

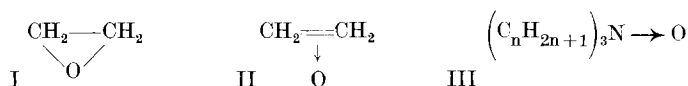
217. Die Struktur der Äthylenoxyde

von P. Karrer.

(27. VIII. 47.)

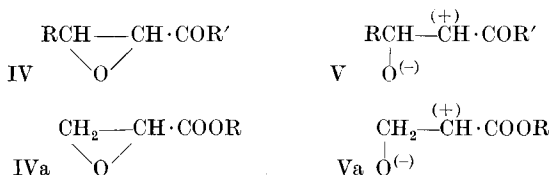
Zu der interessanten Diskussion von *A. D. Walsh*¹⁾ und *R. Robinson*²⁾ über die Strukturformeln des Äthylenoxyds und Cyclopropans möchte ich mich in bezug auf die Konstitution der Äthylenoxyde kurz äussern.

A. D. Walsh befürwortet für Äthylenoxyd statt der bisher üblichen Formulierung I die Formel II (three equivalent resonance form), nach welcher Äthylenoxyd eine den Aminoxyden analoge Struktur (III) besitzen würde.



Es scheint mir, dass auch in diesem Fall, wie so oft in der organischen Chemie, die Frage nicht verallgemeinert, sondern an Hand konkreter Beispiele betrachtet werden sollte. Äthylenoxyd selbst und viele seiner einfachen Derivate zeigen bekanntlich keinerlei oxydierende Eigenschaften. Ihr chemisches Verhalten lässt sich daher besser auf Grund der Formulierung I als durch die polare Formel II erklären; eine Analogie zu den Aminoxyden ist an ihnen auf Grund ihres chemischen Verhaltens nicht zu erkennen.

Daneben gibt es aber Äthylenoxydderivate, die sich anders verhalten. Dies trifft einmal für die Glycidsäure-ester³⁾, sowie alle Oxidoverbindungen zu, welche man aus α, β -ungesättigten Ketonen erhält⁴⁾. Diese sind Oxydationsmittel und scheiden aus Jodwasserstoffsäure quantitativ Jod aus³⁾⁴⁾. Sie entsprechen in diesem Verhalten den Aminoxyden. Für sie erscheint daher eine Strukturformel V bzw. Va zweckmässiger als IV bzw. IVa.



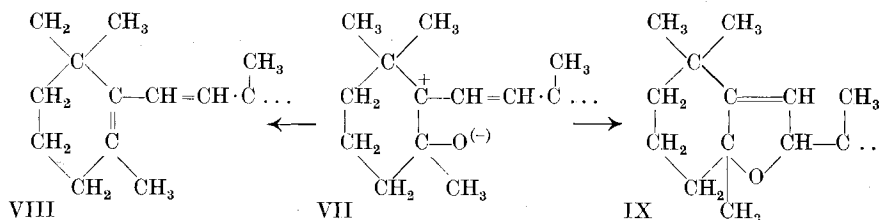
¹⁾ *Walsh*, *Nature* **159**, 165, 712 (1947).

²⁾ *R. Robinson*, *Nature* **159**, 400 (1947); **160**, 162 (1947). Vgl. auch *J. W. Linnett*, *Nature* **160**, 162 (1947).

³⁾ *Bodforss*, *B.* **49**, 2801 (1916).

⁴⁾ *Ernst Weitz*, *Alfred Scheffer*, *B.* **54**, 2327 (1921).

Ähnlich, wenn auch nicht ganz gleich, verhalten sich die von uns untersuchten Carotinoid-epoxyde¹⁾. Auch sie verlieren unter der Einwirkung von Spuren von Mineralsäuren teilweise ihren Sauerstoff;



d. h. sie werden zu den sauerstoff-freien Pigmenten reduziert. Ein anderer Teil des Carotinoid-epoxydes wird durch die Säure in das furanoide Oxyd umgewandelt. Auf Grund dieser Reaktionen habe ich vor zwei Jahren für diese Epoxyde die polare Formel VII vorgeschlagen²⁾, welche diese Umsetzungen m. E. allein zu erklären vermag.

Die Annahme, dass sich der Übergang von VII in VIII durch eine Reduktion von VII zu einem tertiären Alkohol und nachfolgender Wasserabspaltung vollzieht³⁾, kann nicht zutreffen, da er sich auch durch nicht reduzierende Säuren (z. B. H_2SO_4) innerhalb weniger Augenblicke vollzieht und tertiäre Alkohole von diesem Typus (es sind deren verschiedene bekannt) nicht so leicht anhydriert werden.

Die Epoxyde aus den α, β -ungesättigten Ketonen und den Carotinoiden haben gemeinsam, dass das eine C-Atom, das den Oxido-Sauerstoff trägt, mit einer stark ungesättigten (negativen) Gruppe verbunden ist ($-\text{COOR}, \text{C}=\text{O}$ oder System konjugierter Doppelbindungen). Durch diese negativen Substituenten wird die Äthylenoxydgruppe polarisiert ($\text{IV} \rightarrow \text{V}$), wodurch den Verbindungen Eigenschaften verliehen werden, wie sie den Aminoxyden, Jodosoverbindungen usw. zukommen.

Die Frage der besten Formulierung eines „1,2-Epoxydes“ lässt sich m. E. nicht allgemein beantworten, sondern wird von Fall zu Fall zu prüfen sein. Da die wirkliche Struktur mit der Polarisierbarkeit der Molekel zusammenhängt, können möglicherweise auch äussere Einflüsse die Strukturverhältnisse beeinflussen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. **27**, 1684 (1944); **28**, 300, 427, 471, 474 (1945) u. a. m.

²⁾ Helv. **28**, 274 (1945).

³⁾ R. Robinson, Nature **160**, 162 (1947).