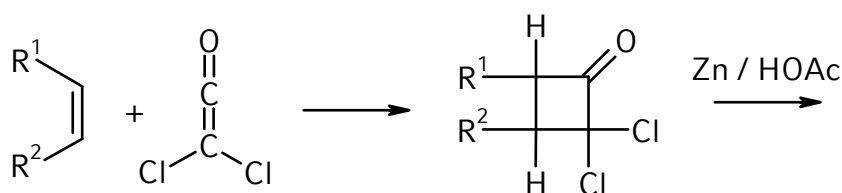
6.3 Reduktion $R_{sp^3}-X \rightarrow R_{sp^3}-H$

Bereits im Kapitel „ S_N2 -Reaktionen“ wurden $LiAlH_4$ und $LiBHET_3$ (Superhydrid) als Hydridüberträger (S_N2 , Rückseitenangriff) besprochen.

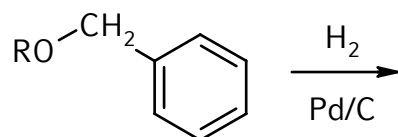
Alkylchloride sowie sterisch abgeschirmte Halogenide und Sulfonate lassen sich einfacher durch $LiBHET_3$ als durch $LiAlH_4$ reduzieren.



Dichlorketen haben Sie als aktives Reagens zur Herstellung von Dichlorcyclobutanonen kennen gelernt. Dichlorcyclobutanone lassen sich mit $Zn/HOAc$ dehalogenieren.

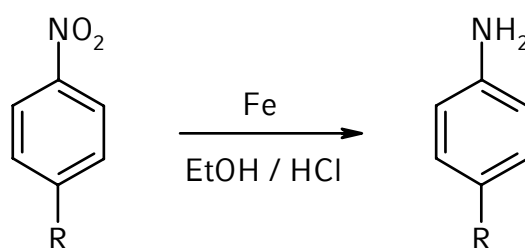


Katalytische Hydrierung von Benzylethern:

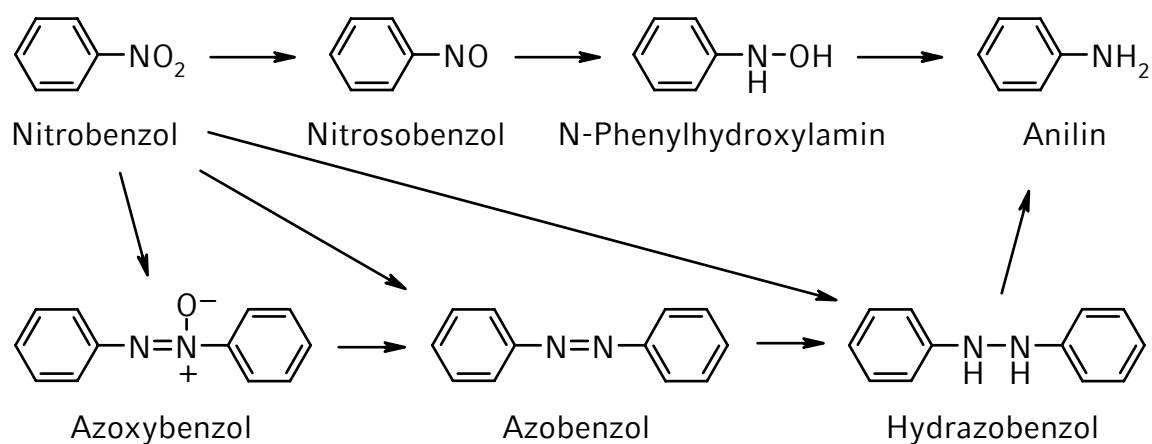


Diese Reaktion dient zur Entfernung von Benzyl-Schutzgruppen.

6.4 Reduktion von Nitrogruppen

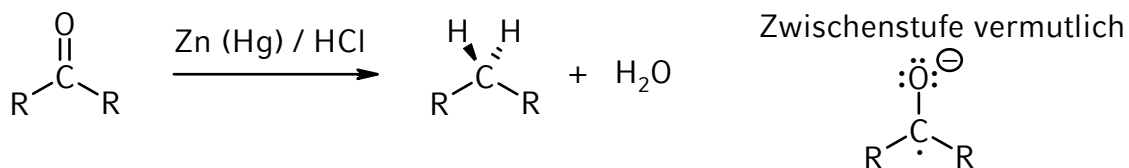


- Reduktion zur Aminogruppe auch katalytisch möglich (H_2/Pt oder H_2/Pd)
- Unter verschiedenen Bedingungen kann Nitrobenzol zu unterschiedlichen Produkten reduziert werden.

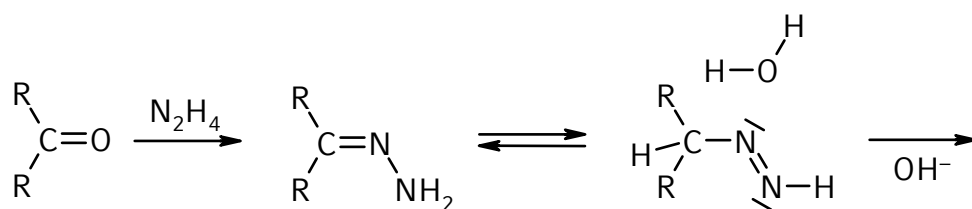


6.5 Reduktion von Ketonen zu Alkanen

Clemmensen-Reduktion



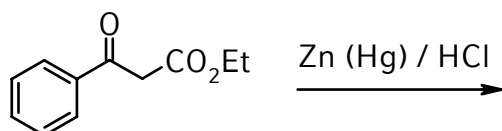
Wolff-Kishner-Reduktion



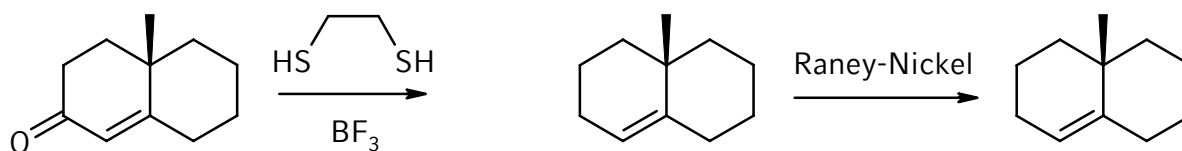
Das bei der Reaktion mit KOH erforderliche Erhitzen auf 160–200 °C im Autoklaven und die vorherige Isolierung des Hydrazons lassen sich in der **Huang-Minlon-Variante** vermeiden: Hierbei werden die Carbonylverbindungen in Diethylenglykol mit Hydrazinhydrat und NaOH auf 150 °C erhitzt.

Mit KOtBu in DMSO gelingt die Reduktion der Hydrazone meist bei 20 °C.

Carboxylgruppen werden durch beide Methoden nicht reduziert.



Über Thioketale



6.6 Partielle Reduktionen von Aldehyden, Ketonen und Carbonsäure-Derivaten

s. Reaktionen der Carbonylverbindungen