



Doctoral Thesis

Ueber das chemische Verhalten aliphatischer Epoxide bei der anodischen Oxidation

Author(s):

Schmid-Baumberger, Ruth

Publication Date:

1979

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000213284> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH 6493

**Über das chemische Verhalten aliphatischer Epoxide
bei der anodischen Oxidation**

ABHANDLUNG
zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
RUTH SCHMID-BAUMBERGER
dipl. Natw. ETH
geboren am 31. August 1952
von Oberehrendingen (Kt. Aargau)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. N. Ibl, Referent
PD Dr. K. Müller, Korreferent

1979

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Reihe aliphatischer Epoxide ist photoelektronenspektroskopisch und elektrochemisch untersucht worden. Diese lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Oxirane der ersten Gruppe zeigen ein erstes vertikales Ionisationspotential von kleineren Werten als 9,6eV und sind in Nitromethan bei Potentialen bis +2,5V oxidierbar. Oxirane der zweiten Gruppe besitzen ein erstes vertikales Ionisationspotential oberhalb 9,7eV und sind unter vergleichbaren Bedingungen nicht oxidierbar.

Die Epoxide der ersten Gruppe weisen im cyclischen Voltammogramm im Potentialbereich von +1,4V bis +2V Oxidationswellen mit stark irreversiblen Charakter auf. Entsprechend scheiterte der Versuch einer weitergehenden Korrelation der Ionisationspotentiale mit den Oxidationspotentialen bzw. den Potentialen bei halber Pikhöhe.

Mikropräparative Elektrolysen der oxidierbaren Oxirane führen in allen Fällen zu Produktgemischen, welche unter vergleichbaren Bedingungen auch durch Säurekatalysen erhalten werden. Eine eingehende Untersuchung dieses Sachverhalts hat zu folgenden Resultaten geführt: Die Oxidation ist mit der Erzeugung von Protonen verknüpft. Diese erfolgt vermutlich auf der Stufe des Oxiranradikalkations durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel. Rasche Protonen-Übertragungsreaktionen sorgen selbst bei katalytischen Strommengen für quantitativen Umsatz des Epoxids. Auch in Gegenwart eines Protonenfängers, wie z. B. Natriumcarbonat oder basisches Alox, können Erzeugung und Übertragung von Protonen experimentell nachgewiesen werden. Eine lösliche und gleichzeitig gegenüber anodischer Oxidation inerte Base ist bisher nicht gefunden worden.

Die zunächst angestrebte Öffnung des Oxiranrings durch Spaltung der CC-Bindung konnte in keinem Fall nachgewiesen werden.

SUMMARY

A number of aliphatic epoxides have been investigated by photoelectron spectroscopy and electrochemistry. They can be divided into two groups. Oxiranes of the first group show a first vertical ionisation potential smaller than 9.6eV and can be oxidized in nitromethane at potentials up to +2.5V. Oxiranes of the second group show a first ionisation potential higher than 9.7 eV and cannot be oxidized under similar conditions.

For the epoxides of the first group, the cyclic voltamogram in the potential range of +1.4V to 2V exhibits an oxidation wave of highly irreversible character. Accordingly, there is no further correlation between ionisation potentials and oxidation potentials or half wave potentials.

All micropreparative electrolyses of the oxidizable oxiranes yield product distributions, which are also obtained by acid catalysis under comparable conditions. On the basis of a thorough examination the following conclusions can be drawn: The oxidation of an epoxide is followed by a generation of protons. Presumably this occurs at the stage of the oxiran radical cation, which can abstract a hydrogen atom from the solvent. Fast proton transfer reactions result in quantitative rearrangements, even if only catalytic currents are applied. There is experimental evidence that even in the presence of a proton scavenger, such as sodium carbonate or basic alox, proton generation and proton transfer are not completely quenched. Efforts to find a soluble proton scavenger which is stable under the conditions of anodic oxidation, have been unsuccessful.

In no case has an opening of the oxirane ring by cleavage of the CC bond been observed.