

BUNTON & STEDMAN⁴⁾ ⁸⁾, 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

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

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.

⁸⁾ C. A. BUNTON & G. STEDMAN, J. chem. Soc., 1959, 3466.

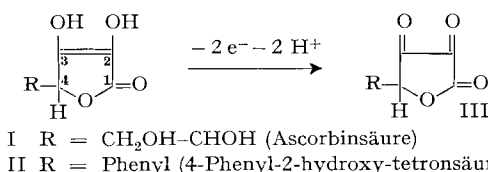
42. Über die Oxydation von Ascorbinsäure durch salpetrige Säure Teil VI: Übersicht und Diskussion der Ergebnisse¹⁾

18. Mitteilung über Reduktone und 1,2,3-Tricarbonylverbindungen²⁾

von H. DAHN, Lotte Loewe und C. A. Bunton³⁾

(19. XI. 59)

Ascorbinsäure (I) und 4-Phenyl-2-hydroxy-tetronsäure (II)⁴⁾ gehören zu den Reduktonen, Verbindungen, die eine stabilisierte Endiol-Gruppe aufweisen⁵⁾. 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^{+++} ($\rightarrow Fe^{++}$).



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

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

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

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

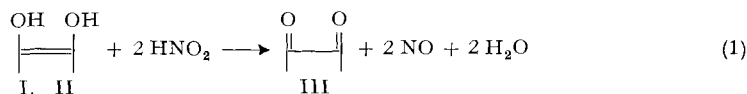
⁵⁾ H. V. EULER & B. EISTERT, *Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate*, Stuttgart 1957; a) p. 15; b) p. 224.

Obwohl die Reduktone sehr charakteristische organische Reduktionsmittel sind und Ascorbinsäure zudem biologische Bedeutung besitzt, sind ihre Oxydationsmechanismen kaum im Detail untersucht worden. Die technisch wichtige Cu^{++} -katalysierte Luftoxydation wurde kinetisch ausführlich studiert⁶⁾, mit dem Ergebnis, dass offenbar das Ascorbat-Ion durch Cu^{++} oxydiert wird und dass die Geschwindigkeit der Reoxydation der Cu^{+} -Ionen durch O_2 im Gesamtvorgang eine besonders wichtige Rolle spielt. Ein struktureller Reaktionsmechanismus wurde hieraus nicht abgeleitet. ARNDT & LOEWE⁷⁾ fanden, dass bei der Oxydation von Reduktonen durch Fe^{+++} -Ionen zunächst Bildung eines relativ stabilen Komplexes eintritt; die Oxydation wird durch ein zweites, nicht komplex gebundenes Fe^{+++} -Ion bewirkt. Die Verfasser⁸⁾ interpretierten ihre Resultate als Angriff von Fe^{+++} auf die Doppelbindung von I; man kann jedoch ebensogut Angriff auf den 3-ständigen Sauerstoff vermuten^{5a)}.

Die obige Zusammenstellung wirksamer Oxydationsmittel enthält solche, die typische Einzelelektronakzeptoren sind (Fe^{+++} , Ag^+ , Cu^{++}). Aus der Leichtigkeit, mit der sie reagieren, darf man schliessen, dass bei der Redukton-Oxydation die beiden Elektronen einzeln übertragen werden. Schliesst man die unwahrscheinliche Annahme einer ter-molekularen Reaktion aus, so muss man die Bildung eines *Zwischenproduktes* annehmen, sei es, dass sich ein Komplex von Redukton + monovalentem Oxydationsmittel rasch bildet und darauf in geschwindigkeitsbestimmendem Schritt durch ein zweites Val Oxydationsmittel angegriffen wird, oder sei es, dass das Redukton in einem ersten Schritt monodehydriert und das entstehende Radikal darauf in zweiter Stufe fertig oxydiert wird; wir werden hierauf zurückkommen.

Wir haben in der vorliegenden Untersuchung salpetrige Säure als Oxydationsmittel gewählt, weil deren Verhalten⁹⁾¹⁰⁾ in Nitrosierungsreaktionen (aromatische Diazotierung¹¹⁾; Reaktion mit Azid¹²⁾) ausführlich untersucht war. «Salpetrige Säure» ist nicht einheitlich¹⁰⁾; wir verstehen im folgenden darunter die Summe von verwandten Partikeln, die aus NaNO_2 und HClO_4 oder H_2SO_4 entstehen.

KARRER & BENDAS¹³⁾ beobachteten, dass Ascorbinsäure Natriumnitrit bei mehrstündigem Kochen in Alkohol mit ca. 70% Ausbeute zu NO reduziert. Wir fanden mit Hilfe von potentiometrischer Titration und von Gasanalyse, dass diese Redoxreaktion bei $\text{pH} < 5$ quantitativ im Sinn der Bruttogleichung



verläuft: pro Mol Ascorbinsäure werden 2 Mol HNO_2 verbraucht; pro Mol HNO_2 wird 1 Mol NO gebildet (Teil I). Es besteht jedoch keine Ursache, anzunehmen, dass HNO_2 selbst das Oxydationsmittel darstellt.

⁶⁾ E. S. G. BARRON, R. H. DE MEIO & F. KLEMPERER, J. biol. Chemistry 172, 625 (1936); A. WEISSBERGER, J. E. LU VALLE & D. S. THOMAS, J. Amer. chem. Soc. 65, 1934 (1943); H. NORD, Acta chem. scand. 9, 442 (1955).

⁷⁾ F. ARNDT, LOTTE LOEWE & E. AYÇA, Chem. Ber. 84, 333 (1951); 85, 1150 (1952).

⁸⁾ F. ARNDT, Angew. Chem. 65, 572 (1953).

⁹⁾ Übersicht: F. SEEL, Angew. Chem. 68, 272 (1956).

¹⁰⁾ T. A. TURNEY & G. A. WRIGHT, Chem. Reviews 59, 497 (1959).

¹¹⁾ E. D. HUGHES, C. K. INGOLD & J. H. RIDD, J. chem. Soc. 1958: a) 58, b) 65, c) 70, d) 77, e) 82, f) 88.

¹²⁾ G. STEDMAN, J. chem. Soc. 1959, 2943, 2949.

¹³⁾ P. KARRER & H. BENDAS, Helv. 77, 743 (1934).

Zur Untersuchung der Kinetik dieser Reaktion wurde die Abnahme der Ascorbinsäurekonzentration spektrophotometrisch bei 255 m μ verfolgt; es wurde bei 0° in Wasser und in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) gearbeitet. Die meisten Messungen wurden mit I durchgeführt, einige Vergleichsexperimente mit II. In den folgenden Diskussionen werden wir in erster Linie Ascorbinsäure anführen; soweit nichts anderes erwähnt ist, gelten die Argumente auch für II.

Wie in Teil II, III und IV ausgeführt worden ist, reagiert Ascorbinsäure mit «salpetriger Säure» auf komplizierte Weise in mehreren nebeneinander verlaufenden Konkurrenzreaktionen, die sämtlich zum gleichen Endprodukt führen (I \rightarrow III). Eine Unterscheidung der verschiedenen Reaktionswege war nur dadurch möglich, dass unter bestimmten Bedingungen – namentlich durch Variation des pH – bestimmte Reaktionen vorherrschend gemacht werden konnten.

Es sind vier kinetische Formen nachgewiesen worden¹⁴⁾ (Geschwindigkeitskonstanten für Ascorbinsäure in Wasser bei 0°¹⁵⁾; [Asc^o], [Asc⁻], [Asc^s] = Konzentration an Ascorbinsäure bzw. Ascorbat-Ion bzw. Gesamtkonzentration; die unteren Indices (k_2 , k_3) geben die kinetische Ordnung der Konstanten wieder):

In 0,1 bis 0,5 M HClO₄ (Säurekatalyse):

$$v = k_3^{\text{OH}} [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{Asc}^{\text{O}}] \quad (k_3^{\text{OH}} = 63 \text{ mol.}^{-2} \text{sec}^{-1}). \quad (2)$$

Bei höherer Acidität (0,5 bis 2 M Säure) folgt die Reaktion (2) HAMMETT's Aciditätsfunktion H_0 .

Bei pH 1,5 bis 2,5 (TAYLOR-Gebiet):

$$v = k_3^{\text{O}} [\text{HNO}_2]^2 [\text{Asc}^{\text{O}}] \quad (k_3^{\text{O}} = 1400 \text{ mol.}^{-2} \text{sec}^{-1}) \quad (3)$$

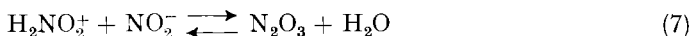
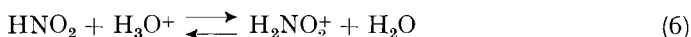
und
$$v = k_3^- [\text{HNO}_2]^2 [\text{Asc}^-] \quad (k_3^- = 340000 \text{ mol.}^{-2} \text{sec}^{-1}). \quad (4)$$

Bei pH ca. 3–5 (RIDD-Gebiet):

$$v = k_2 [\text{HNO}_2]^2 \quad (k_2 = 0,55 \text{ mol.}^{-1} \text{sec}^{-1}) \quad (5)$$

Wir werden im folgenden die verschiedenen pH-Gebiete mit ihren kinetischen Formen einzeln diskutieren, mit dem Ziel, die reagierenden Partikeln zu identifizieren.

Die obigen vier kinetischen Formen gehören zu verschiedenen Reaktionswegen¹⁴⁾. Die Vielfalt rührt von zwei Ursachen her: a) «Salpetrige Säure» kann, je nach pH und Konzentration, in wässriger Lösung verschiedene Nitrosierungsmittel ausbilden. Als solche sind von anderen Reaktionen her bekannt^{10) 11a)}: H_2NO_2^+ , N_2O_3 und NO^+ , die sich auf folgende Weise bilden können:



Die Reihenfolge der Reaktivität ist: $\text{NO}^+ > \text{H}_2\text{NO}_2^+ > \text{N}_2\text{O}_3$ ^{11a)}.

¹⁴⁾ Weitere kinetische Formen ergeben sich bei Anwesenheit von Anionen, wie Halogenid usw.

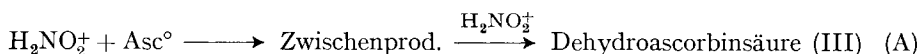
¹⁵⁾ In vorläufigen Mitteilungen¹⁾ wurden leicht abweichende Werte für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten angegeben. Die Verbesserungen beruhen sowohl auf Vergrößerung der Versuchsserien als auch auf besserer Berücksichtigung einzelner Korrekturterme.

HNO_2 und NO_2^- konnten bisher nicht als nitrosierende Reagentien nachgewiesen werden. Es war damit zu rechnen, dass die nitrosierenden Partikeln auch als Oxydationsmittel in Betracht kämen. – b) Ascorbinsäure und Phenylhydroxytetronsäure sind schwache Säuren von pK 4,29 bzw. 3,97 (0°; Wasser). Bei pH < 2 sind diese Säuren zu < 1% ionisiert, bei pH ca. 4 ist dagegen die Ionisierung beträchtlich. Beide Reduktone besitzen zwar ausserdem in 2-Stellung eine enolische Hydroxylgruppe; diese zeigt pK ~ 12 (20°; Wasser)¹⁶⁾, kommt also in allen hier untersuchten pH-Bereichen praktisch nur unionisiert vor, so dass wir hier nur die Reduktone und ihre Mono-anionen zu betrachten brauchen. Es ist bekannt, dass das Ascorbat-Ion gegen Autoxydation viel empfindlicher ist als die undissoziierte Ascorbinsäure⁶⁾; daher war auch bei unseren Oxydationen zu erwarten, dass Redukton und Reduktonat-Ion gegenüber «salpetriger Säure» verschieden rasch reagieren.

Säurekatalyse. Mit 0,1 bis 2 M Perchlorsäure konnte in Dioxan-Wasser eine säurekatalysierte Reaktion festgestellt werden. Bei Säurekonzentrationen < 0,5 M gilt (s. Teil II) das Geschwindigkeitsgesetz (2). Das gleiche Geschwindigkeitsgesetz gilt auch in Wasser, doch ist die Oxydation dort so rasch, dass nur bis 0,4 M Säure gemessen werden konnte. Bei dieser Acidität liegen die Reaktionspartner im wesentlichen als unionisierte HNO_2 und Ascorbinsäure vor. Die Reaktion, die Formel (2) zugrunde liegt, verschwindet auch bei $[\text{H}^+] < 0,1$ M nicht; dann überwiegen jedoch andere Mechanismen. Wir fanden¹⁵⁾ bei 0° für Ascorbinsäure: $k_3^{\text{OH}} = 63 \pm 10 \text{ mol.}^{-1}\text{sec}^{-1}$ (in Wasser) bzw. $7,7 \pm 1,2 \text{ mol.}^{-1}\text{sec}^{-1}$ (in Dioxan-Wasser 40:60 v/v). Phenylhydroxytetronsäure wurde nur in Dioxan-Wasser gemessen: $k_3^{\text{OH}} = 4,9 \text{ mol.}^{-1}\text{sec}^{-1}$.

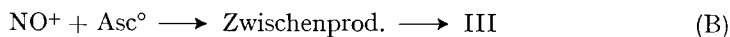
Kinetische Formen entsprechend (2) wurden bereits bei anderen Reaktionen der salpetrigen Säure nachgewiesen. HUGHES, INGOLD & RIDD^{11a)} fanden sie bei der Diazotierung aromatischer Amine, STEDMAN¹²⁾ bei der Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure mit salpetriger Säure. Die kinetische Form (2) passt sowohl auf eine ter-molekulare Reaktion wie auf ein vorgelagertes Gleichgewicht; in Übereinstimmung mit früheren Autoren¹¹⁾ nehmen wir ein vorgelagertes Gleichgewicht an. Kinetische Formen des Typus (2) können vor allem auf zwei Mechanismen beruhen:

A) HNO_2 wird rasch und reversibel nach Gleichung (6) protoniert und gibt eine Gleichgewichtskonzentration an Nitrosacidium-Ion H_2NO_2^+ ; dieses könnte das eigentliche Reagens sein. Die Konzentration an H_2NO_2^+ kann nur klein sein; man konnte es noch nie spektroskopisch eindeutig nachweisen. Da es sehr reaktionsfähig sein dürfte¹⁰⁾ 11), kann es dennoch die wirksame Spezies darstellen:



Auf den Charakter des Zwischenproduktes werden wir später eingehen; in der zweiten Oxydationsstufe kann an Stelle von H_2NO_2^+ auch irgendeine andere nitrosierende Partikel angenommen werden.

B) Eine andere Erklärung des allgemeinen Geschwindigkeitsgesetzes (2) nimmt das Nitrosonium-Ion NO^+ als wirksames Reagens an⁹⁾, das mit HNO_2 im Gleichgewicht steht (Gl. (6), (8)):



¹⁶⁾ H. DAHN & H. HAUTH, Helv. 40, 2249 (1957).

Es ist bekannt¹⁷⁾, dass NO^+ in starken Säuren (z. B. 50-proz. H_2SO_4) vorkommt und sogar zum Hauptbestandteil der «salpetrigen Säure» werden kann. Es bestehen jedoch keine Beweise dafür, dass NO^+ auch in verdünnter Säure ($< 2 \text{ M}$) existiert. Für den Fall der aromatischen Diazotierung in 0,005 bis 0,02 M HClO_4 konnten kinetische Argumente dafür geltend gemacht werden, dass H_2NO_2^+ und nicht NO^+ das wirksame Reagens darstellt¹¹⁾; das gleiche gilt für die Reaktion zwischen H_2NO_2^+ und HN_3 ¹²⁾¹⁸⁾. Da wir in 10- bis 100fach stärkerer Säure arbeiten, lassen sich diese Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die Ascorbinsäure-Oxydation übertragen.

Eine Unterscheidung von Nitrosacidium- und Nitrosonium-Reaktionen sollte mit Hilfe von *Aciditätsfunktionen* möglich sein. Wenn H_2NO_2^+ die oxydierende Partikel darstellt (Mechanismus A), so besteht die katalytische Wirkung der HClO_4 lediglich in Protonierung; dann sollte die Reaktionsgeschwindigkeit HAMMETT's Aciditätsfunktion H_0 folgen, denn diese misst die Protonierung einer neutralen Base durch eine Säure¹⁹⁾²⁰⁾. Die Geschwindigkeit sollte jedoch der Aciditätsfunktion J_0 ($= \text{C}_0, \text{H}_{\text{R}^+}$)²⁰⁾²¹⁾²²⁾ folgen, wenn das Nitrosonium-Ion das Oxydationsmittel ist; J_0 misst die Dehydratisierung von Carbinolen zu den zugehörigen Carbonium-Ionen und verwandte Ionisierungen. Es liess sich zeigen²²⁾²³⁾, dass J_0 auch die Dehydratisierung von Nitrosacidium- zu Nitrosonium-Ion²⁴⁾ (Gl. (8)) in 6 M bis 9 M wässriger HClO_4 beherrscht, d. h. unter Bedingungen, unter denen HNO_2 nach spektroskopischen Messungen zu einem beträchtlichen Ausmass zu NO^+ ionisiert ist¹⁰⁾¹⁷⁾²⁴⁾. In diesem Aciditätsgebiet (20- bis 32-proz. H_2SO_4) spielt sich auch die von LONGSTAFF & SINGER²⁵⁾ untersuchte Oxydation von Ameisensäure durch HNO_2 ab. DENO *et al.*²⁶⁾ konnten zeigen, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion J_0 folgt, in Übereinstimmung mit der Erwartung, dass hier NO^+ reagiert.

Zur Unterscheidung der Aciditätsfunktionen bei der Ascorbinsäure-Oxydation wurden Messungen von kinetisch zweiter Ordnung in 0,5 bis 1,88 M Säure in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) herangezogen; in Wasser verliefen die Reaktionen zu rasch. H_0 war für dieses Lösungsmittelgemisch bereits bekannt²⁷⁾, J_0 wurde von uns gemessen²⁸⁾: die beiden Funktionen unterscheiden sich im untersuchten Aciditätsbereich deutlich. Es zeigte sich, dass die Ascorbinsäure-Oxydation im untersuchten Bereich H_0 folgt: logarithmische Darstellung der gemessenen $\log k_2$ gegen $-\text{H}_0$ ergab eine

¹⁷⁾ W. R. ANGUS & A. H. LECKIE, *Proc. Roy. Soc. 150A*, 615 (1935); R. J. GILLESPIE, J. GRAHAM, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD & F. R. A. PEELING, *J. chem. Soc. 1950*, 2504; D. J. MILLEN, *ibid.* 1950, 2600; N. S. BAYLISS & D. W. WATTS, *Chem. & Industry 1955*, 1353; J. M. R. DESCHAMPS, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 245*, 1432 (1957).

¹⁸⁾ C. A. BUNTON & G. STEDMAN, *J. chem. Soc.*, 1959, 3466.

¹⁹⁾ L. P. HAMMETT & A. J. DEYRUP, *J. Amer. chem. Soc. 54*, 2721 (1932).

²⁰⁾ M. A. PAUL & F. A. LONG, *Chem. Reviews 57*, 1, 935 (1957).

²¹⁾ F. H. WESTHEIMER & M. S. KHARASH, *J. Amer. chem. Soc. 68*, 1871 (1946); A. M. LOWEN, M. A. MURRAY & G. WILLIAMS, *J. chem. Soc. 1950*, 3318, 3322; V. GOLD & B. W. V. HAWES, *J. chem. Soc. 1957*, 2102.

²²⁾ N. C. DENO, H. E. BERKHEIMER, W. L. EVANS & H. J. PETERSON, *J. Amer. chem. Soc. 81*, 2344 (1959).

²³⁾ T. A. TURNEY & G. A. WRIGHT, *J. chem. Soc. 1958*, 2415.

²⁴⁾ K. SINGER & P. A. VAMPLEW, *J. chem. Soc. 1956*, 3971.

²⁵⁾ J. V. L. LONGSTAFF & K. SINGER, *J. chem. Soc. 1954*, 2604.

²⁶⁾ N. C. DENO, J. J. JARUZELSKI & A. SCHRIESHEIM, *J. Amer. chem. Soc. 77*, 3044 (1955).

²⁷⁾ C. A. BUNTON, J. B. LEY, A. J. RHIND-TUTT & C. A. VERNON, *J. chem. Soc. 1957*, 2327.

²⁸⁾ H. DAHN, LOTTE LOEWE & G. ROTZLER, unveröffentlichte Versuche.

Gerade der Steigung 1,10, was in Anbetracht der nicht sehr genauen Messungen gut mit dem idealen Wert 1,00 übereinstimmt; $\log k_2$ gegen $-\log J_0$ ergab die Steigung 0,61, in deutlicher Abweichung vom idealen Wert 1,00. Auch von $\log [H^+]$, der dritten möglichen Aciditätsfunktion, wichen die gefundenen Werte deutlich ab²⁹⁾ (Teil II). Die Abhängigkeit von H_0 ist mit Mechanismus A mit Nitrosacidium-Ion als oxydierendem Agens zu vereinbaren, zumindest im Aciditätsbereich, den wir untersuchten. Es ist jedoch auch denkbar, dass die Übertragung des Protons auf HNO_2 gleichzeitig mit dem Angriff auf Ascorbinsäure erfolgt; unsere kinetische Form schliesst dies nicht aus.

Die Oxydation durch $H_2NO_2^+$ verläuft in Wasser ca. zehnmal rascher als in Dioxan-Wasser. Einer der Gründe dafür ist wohl, dass $HClO_4$ in Wasser wirksamer protoniert als in Dioxan-Wasser. So ist z. B. der H_0 -Wert von 1 M $HClO_4$ in Wasser²⁰⁾ doppelt so gross wie in 40-proz. Dioxan-Wasser²⁷⁾³⁰⁾. Der Unterschied in den Oxydationsgeschwindigkeiten ist jedoch grösser, als nach den H_0 -Werten anzunehmen war; die Abweichung dürfte auf Unterschiede in den Aktivitätskoeffizienten zurückzuführen sein.

Die Konstanten von Phenylhydroxytetrone sind denen von Ascorbinsäure sehr ähnlich; dies ist nicht unvernünftig, wenn man die allgemeine Ähnlichkeit dieser beiden Reduktone bedenkt. Es ist bekannt, dass auch die Geschwindigkeit der aromatischen Diazotierung durch $H_2NO_2^+$ wenig von der Struktur der Amine beeinflusst wird³¹⁾. Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeit von Nitrosacidium-Ion gegen verschiedene ungeladene Nucleophile, so zeigt sich, dass $H_2NO_2^+$ nur sehr wenig diskriminiert; eine Ausnahme scheint lediglich Wasser als Nucleophil zu machen (Tab. 1).

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen $v = k_3 [H^+] [HNO_2] [X]$ von ungeladenen Nucleophilen in Wasser bei 0°

X	k_3 (mol. ⁻¹ sec ⁻¹)
Ascorbinsäure	63
Stickstoffwasserstoffsäure ¹²⁾ .	34
o-Chloranilin ^{11b)}	175
p-Nitranilin ³²⁾	161
Wasser ¹⁸⁾	4

Die Reaktionen im TAYLOR-Gebiet. Bei pH 1,5 bis 2,5 ist die oben beschriebene säurekatalysierte Reaktion zwar immer noch vorhanden, doch tritt sie hinter anderen Reaktionen zurück. Um diese auszuwerten, muss der säurekatalysierte Geschwindigkeitsanteil (berechnet nach Gl. (2)) von der Gesamtgeschwindigkeit abgezogen werden. Die kinetische Analyse der verbleibenden Reaktion (Teil III) ergab, dass diese zweiter Ordnung in «salpetriger Säure» ist und dass sowohl Ascorbinsäure als auch Ascorbat-Ion reagieren (kinetische Formen (3) und (4)). Reaktion (3) und (4) gehen

²⁹⁾ Abhängigkeit von $\log [H^+]$ (d. h. Proportionalität zu $[H^+]$) findet man bei Reaktionen, bei denen H_2O in den Übergangszustand eintritt²⁰⁾, z. B. bei Hydrolysen; dies war bei Oxydationen und Nitrosierungen vom vorliegenden Typus *a priori* wenig wahrscheinlich.

³⁰⁾ Nach neuen Messungen²²⁾ macht der Unterschied sogar einen Faktor ca. 4 aus.

³¹⁾ G. STEDMAN, Thesis London 1955.

³²⁾ L. F. LARKWORTHY, unveröffentlicht.

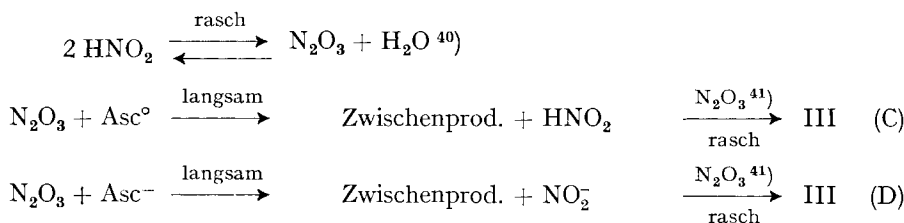
nebeneinander her. Zusammenfassung der Gl. (2), (3) und (4) ergibt die in 0,05 bis 0,5 M. Säure gültige Gesamtgleichung (9)

$$v = k_3^{\text{OH}} [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{Asc}^\circ] + k_3^\circ [\text{HNO}_2]^2 [\text{Asc}^\circ] + k_3^- [\text{HNO}_2]^2 [\text{Asc}^-]. \quad (9)$$

In Wasser fanden wir für Ascorbinsäure (bzw. Phenylhydroxytetronsäure): $k_3^\circ = 1400$ (bzw. 1300) $\text{mol.}^{-2}\text{sec}^{-1}$, $k_3^- = 340000$ (bzw. 250000) $\text{mol.}^{-2}\text{sec}^{-1}$ (sämtlich bei 0°). Die Reduktonat-Ionen erwiesen sich also als ca. 200mal reaktionsfähiger als die undissoziierten Reduktone, in Übereinstimmung mit den früher erwähnten qualitativen Beobachtungen an der Autoxydation. In Dioxan-Wasser geht die Reaktion langsamer als in Wasser; für Ascorbinsäure:

$$k_3^\circ = 81 \text{ mol.}^{-2}\text{sec}^{-1}; k_3^- = 140000 \text{ mol.}^{-2}\text{sec}^{-1} \text{ }^{15}).$$

Gleichungen vom Typus (3) und (4) wurden schon früher für andere Salpetrigsäurereaktionen gefunden, zuerst von TAYLOR bei der Desaminierung aliphatischer primärer Amine³³⁾ und der Nitrosierung sekundärer Amine³⁴⁾; diese kinetische Form wird daher auch TAYLOR'sche Gleichung genannt³⁵⁾. SCHMID & MUHR³⁶⁾ fanden sie bei der besonders wichtigen Diazotierung von Anilin, ABEL, SCHMID & WEISS³⁷⁾ bei der Oxydation von arseniger Säure mit «salpetriger Säure». HAMMETT³⁸⁾ schlug als Deutung der TAYLOR'schen Gleichung vor, dass sich aus salpetriger Säure eine Gleichgewichtskonzentration an N_2O_3 bildet und dass dieses in geschwindigkeitsbestimmendem Schritt mit dem Nucleophil reagiert; diese Deutung konnte für den Fall der aromatischen Diazotierung von HUGHES, INGOLD & RIDD¹¹⁾ bewiesen werden. BUNTON & STEDMAN³⁹⁾ wiesen spektroskopisch die Anwesenheit von N_2O_3 in «salpetriger Säure» sogar bei sehr niedrigem pH nach. Wir übernehmen vorläufig die HAMMETT'sche Interpretation der TAYLOR'schen Gleichung und erhalten für die Ascorbinsäure-Oxydation die Reaktionswege C und D:



Im folgenden Abschnitt werden wir nachweisen, dass in der Tat die Annahme von N_2O_3 als Reagens auch in unserem Fall richtig ist und dass keine Ursache besteht zu meinen, der quadratische Term $\sim [\text{HNO}_2]^2$ von Gl. (3) und (4) hänge damit zusammen, dass Ascorbinsäure stöchiometrisch 2 Mol HNO_2 verbraucht.

³³⁾ T. W. J. TAYLOR, J. chem. Soc. 1928, 1099, 1897.

³⁴⁾ T. W. J. TAYLOR & L. S. PRICE, J. chem. Soc. 1929, 2052.

³⁵⁾ C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, London 1953, p. 399.

³⁶⁾ H. SCHMID & G. MUHR, Ber. deutsch. Chem. Ges. 70, 421 (1937).

³⁷⁾ E. ABEL, H. SCHMID & J. WEISS, Z. physikal. Chem. 147A, 69 (1930).

³⁸⁾ L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, New York 1940, p. 294.

³⁹⁾ C. A. BUNTON & G. STEDMAN, J. chem. Soc. 1958, 2440.

⁴⁰⁾ Zur Deutung der N_2O_3 -Bildung: vgl. Gl. (7) ¹¹⁾.

⁴¹⁾ Statt N_2O_3 kommen auch andere nitrosierende Partikeln für die 2. Oxydationsstufe in Betracht.

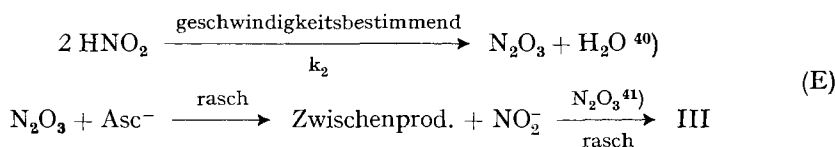
Die Reaktion nullter Ordnung (RIDD-Gebiet). Wie in Teil IV ausgeführt wird, zeigt sich bei pH ca. 3–5 eine vom bisherigen abweichende kinetische Form (5), die nullter Ordnung in Ascorbinsäure, d. h. unabhängig von [Asc], und zweiter Ordnung in «salpetriger Säure» ist. Dass die Geschwindigkeit von der Substratkonzentration unabhängig wird, muss bedeuten, dass die Bildung eines oxydierenden Reagens geschwindigkeitsbestimmend wird und dass dieses so rasch mit dem Substrat reagiert, wie es gebildet wird. Als Reagens, das mit messbarer Geschwindigkeit aus zwei Molekeln HNO_2 (oder ihrem Äquivalent) gebildet wird, kommt nur N_2O_3 in Frage. Gl. (5) muss also die Bildung von N_2O_3 messen. Die Bestätigung hierfür liegt darin, dass nicht nur die gleiche kinetische Form (5), sondern sogar – unter gleichen äusseren Bedingungen – der gleiche Wert für k_2 auch bei anderen Reaktionen der salpetrigen Säure beobachtet wurde (s. Tab. 2): zuerst von HUGHES, INGOLD & RIDD^{11b)} bei der aromatischen Diazotierung in ca. 10^{-3} M Säure, dann von BUNTON, LLEWELLYN & STEDMAN⁴²⁾ beim Sauerstoffaustausch mit Wasser bei pH 3–4 und von STEDMAN¹²⁾ bei der Reaktion mit Azid-Ionen. Gl. (5) wurde als RIDD'sche Gleichung bezeichnet⁴³⁾.

In Dioxan-Wasser (40:60 v/v) fanden wir die Bildungsgeschwindigkeit von N_2O_3 bei 0° zu $1,78 \cdot 10^{-2}$ (Ascorbinsäure) bzw. $1,77 \cdot 10^{-2}$ (Phenylhydroxytetronsäure), d. h. 30mal geringer als in Wasser¹⁵⁾.

Tabelle 2. Bildungsgeschwindigkeit von N_2O_3 in Wasser bei 0°

	Diazotierung von Anilin ^{11b)}	^{18}O - Austausch ⁴²⁾	Reaktion mit Azid-Ion ¹²⁾	Oxydation der Ascorbin- säure ¹⁵⁾	Oxydation der Phenyl- hydroxy- tetronsäure
k_2 (mol. ⁻¹ l sec. ⁻¹)	0,85 ⁴⁴⁾	0,53	0,80	0,55	0,51

Im RIDD-Gebiet (pH 3–5) liegt die Ascorbinsäure zu 10 bis 90% als Anion vor; die Messungen im TAYLOR-Gebiet (s. o.) hatten ergeben, dass das Ascorbat-Ion sehr viel rascher oxydiert wird als die unionisierte Säure. Wenn nun bei höherem pH genügend von den reaktionsfähigen Ascorbat-Ionen vorhanden sind, fangen sie jede Molekel N_2O_3 ab, so rasch sie sich bildet; solange die Ascorbatkonzentration nicht sehr klein wird hängt daher die Reaktion nur noch von der Bildungsgeschwindigkeit von N_2O_3 ab (Gl. (5)):



⁴²⁾ C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN & G. STEDMAN, *Nature* 175, 83 (1955).

⁴³⁾ C. K. INGOLD³⁶⁾; die Reaktion wurde darauf von HUGHES, INGOLD & RIDD¹¹⁾ gründlich geklärt. Wir behalten aus Bequemlichkeit die erste Bezeichnung bei.

⁴⁴⁾ Dieser Wert hängt von dem gewählten Wert für die Dissoziationskonstante von HNO_2 ab; mit einem anderen Wert von K_{HNO_2} erhält man ⁴²⁾ $k_2 = 0,67$ mol.⁻¹sec.⁻¹. Bei höherer Nitritkonzentration sinkt k_2 auf ca. 0,5: C. A. BUNTON, J. E. BURCH & J. H. RIDD, unveröffentlicht.

Der Unterschied zwischen Reaktionsschema (E) und den für das TAYLOR-Gebiet angegebenen (C und D) besteht darin, dass im RIDD-Gebiet die erste Stufe langsamer ist als die zweite; im TAYLOR-Gebiet ist dagegen die Geschwindigkeit der zweiten Stufe unter die der ersten verlangsamt. Die Umkehrung des Geschwindigkeitsverhältnisses beruht jedoch nicht darauf, dass eine der Geschwindigkeitskonstanten geändert wird, sondern lediglich auf dem Unterschied in der *Konzentration* an stärker reaktionsfähigen Ascorbat-Ionen: im TAYLOR-Gebiet ist $< 1\%$ der Ascorbinsäure ionisiert, so dass nicht genügend Ascorbat-Ionen vorhanden sind, um jede N_2O_3 -Molekel abzufangen. Zahlreiche N_2O_3 -Molekeln reagieren daher mit Wassermolekeln und bilden HNO_2 zurück; dadurch baut sich nach Gl. (7) eine Gleichgewichtskonzentration an N_2O_3 auf. Ein Teil der N_2O_3 -Molekeln reagiert mit Asc° und Asc^- , abhängig von deren Konzentration. – Zwischen dem TAYLOR- und dem RIDD-Gebiet liegt ein pH-Gebiet, in dem der Übergang von der Reaktion 3. Ordnung zur Reaktion 2. Ordnung stattfindet. Aus dem gleichmässigen Übergang von der 3. zur 2. Reaktionsordnung (der auch durch eine stationäre Zustandsgleichung beschrieben werden kann) geht die Identität des Reagens N_2O_3 hervor, die oben bei der Besprechung des TAYLOR-Gebietes zunächst offen gelassen werden musste.

In den bisherigen Erörterungen wurden Reaktionen von Ascorbinsäure mit N_2O_3 und $H_2NO_2^+$ sowie von Ascorbat-Ion mit N_2O_3 nachgewiesen. Es bleibt zu fragen, ob auch die vierte Kombination, nämlich Ascorbat-Ion + $H_2NO_2^+$, vorkommt. Diese müsste die kinetische Form

$$v = k_3^{-H} [H^+] [HNO_2] [Asc^-] = k_3^{-H} K_{Asc} [HNO_2] [Asc^\circ] \quad (10)$$

besitzen. – Bisher gelang es uns nicht, diese Reaktion nachzuweisen; vermutlich dürfte sie nicht leicht zu finden sein, und zwar aus folgenden Gründen: a) In (10) ist die $H_2NO_2^+$ -Konzentration proportional $[H^+]$, die Ascorbatkonzentration dagegen umgekehrt proportional $[H^+]$, zumindest bei $pH < 4$, wenn Ascorbinsäure nur wenig ionisiert ist ($[Asc^\circ] \sim [Asc^-]$); die Reaktion nach (10) ist dann säureunabhängig, kann also durch Variation des pH nicht isoliert werden. b) Man kann die mutmassliche Grössenordnung von k_3^{-H} in Gleichung (10) auf folgender Grundlage abschätzen: Nitrosacidium-Ionen sind sehr reaktionsfähig, diskriminieren daher nicht sehr zwischen verschiedenen Substraten. Ebenso wie bei den unionisierten Nucleophilen (Tab. 1) lässt sich dies für nucleophile Anionen zeigen (Tab. 3). Hiernach würde man

Tabelle 3. *Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen $v = k_3 [H^+] [HNO_2] [X^-]$ von nucleophilen Anionen in Wasser bei 0°*

X^-	$NO_2^{-11f)}$	$N_3^{-12)}$	$Br^{-11f)}$	$I^{-11f)}$	$CNS^{-45)}$	$Cl^{-12)}$
k_3 (mol. ⁻² l ² sec ⁻¹)	1890	2500	1170	1370	1460	975

vermuten, dass Ascorbat-Ion k_3^{-H} ca. 2000 mol.⁻²l²sec⁻¹ oder darunter zeigt ($< N_3$). Ein Term von Formel (10) mit $k_3^{-H} \sim 2000$ würde jedoch unter den von uns angewendeten Konzentrationenbedingungen in allen untersuchten pH-Gebieten so gering

⁴⁵⁾ C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN & G. STEDMAN, J. chem. Soc. 1959, 568.

sein, dass er in die Versuchsfehler fällt. Ein k_3^{H} -Term kann daher auch als Korrekturgrösse keine Rolle spielen.

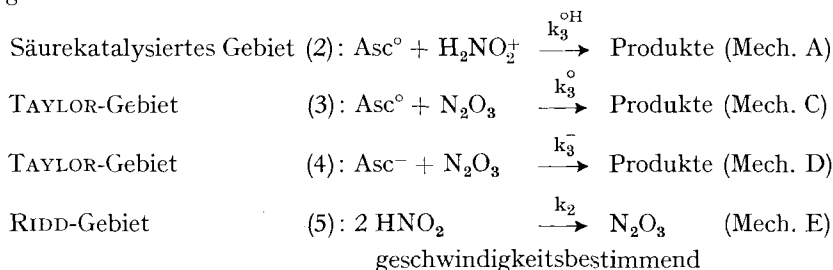
Der Einfluss von Azid-Ionen auf die Reaktion im TAYLOR-Gebiet. Wie aus den Tab. 1 und 3 hervorgeht, unterscheidet das sehr reaktionsfähige H_2NO_2^+ nicht stark zwischen verschiedenen Substraten. Das weniger reaktionsfähige N_2O_3 hingegen bevorzugt stärker nucleophile Reaktionspartner, wie aus der folgenden Zusammenstellung von Reaktionskonstanten 3. Ordnung (in mol. \cdot l $^{-1}$ sec $^{-1}$; 0°, Wasser) von kinetischen Formen vom TAYLOR-Typus (Gl. (7), (8)) hervorgeht: Ascorbinsäure 1400; Ascorbat-Ion 340000; Anilin³²⁾ ca. 150; H_3AsO_3 (25°)³⁷⁾ $9,6 \cdot 10^{-5}$; Azid-Ion¹²⁾: zu rasch zur Messung.

Einer der stärkst nucleophilen Partner ist das Azid-Ion, so sehr, dass eine kinetische Form vom TAYLOR-Typus nicht nachweisbar ist¹²⁾: bei Anwesenheit selbst von relativ geringen Konzentrationen von Azid wird N_2O_3 so rasch zerstört wie es sich bildet; bei ihm herrscht also das RIDD-Gebiet selbst bei pH ca. 2, wo z. B. Ascorbinsäure sich bereits im TAYLOR-Gebiet befindet, d. h. der Konkurrenz des Wassers um N_2O_3 unterliegt.

Lässt man Ascorbinsäure in Gegenwart von HN_3 mit «salpetriger Säure» im TAYLOR-Gebiet reagieren, so zeigt sich eine Hemmung der Oxydation; dies zeigt, dass N_3NO ⁴⁶⁾, das sich aus N_3^- und «salpetriger Säure» bildet, kein Nitrosierungsmittel darstellt, sondern sehr rasch zerfällt. In Übereinstimmung hiermit fanden BUNTON & STEDMAN¹⁸⁾, dass N_3NO sich viel rascher zersetzt, als es durch H_2O hydrolysiert wird. – Bei Anwesenheit von genügend Azid-Ionen verbrauchen diese N_2O_3 so rasch es sich bildet, so dass die Ascorbinsäure vor N_2O_3 geschützt ist. Bei pH ca. 2 liegen jedoch auch merkliche Mengen Nitrosacidium-Ion vor; diese befinden sich in ihrer Gleichgewichtskonzentration und reagieren unabhängig mit Wasser, Azid, HN_3 und mit Ascorbinsäure. Man sollte also hier die kinetische Form (2) erwarten; sie wurde in der Tat gefunden (Teil V).

Versuche, das gleiche Prinzip bei höherem pH anzuwenden, um so die Reaktion von Ascorbat-Ionen mit H_2NO_2^+ zu isolieren, führten bisher nicht zum Ziel. Bei der Diazotierung aromatischer Amine lässt sich die Konkurrenz mit Azid nicht durchführen, weil Diazoverbindungen mit Azid-Ionen reagieren⁴⁷⁾.

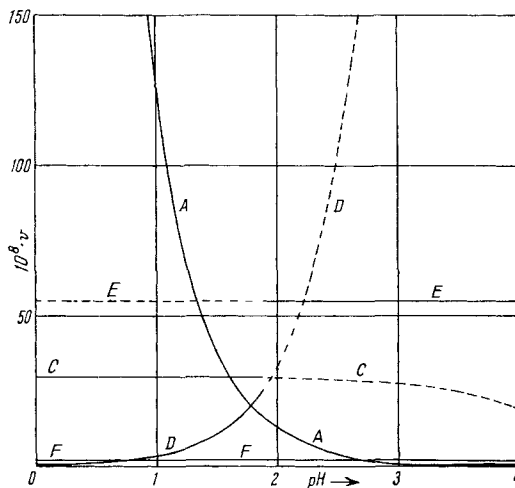
Der Verlauf der Ascorbinsäure-Oxydation. Die bisher nachgewiesenen kinetischen Formen (2)–(5) sind auf S. 322 zusammengestellt. Die zugehörigen Reaktionsgleichungen lauten:



⁴⁶⁾ F. SEEL & R. SCHWÄBEL, Z. anorg. allg. Chem. 274, 169 (1953); K. CLUSIUS & E. EFFENBERGER, Helv. 38, 1843 (1955); H. W. LUCIEN, J. Amer. chem. Soc. 80, 4458 (1958).

⁴⁷⁾ A. HANTZSCH, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 2056 (1903); K. CLUSIUS & H. HÜRZELER, Helv. 37, 798 (1954); J. UGI, R. HUISGEN, K. CLUSIUS & M. VECCHI, Angew. Chem. 68, 753 (1956).

Der Verlauf dieser Reaktionen in Abhängigkeit vom pH ist (für ein bestimmtes Beispiel mit willkürlich gewählten Konzentrationen) in der Fig. dargestellt; die Gesamtgeschwindigkeit ist die Summe der Geschwindigkeiten dieser Einzelreaktionen, mit einer Einschränkung: die beiden N_2O_3 -Reaktionen (3) und (4) (= C und D) können zusammen nicht rascher werden als die Bildungsgeschwindigkeit von N_2O_3 nach Gl. (5) (= E). Jede der Reaktionsformen (2)–(5) findet sich auch bei einer oder bei mehreren Nitrosierungsreaktionen (aromatische Diazotierung, aliphatische Desaminierung, H_2^{18}O -Austausch, Nitrosylazid-Bildung); keine von diesen war indessen so vielseitig wie die Redukton-Oxydation; dies liegt daran, dass bei I zwei reaktionsfähige



Die Mechanismen der Oxydation von Ascorbinsäure durch HNO_2 in Abhängigkeit vom pH

$[\text{Asc}] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{HNO}_2] = 10^{-2} \text{ M}$; Wasser; 0°

Kurve A: $\text{H}_2\text{NO}_2^+ + \text{Asc}^\circ$, Gl. (2), Mech. (A)

C: $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Asc}^\circ$, Gl. (3), Mech. (C)

D: $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Asc}^-$, Gl. (4), Mech. (D)

F: $\text{H}_2\text{NO}_2^+ + \text{Asc}^-$, Gl. (11) (Annahme: $k_3^{-\text{H}} = 2000 \text{ mol.}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)

E: Bildung von N_2O_3 , Gl. (5), Mech. (E)

Die beobachtbare Gesamtreaktion wird durch Addition der Einzelreaktionen erhalten. Die Reaktionen (C) + (D) (= Umsetzung von N_2O_3) können zusammen nicht grösser werden als Reaktion (E) (= Entstehung von N_2O_3); die nicht realisierbaren Teile von (C), (D) und (E) sind gestrichelt.

Partikeln existieren, die freie Säure von mässiger Reaktivität und das sehr reaktionsfähige Anion. – Von den nitrosierenden Reagentien^{10)11f)} NO^+ , H_2NO_2^+ und N_2O_3 konnten wir H_2NO_2^+ und N_2O_3 auch bei der Ascorbinsäure-Oxydation finden, nicht dagegen NO^+ ; man wird NO^+ -Mechanismen in sehr starken Säuren, z. B. 50-proz. H_2SO_4 oder HClO_4 , erwarten. Zur Messung unter diesen Bedingungen ist Ascorbinsäure zu reaktionsfähig; man sollte ein reaktionsträgeres Redukton untersuchen.

Das Verhältnis von k_3^{H} und k_3° (z. B. 63 bzw. $1400 \text{ mol.}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ für I in Wasser) gibt nicht das Verhältnis der Reaktionsfähigkeit von H_2NO_2^+ und N_2O_3 gegen Ascorbinsäure wieder, denn beide Konstanten enthalten noch die Gleichgewichtskonstanten der Bildung von H_2NO_2^+ bzw. N_2O_3 aus HNO_2 . Da vermutlich die Gleichgewichtskonzentration von H_2NO_2^+ sehr viel geringer ist als diejenige von N_2O_3 , ist anzunehmen, dass H_2NO_2^+ das reaktionsfähigere Reagens ist^{10)11f)}.

Andere Reduktionen der salpetrigen Säure, soweit sie bisher kinetisch untersucht wurden, schliessen sich der Reduktion durch Ascorbinsäure an: ABEL, SCHMID & WEISS³⁷⁾ fanden, dass H_3AsO_3 in 0,2 M Salpetersäure nach der TAYLOR-Gleichung reduziert wird; Ameisensäure, ein reaktionsträges Reduktionsmittel, benötigt, wie LONGSTAFF & SINGER²⁵⁾ zeigten, das stärkste wirksame Nitrosierungsmittel NO^+ , das sich in starker Säure (20 bis 30-proz.) findet. In beiden Fällen liegt wie bei der Ascorbinsäure der langsame Schritt der Reaktionsfolge in der ersten Oxydationsstufe.

Diskussion des Reaktionsmechanismus

Aus der Ähnlichkeit mit den typischen Nitrosierungsreaktionen schliessen wir, dass auch bei der Ascorbinsäure-Oxydation eine Nitrosierung vorliegt. Und zwar muss im gesamten untersuchten pH-Bereich die geschwindigkeitsbestimmende Stufe eine *Mono*-nitrosierung sein; dies geht für das säurekatalysierte Gebiet aus der Proportionalität zu $[\text{HNO}_2]$ hervor, für das TAYLOR- und RIDD-Gebiet aus dem Nachweis, dass N_2O_3 das Reagens darstellt (Gl. (2), (3), (4), (5)). – Als Ort der Nitrosierung des Ascorbat-Ions vermuten wir das 3-ständige O-Atom, denn es ist als Träger der Basizität des Anions vermutlich auch dessen nucleophilste Stelle. Ob die undissoziierte Ascorbinsäure ebenfalls am Sauerstoff in 3-Stellung angegriffen wird oder ob z. B. die weniger saure 2-ständige HO-Gruppe die nucleophilere Stelle bietet, lässt sich nicht entscheiden; der Reaktivitätsunterschied zwischen Ascorbinsäure und ihrem Anion gegen N_2O_3 (Faktor ca. 200) und vermutlich auch gegen H_2NO_2^+ (Faktor < 20) zeigt jedenfalls, dass Unterschiede im nucleophilen Charakter eine Rolle spielen. Aus dem geringen Reaktivitätsunterschied zwischen Ascorbinsäure (I) und Phenylhydroxytetronsäure (II) geht hervor, dass der elektrophile Angriff durch Nitrosierungsmittel kaum in der Nähe der unterschiedlich substituierten 4-Stellung stattfindet.

Über die Reaktionsschritte, die sich an den Angriff der ersten Molekel Nitrosierungsmittel anschliessen, wissen wir mit Sicherheit nur, dass sie rasch sind. Man kann über deren Mechanismus folgendes vermuten: Mononitrosierung am 3-ständigen Sauerstoff kann einen Salpetrigsäureester IV bilden. Es ist bekannt, dass Salpetrigsäureester an der RO-NO-Bindung zu Homolyse neigen⁴⁸⁾; dementsprechend werden bereits gewöhnliche Alkylnitrite oberhalb 100° unter Bildung von NO zersetzt⁴⁸⁾⁴⁹⁾. Bei substituierten Nitriten ist diese Tendenz manchmal bereits bei 20° ausgeprägt⁵⁰⁾. Homolytischer Zerfall von IV würde zu NO und einem resonanzstabilisierten Radikal V führen. – Es ist jedoch auch denkbar, dass der Angriff des Nitrosierungsmittels nicht zu einem Ester IV, sondern nur zu einem Zwischenprodukt von der Art eines «charge-transfer»-Komplexes führt, das alsbald zu Radikal V und NO zerfällt.

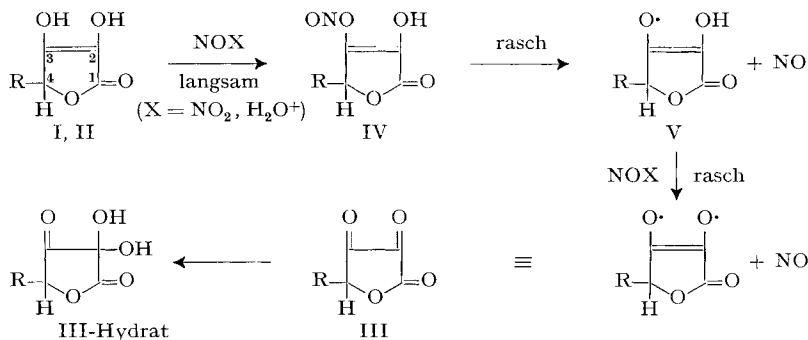
Das Radikal V ist als semichinon-artige Verbindung zwar in begrenztem Masse resonanzstabilisiert zu denken, dürfte das Ausgangsmaterial I jedoch an Reaktionsfähigkeit stark übertreffen; daher ist es denkbar, dass es rasch mit einer zweiten

⁴⁸⁾ CH. WALLING, *Free Radicals in Solution*, New York 1957, p. 528.

⁴⁹⁾ J. A. GRAY & D. W. G. STYLE, *Trans. Farad. Soc.* **48**, 1137 (1952); P. GRAY, *ibid.* **51**, 1367 (1955); **52**, 344 (1956); N. W. LUFT, *Z. Elektrochem.* **60**, 94 (1956); J. B. LEVY, *Ind. Eng. Chemistry* **48**, 762 (1956).

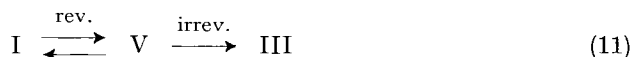
⁵⁰⁾ L. HUNTER & J. A. MARRIOTT, *J. chem. Soc.* **1936**, 285 (Cyclohexylnitrit); N. KORNBLUM, R. A. SMILEY, R. K. BLACKWOOD & D. C. IFFLAND, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6269 (1955) (p-Nitrobenzylinitrit); A. D. ALLEN, *J. chem. Soc.* **1954**, 1968 (Diphenyl- und Triphenyl-methylnitrit).

Molekel Nitrosierungsmittel (H_2NO_2^+ , N_2O_3) zu III reagiert. Diese Formulierung bedeutet, dass die beiden Elektronen der Ascorbinsäure einzeln auf zwei Molekeln Nitrosierungsmittel übertragen werden; dies stimmt mit dem anzunehmenden Ein-elektronentransfer bei der Oxydation der Ascorbinsäure durch Metall-Ionen überein. Demnach wäre der Ester IV oder das Radikal V als das in den Mechanismen (A) bis (E) angegebene, aber nicht formulierte *Zwischenprodukt* anzusehen.



Es sind noch andere Varianten dieses Reaktionsmechanismus denkbar, z. B. dass der Ester IV nicht zu V + NO zusammenbricht, sondern dass durch heterolytischen Zerfall von IV zwei Elektronen zugleich entfernt werden, worauf das entstandene NO^- (oder HNO) rasch durch die zweite Molekel Nitrosierungsmittel oxydiert wird; wir halten diese Annahme eines Zweielektronentransfers wegen des Vergleichs mit der Oxydation durch Metallionen für weniger wahrscheinlich als die oben angeführte, können sie jedoch nicht völlig ausschliessen. Ferner ist denkbar, dass sich die zweite Nitrosierungsstufe an die Bildung des Monoesters IV anschliesst und z. B. ein Di-ester entsteht; es wäre auf Grund dieser Annahme jedoch schwer zu verstehen, warum die zweite Nitrosierungsstufe rascher erfolgt als die erste.

Das Semichinon V existiert unter dem Namen «Monodehydroascorbinsäure» seit langem in der biochemischen Literatur. Ascorbinsäure nimmt an verschiedenen cyclisch arbeitenden Redoxsystemen der Biochemie teil, man muss also erwarten, dass ihr Oxydationsprodukt leicht reduzierbar ist. Synthetische, stabile Dehydroascorbinsäure (III) kann jedoch in solchen Systemen Ascorbinsäure nicht ersetzen; sie ist schwer reduzierbar, also kann die reversible Oxydation der Ascorbinsäure nicht zu stabilem III führen. Daher vermutete man ⁵¹⁾ ⁵²⁾ als Endstufe der reversiblen Oxydation die «Monodehydroascorbinsäure» V:



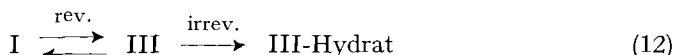
Diese Annahme ist jedoch keineswegs zwingend: synthetische Dehydroascorbinsäure ist auch z. B. gegen polarographische Reduktion sehr viel stabiler, als man von einer Ketoverbindung erwartet ⁵³⁾. Dies wird damit in Verbindung gebracht, dass zwei verschiedene Formen von III möglich sind, die freie 1,2,3-Tricarbonylverbin-

⁵¹⁾ N. BEZSSONOFF & M. WOLOSZYN, Bull. Soc. Chim. biol. 20, 93 (1938).

⁵²⁾ M. B. MATHEWS, J. biol. Chemistry 189, 695 (1951); A. NASON, W. D. WOSILAIT & A. J. TERRELL, Arch. Biochem. Biophysics 48, 233 (1954); M. KERN & E. RACKER, *ibid.* 48, 235 (1954); H. KERSTEN, W. KERSTEN & H. STAUDINGER, Biochim. Biophys. Acta 27, 598 (1958).

⁵³⁾ C. K. CATTANEO & G. SARTORI, Gazz. chim. ital. 72, 351 (1942); K. WIESNER, Chem. Listy 38, 91 (1944); S. ONO, M. TAKAGI & T. WASA, J. Amer. chem. Soc. 75, 4369 (1953); Bull. chem. Soc. Japan 31, 356, 364 (1958).

dung und ihr Hydrat. Polycarbonylverbindungen haben eine beträchtliche Tendenz zur Bildung stabiler Hydrate^{5b)}, manchmal unter Dimerisation⁵⁴⁾⁵⁵⁾; die Hydratisierung von Carbonylgruppen kann mit messbarer Geschwindigkeit vor sich gehen⁵⁶⁾. Es ist daher sehr wohl denkbar, dass die Oxydation von I zur freien Tricarbonylverbindung rasch und reversibel und deren Hydratisierung irreversibel vor sich geht, d. h. dass an Stelle von (11) zu setzen wäre:



Argumente zur eindeutigen Entscheidung zwischen den Mechanismen (11) und (12) liegen bis jetzt nicht vor.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sowie der *CIBA-Stiftung* bestens für die Unterstützung dieser Arbeit. Für wertvolle Diskussionen sind wir den Herren Prof. Dr. C. K. INGOLD, F. R. S., Prof. Dr. E. D. HUGHES, F. R. S., und Dr. J. H. RIDD (London) zu Dank verpflichtet, ferner den Herren Dr. G. STEDMAN und Dr. L. F. LARKWORTHY (London) für die Mitteilung unveröffentlichter Resultate, und den Herren Prof. Dr. R. WIZINGER und Dr. J. DRUEY (Basel) für die freundliche Überlassung von Chemikalien.

SUMMARY

The oxidation of ascorbic acid and phenylhydroxytetronic acid by nitrous acid at various values of pH follows four distinct rate laws, discussed in parts II, III and IV of the present series of papers.

(a) The acid catalyzed reaction found at pH about 0–1 (part II) is interpreted as a rate determining reaction of the undissociated reductones with the nitrous acidium ion.

(b) At intermediate values of pH (ca. 2) the two rate terms found correspond to the rate term originally found by TAYLOR for deamination, and by others in reactions of nitrous acid with aromatic amines. There is a rate determining attack of an equilibrium concentration of N_2O_3 upon reductone and upon reductonate ion, the latter being the more reactive (part III).

(c) The rate at lowest acidity (pH ca. 4) is independent of reductone concentration and is very similar to the known rate of formation of N_2O_3 as found for diazotisation of aromatic amines and the oxygen exchange of nitrous acid with water (part IV).

The effect of azide ions upon the reaction is to capture nearly all the N_2O_3 as fast as it is formed, thus allowing the isolation of the accompanying reaction of the nitrous acidium ion (part V).

Mechanistic interpretations of the reactions are discussed.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

⁵⁴⁾ C. SANDRIS & G. OURISSON, Bull. Soc. chim. France 1958, 338, 345, 350.

⁵⁵⁾ H. DAHN & H. HAUTH, Helv. 42, 1214 (1959).

⁵⁶⁾ R. P. BELL & B. DE B. DARWENT, Trans. Farad. Soc. 46, 34 (1950).