

## SUMMARY

At pH ca. 4 the rate of oxidation of ascorbic acid and of phenylhydroxytetronic acid by nitrous acid in the presence of excess nitrite ions is found to be independent of reductone concentration. The rate law is

$$v = k_2 [\text{HNO}_2]^2.$$

$k_2$  was evaluated both in water and in aqueous dioxan. Under the same conditions the two reductones gave the same value of  $k_2$ .

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

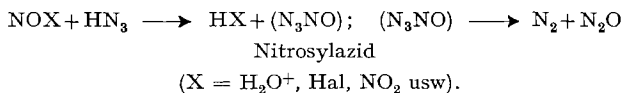
## 41. Über die Oxydation von Ascorbinsäure durch salpetrige Säure Teil V: Der Einfluss von Azid-Ionen

17. Mitteilung über Reduktone und Tricarbonylverbindungen<sup>1)</sup>

von **H. Dahn, Lotte Loewe** und **C. A. Bunton**<sup>2)</sup>

(19. XI. 59)

Es ist bekannt, dass Azid-Ionen zu den reaktionsfähigsten Partikeln gegenüber salpetriger Säure gehören. Die Reaktion verläuft nach



Die Reaktion wurde von SEEL<sup>3)</sup> untersucht; STEDMAN<sup>4)</sup> gelang eine detaillierte kinetische Analyse des Systems bei verschiedenen pH. Aus verschiedenen Untersuchungen war bekannt, dass die Umsetzung offenbar über N<sub>4</sub>O, Nitrosylazid, verläuft; hiermit waren auch Experimente mit isotopem Stickstoff<sup>5)</sup> in Einklang. Kürzlich konnte LUCIEN<sup>6)</sup> N<sub>4</sub>O als explosive Verbindung isolieren. Falls nun das Zwischenprodukt Nitrosylazid ebenso wie Nitrosyl-chlorid, -bromid, -nitrit usw. als Nitrosylüberträger in Betracht käme, müsste Azid-Zusatz Nitrosierungsprozesse katalysieren, ebenso wie dies bei Chlorid-, Bromid- usw. -Zusatz der Fall ist.

Um dies zu prüfen, liessen wir die Oxydation der Ascorbinsäure durch HNO<sub>2</sub> bei verschiedenen pH in Gegenwart von N<sub>3</sub><sup>-</sup> bzw. HN<sub>3</sub> ablaufen. Wir fanden jedoch in allen untersuchten pH-Gebieten keine Katalyse, sondern starke Hemmung der Oxydation durch N<sub>3</sub><sup>-</sup> und HN<sub>3</sub>. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über

<sup>1)</sup> 16. Mitteilung: H. DAHN & LOTTE LOEWE, *Helv.* **43**, 310 (1960).

<sup>2)</sup> Adresse: William Ramsay and Ralph Forster Laboratories, University College, Gower Street, London, W.C. 1.

<sup>3)</sup> F. SEEL & R. SCHWÄBEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **247**, 169 (1953); F. SEEL, R. WÖLFLE & G. ZWARG, *Z. Naturforschung* **13b**, 136 (1958).

<sup>4)</sup> G. STEDMAN, *J. chem. Soc.* **1959**, 2943, 2949.

<sup>5)</sup> K. CLUSIUS & E. EFFENBERGER, *Helv.* **38**, 1843 (1955); K. CLUSIUS & H. KNOPF, *Chem. Ber.* **89**, 681 (1956).

<sup>6)</sup> H. LUCIEN, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4458 (1958).

den Azid-Einfluss auf die Ascorbinsäure-Oxydation im Gebiet der TAYLOR-Gleichung, d. h. bei pH ca. 2 (vgl. Teil III) in Wasser.

Bereits kleine Zusätze von Natriumazid, z. B.  $0,5 \cdot 10^{-3}$  M, hemmten die Geschwindigkeit der Ascorbinsäure-Oxydation deutlich (Nr. 230, 268, 247 in der Tab.); die Reaktion blieb erster Ordnung in  $[\text{Asc}^s]$ , die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung  $k_1^{\text{beob.}}$  sank jedoch auf etwa die Hälfte<sup>7)</sup>. Bei sehr kleinen Azidzusätzen ( $< 0,5 \cdot 10^{-3}$  M) beschleunigte sich nach einiger Zeit – offenbar wenn die Azidkonzentration sank – die Ascorbinsäure-Oxydation wieder, und zwar annähernd auf den für die verbleibende  $\text{HNO}_2$ -Konzentration zu erwartenden Wert. Wurde mehr Azid zugesetzt, bis zum Überschuss über die  $\text{HNO}_2$ -Konzentration ( $> 2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$  M), so blieb die Ascorbinsäure-Oxydation trotz mehrfachem Überschuss des reaktionsfähigen Azids immer noch merklich. Allerdings wich ihre Kinetik nunmehr vom Verlauf 1. Ordnung ab, was selbstverständlich ist, da die  $\text{HNO}_2$ -Konzentration durch die Reaktion mit  $\text{HN}_3$  und  $\text{N}_3$  fortwährend stark sank; in diesen Fällen benutzten wir die Anfangsgeschwindigkeiten. Bei steigenden Azid-Zusätzen und annähernd gleichbleibender Konzentration aller anderen Reagentien näherte sich die Oxydationsgeschwindigkeit (ausgedrückt durch die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung der Anfangsreaktion) einem Grenzwert, z. B. in der Reihe der Versuche 230, 247, 318, 319, 320 von der Tab. einem Wert von etwa  $k_1 = 20$  (s. Fig.); bei verdoppelter  $\text{HNO}_2$ -Konzentration unter sonst gleichen Bedingungen (Nr. 248, 321, 322) betrug der Grenzwert ca. 40. Dies bedeutet, dass die Restreaktion 1. Ordnung in  $\text{HNO}_2$  ist. Der im vorliegenden pH-Gebiet (TAYLOR-Gebiet) sonst vorherrschende quadratische Term ( $\sim [\text{HNO}_2]^2$ ) ist also durch Azidzusatz verschwunden. Variation der Ascorbinsäurekonzentration unter sonst gleichen Bedingungen ändert  $k_1$  nicht signifikant (Nr. 319, 325), ein Zeichen dafür, dass die Restreaktion 1. Ordnung in Ascorbinsäure ist. Schliesslich zeigen Versuche (Nr. 319, 324) mit Variation der Acidität, dass die Restreaktion säurekatalysiert ist ( $\sim [\text{H}^+]$ ). Überlegungen analog denen in Teil II führen zur Aufstellung der kinetischen Form

$$v = k_3^{\text{OH}} [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{Asc}^{\circ}]. \quad (1)$$

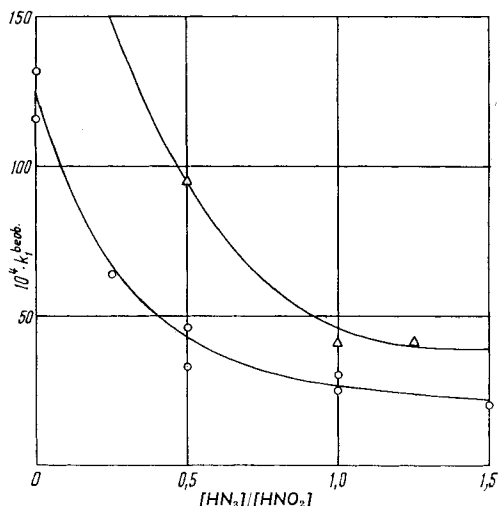
Die kinetische Form (1) war in Teil II als die Hauptreaktion bei pH 0–1 erkannt worden, mit der Konstanten  $k_3^{\text{OH}} = 63 \text{ mol.}^{-1} \text{sec}^{-1}$ . Wertet man die in der Tab. zusammengefassten Ergebnisse in analoger Weise wie in Teil II aus, so erhält man nach  $k_3^{\text{OH}} = k_1^{\text{beob.}}/[\text{H}^+] [\text{HNO}_2]$  die in der Tab. angeführten Werte. Der Mittelwert der so ermittelten  $k_3^{\text{OH}}$  (unter Weglassung der offensichtlich unvollkommen gehemmten Versuche mit  $[\text{HN}_3]/[\text{HNO}_2] < 1$ , d. h. Nr. 247, 229, 318, 248) beträgt  $k_3^{\text{OH}} = 75 \pm 13 \text{ mol.}^{-1} \text{sec}^{-1}$ , in befriedigender Übereinstimmung mit dem direkt bestimmten Wert von 63.

Wir schliessen hieraus, dass bei genügender Azidkonzentration die Reaktionen vom Typ der TAYLOR-Gleichung (Teil III) gehemmt werden und nur die säurekatalysierte Reaktion nach Gleichung (1) übrig bleibt. Die mutmasslichen Gründe für diese Differenzierung (grössere Reaktionsfähigkeit von  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  als von  $\text{N}_2\text{O}_3$ ) werden im Teil VI diskutiert.

Die Experimente 247, 248 und 318 zeigten, dass ein grosser Überschuss von  $\text{HN}_3$  über Ascorbinsäure (ca. 10:1) nötig ist, um die Reaktion der Ascorbinsäure nach der TAYLOR-Glei-

<sup>7)</sup> Betr. Definitionen vgl. Fussnoten <sup>2)</sup> <sup>3)</sup> in Teil II.

chung zu verhindern. Sowohl die unvollkommene als auch die vollkommene kompetitive Hemmung der Ascorbinsäure-Oxydation nach den TAYLOR-Gleichungen wird durch eine gemeinsame stationäre Zustandsgleichung beherrscht. Mit ihrer Hilfe sollte man Auskünfte über die relative Reaktivität von Azid und Ascorbat erhalten und damit Resultate über das Verhalten von Azid, die auf andere Weise bisher nicht zugänglich waren. Unsere bisherigen Ergebnisse reichen für eine derartige Auswertung kaum aus; wir werden später hierauf zurückkommen.



Hemmung der Ascorbinsäure-Oxydation (Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung) durch Zusatz von Natriumazid in Wasser bei  $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$

$[H^+] = 15$  bis  $19 \cdot 10^{-3}$  M;  $[HNO_2] = 2,0 \cdot 10^{-3}$  M (○) bzw.  $4,0 \cdot 10^{-3}$  M (△)

Oxydation der Ascorbinsäure in Gegenwart von Stickstoffwasserstoffsäure in Wasser bei  $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$  (Kühlzelle).  $k_1$ - und  $k_3$ -Werte in Klammern: Grenzggeschwindigkeit noch nicht erreicht (s. Text). Konzentrationen in mol./l, Zeit in sec.

Nr.	10 <sup>3</sup> ·Ausgangskonzentrat.				[HN <sub>3</sub> ]/ [HNO <sub>2</sub> ]	10 <sup>4</sup> · $k_1^{beob.}$	$k_3^{OH}$ a)
	[Asc]	[HNO <sub>2</sub> ]	[HN <sub>3</sub> ]	[H <sup>+</sup> ]			
230	0,2	2,0	0	18	0	(132)	(366)
268	0,2	2,0	0	18	0	(116)	(322)
247	0,2	2,0	0,5	17,5	0,25	(64)	(183)
229	0,2	2,0	1,0	17	0,5	(33)	(97)
318	0,2	2,0	1,0	17	0,5	(46)	(135)
319	0,2	2,0	2,0	16	1,0	25	78
325	0,1	2,0	2,0	16	1,0	30	94
320	0,2	2,0	3,0	15	1,5	20	67
248	0,2	4,0	2,0	19	0,5	(95)	(125)
321	0,2	4,0	4,0	17	1,0	41	60
322	0,2	4,0	5,0	16	1,25	41	64
324	0,2	2,0	2,0	36	1,0	49	68
323	0,2	4,0	4,0	42	1,0	155	92

a)  $k_3^{OH} = k_1^{beob.}/[H^+][HNO_2]$

Die Beobachtung, dass bei der Ascorbinsäure-Oxydation Azidzusatz keine Katalyse, sondern starke Hemmung bewirkt, spricht eindeutig gegen NO-Übertragung von Nitrosylazid auf andere Partikeln. Im Einklang hiermit ist der Befund von

BUNTON & STEDMAN<sup>4)</sup> <sup>8)</sup>, dass  $N_4O$  (im Gegensatz zu  $NOCl$  usw.) nicht in die Ausgangsstoffe rückhydrolysiert wird, d. h. dass es die  $NO$ -Gruppe nicht auf Wasser überträgt. Offenbar ist die  $N-NO$ -Bindung im  $N_4O$  so fest, dass einzig der Zerfall in  $N_2 + N_2O$  eintritt.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sowie der *CIBA-Stiftung* bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### SUMMARY

Addition of azide ions considerably slows down the oxidation of ascorbic acid by nitrous acid. At a pH of about 2 an approximately 10 fold excess of hydrazoic acid over ascorbic acid changes the rate law found in part III into

$$v = k_3^{OH} [H^+] [HNO_2] [Asc^0].$$

This is identical with the rate law found in 0.1 to 0.5 M acid (part II); the agreement in the value of  $k_3^{OH}$  found by both procedures is satisfying.

The result shows that the more reactive azide ion inhibits the reactions of  $N_2O_3$  mentioned in parts III and IV, but does not affect the acid catalyzed reaction.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

<sup>8)</sup> C. A. BUNTON & G. STEDMAN, J. chem. Soc., 1959, 3466.

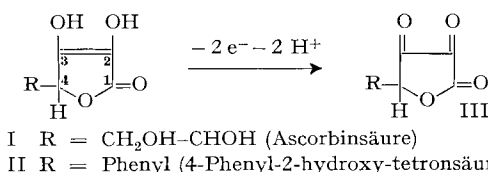
## 42. Über die Oxydation von Ascorbinsäure durch salpetrige Säure Teil VI: Übersicht und Diskussion der Ergebnisse<sup>1)</sup>

18. Mitteilung über Reduktone und 1,2,3-Tricarbonylverbindungen<sup>2)</sup>

von H. DAHN, Lotte Loewe und C. A. Bunton<sup>3)</sup>

(19. XI. 59)

Ascorbinsäure (I) und 4-Phenyl-2-hydroxy-tetronsäure (II)<sup>4)</sup> gehören zu den Reduktonen, Verbindungen, die eine stabilisierte Endiol-Gruppe aufweisen<sup>5)</sup>. Diese ist für die charakteristische Reduktionswirkung verantwortlich: durch mild wirkende Oxydantien wird sie leicht zur 1,2-Diketo-Gruppe oxydiert (III), z. B. durch  $J_2$  ( $\rightarrow 2 J^-$ ),  $Ag^+$  ( $\rightarrow Ag$ ),  $Cu^{++}$  ( $\rightarrow Cu^+$ ),  $Fe^{+++}$  ( $\rightarrow Fe^{++}$ ).



<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilungen: H. DAHN & LOTTE LOEWE, *Chimia* 12, 362 (1958); C. A. BUNTON, H. DAHN & LOTTE LOEWE, *Nature* 183, 163 (1959).

<sup>2)</sup> 17. Mitteilung: H. DAHN, LOTTE LOEWE & C. A. BUNTON, *Helv.* 43, 317 (1960).

<sup>3)</sup> Adresse: William Ramsay and Ralph Forster Laboratories, University College, Gower Street, London, W.C. 1.

<sup>4)</sup> H. DAHN & J. S. LAWENDEL, *Helv.* 37, 1318 (1954).

<sup>5)</sup> H. V. EULER & B. EISTERT, *Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate*, Stuttgart 1957; a) p. 15; b) p. 224.