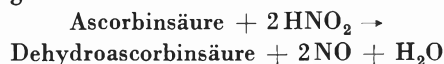


KURZE MITTEILUNG

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über die Reaktion von Ascorbinsäure mit salpetriger Säure*

Wie KARRER und BENDAS¹ feststellten, wird HNO_2 durch Ascorbinsäure zu NO reduziert. Wir fanden, daß die Reaktion in saurem Milieu quantitativ der Bruttogleichung



folgt. Andere Endiole, z. B. Phenyl-hydroxytetronsäure², reagieren gleich. Die Reaktion wurde teils in Wasser, teils in Dioxan-Wasser (40 : 60) bei 0° kinetisch verfolgt.

In mäßig saurer Lösung (etwa 0,02 bis 0,05-n $\cdot \text{HClO}_4$) ist die Reaktion 1. Ordnung in Ascorbinsäure und 2. Ordnung in HNO_2 und folgt der Reaktionsgleichung

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

Die Abhängigkeit von der Säurekonzentration ist komplizierter und zeigt, daß undissoziierte Ascorbinsäure und Ascorbationen nebeneinander reagieren, und zwar letztere viel rascher.

Bei höherem pH – zur Vermeidung der Katalyse durch fremde Pufferanionen wurde mit überschüssigem NaNO_2 , d. h. im Puffergebiet der HNO_2 gearbeitet – wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Ascorbinsäurekonzentration unabhängig (0. Ordnung), ferner unabhängig von der Struktur des reagierenden Reduktions; sie bleibt jedoch 2. Ordnung in HNO_2 , d. h.

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

k_2 mißt offenbar die Geschwindigkeit einer Reaktion, die der eigentlichen Oxydation vorgelagert ist und die sich

¹ P. KARRER und H. BENDAS, *Helv. Chim. Acta* 17 (1934) 743.

² H. DAHN und J. S. LAWENDEL, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1318.

* Vorgetragen am 15. Februar 1958 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich. Eingegangen am 19. November 1958.

nur zwischen zwei Molekeln HNO_2 (oder deren Äquivalent) abspielt, vermutlich



Für diese Bildung von N_2O_3 wurde k_2 in Wasser zu $0,47 \text{ mol}^{-1} \text{ l sec}^{-1}$ gefunden; unter gleichen Bedingungen fanden HUGHES, INGOLD und RIDD^{3,4} bei der Diazotierung von Anilin für die Bildung von N_2O_3 $k_2 = 0,67$, BUNTON *et al.*⁴ beim Austausch von HNO_2 mit H_2^{18}O $k_2 = 0,53$. Die Übereinstimmung zwischen diesen mit so verschiedenen Methoden gewonnenen Werten ist sehr befriedigend.

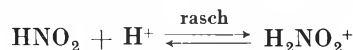
Vermutlich liegen in den geschilderten beiden pH-Bereichen die nachstehenden Reaktionen vor. In saurem Milieu ist Stufe 2 geschwindigkeitsbestimmend, und N_2O_3 liegt in Gleichgewichtskonzentration vor; bei höhe-

rem pH findet sich neben Ascorbinsäure das viel nukleophilere Ascorbat in merklicher Konzentration und fängt N_2O_3 so rasch weg, wie es sich bildet, d.h. Stufe 1 wird nunmehr geschwindigkeitsbestimmend. Aus dieser Abhängigkeit wird geschlossen, daß Ascorbinsäure und Ascorbat am 3-ständigen Sauerstoff nitrosiert werden.

In stärker saurem Milieu (0,1- bis 1-n $\cdot \text{HClO}_4$) folgt die Nitrosierungsreaktion der Gleichung

$$v = k_3^{\text{OH}} [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] [\text{Ascorbinsäure}]$$

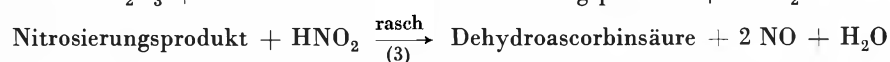
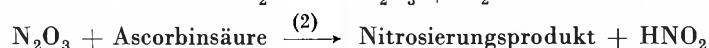
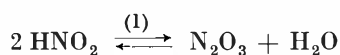
$k_3^{\text{OH}} = 7,5 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$ (0° , Dioxan-Wasser). In diesem säurekatalysierten Gebiet herrscht offenbar die Reaktionsfolge



Dieser Befund bestätigt, daß die quadratische Abhängigkeit von $[\text{HNO}_2]$ bei höherem pH auf ein vorgelagertes Salpetrigsäuregleichgewicht und nicht auf zwei sukzessive Nitrosierungsstufen an der Ascorbinsäure zurückzuführen ist.

H. DAHN und LOTTE LOEWE

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel



³ E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und J. H. RIDD, *J. Chem. Soc.* 1958, 65.

⁴ C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN und G. STEDMAN, *Nature* 175 (1955) 83.