

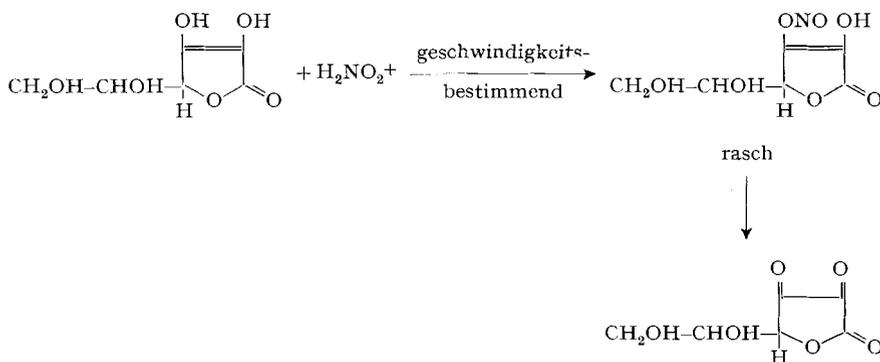
## 268. Über die Oxydation der Ascorbinsäure durch salpetrige Säure Teil VII<sup>1)</sup>: Die säurekatalysierte Reaktion in Deuteriumoxid

von **H. Dahn** und **Lotte Loewe**

Herrn Prof. TH. POSTERNAK zum 60. Geburtstag gewidmet

(29. VIII. 63)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> stellten wir eine enge kinetische Verwandtschaft zwischen der Oxydation der Ascorbinsäure durch  $\text{HNO}_2$  und der Diazotierung aromatischer Amine<sup>2)</sup> fest: in beiden Fällen wird die salpetrige Säure in vorgelagerten Reaktionen in das eigentliche Reagens verwandelt, bei dem es sich, je nach pH sowie weiteren Reaktionspartnern, um  $\text{NO}^+$ ,  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  oder  $\text{NOX}$  ( $\text{X} = \text{Halogen, Acetat etc.}$ ) handelt; das so gebildete Nitrosierungsmittel greift in einem weiteren, meist geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Substrat an. Es zeigte sich, dass für die Untersuchung mancher Einzelheiten des Verhaltens der salpetrigen Säure die Ascorbinsäure ein bequemerer Substrat darstellt als die aromatischen Amine.



Da kinetische Isotopeneffekte des Lösungsmittels bei Fragen des Reaktionsmechanismus gute Dienste leisten können<sup>3) 4)</sup>, haben wir die Ascorbinsäureoxydation in  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verglichen. Wir wählten hierzu 0,1N bis 0,2N wässrige Perchlorsäure, weil in diesem Milieu überwiegend das einfachste aller Nitrosierungsmittel, das Nitrosacidiumion  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ , reagiert<sup>5) 2)</sup>.

Die Resultate unserer Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Neben der gesuchten Nitrosacidiumreaktion laufen unter den gewählten Bedingungen zu ca. 20% Nitrosierungen durch Reaktionen von  $\text{N}_2\text{O}_3$ , und zwar mit Ascorbinsäure

<sup>1)</sup> Teil VI: H. DAHN, LOTTE LOEWE & C. A. BUNTON, *Helv.* **43**, 320 (1960).

<sup>2)</sup> E. D. HUGHES, C. K. INGOLD & J. H. RIDD, *J. chem. Soc.* **1958**, 88.

<sup>3)</sup> K. WIBERG, *Chem. Reviews* **55**, 713 (1955); R. P. BELL, *Acid Base Catalysis*, Oxford 1941, p. 143.

<sup>4)</sup> C. A. BUNTON & V. J. SHINER, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 42, 3207, 3214 (1961).

<sup>5)</sup> H. DAHN & L. LOEWE, *Helv.* **43**, 294 (1960).

und mit Ascorbat-Ion. Da die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen bekannt sind<sup>5) 6)</sup>, kann man ihre Beiträge von der Gesamtgeschwindigkeit abziehen, um die korrigierte  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ -Reaktionsgeschwindigkeit  $k_1^{\text{kor.}}$  zu finden<sup>7)</sup>:  $k_1^{\text{kor.}} = k_1^{\text{beob.}} - 1400 [\text{HNO}_2]^2 - 18[\text{HNO}_2]^2/[\text{H}^+]$ .

Tabelle 1. Säurekatalysierte Oxydation der Ascorbinsäure in Wasser bei  $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$  Reaktionen 1. Ordnung in 0,1 bis 0,2M  $\text{HClO}_4$ , z.T. mit Zusatz von  $\text{NaClO}_4$  (\*). Ausgangskonzentrationen: Ascorbinsäure  $0,2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $\text{HNO}_2$   $10^{-3}\text{M}$ . Konzentrationen in Mol/l, Zeit in s.

Nr.	$10^3 \cdot$ Ausgangskonz. [ $\text{H}^+$ ] (bzw. [ $\text{D}^+$ ]) [ $\text{ClO}_4^-$ ]		$10^4 \cdot k_1^{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot k_1^{\text{kor.}}$	$k_3^0$
$\text{H}_2\text{O}$					
288	99	100	73	57	58
289	99	100	74	58	59
367	99	100	74	57	58
374	99	100	86	70	71
395	99	200*	85	69	70
379	149	150	106	91	61
399	149	200*	123	108	73
290	199	200	132	117	59
380	199	200	168	153	77
400	199	200	161	146	73
$\text{H}_2\text{O}$ : Mittel: $k_3^{\text{H}} = 66 \pm 8 \text{ mol}^{-2}\text{s}^{-1}$					
$\text{D}_2\text{O}$					
375	99	100	114	98	99
376	99	100	114	98	99
394	99	200*	133	117	118
396	99	200*	137	121	122
378	149	150	221	206	138
397	149	200*	189	174	117
398	149	200*	193	178	120
377	199	200	304	289	145
401	199	200	294	279	140
402	199	200	256	241	121
$\text{D}_2\text{O}$ : Mittel: $k_3^{\text{D}} = 122 \pm 16 \text{ mol}^{-2}\text{s}^{-1}$					

Um die Messungen von  $k_1^{\text{kor.}}$  bei verschiedenen  $\text{H}^+$  vergleichen zu können, wird nach  $v = k_1^{\text{kor.}}[\text{Asc}] = k_3^0 [\text{Asc}][\text{H}^+][\text{HNO}_2]$  die Konstante 3. Ordnung  $k_3^0$  für die säurekatalysierte Reaktion berechnet. Man erhielt (in Wasser)  $k_3^{\text{H}} = 66 \pm 8 \text{ mol}^{-2}\text{s}^{-1}$ , in guter Übereinstimmung<sup>8)</sup> mit dem früher gefundenen Wert<sup>5)</sup> von  $63 \pm 10 \text{ mol}^{-2}\text{s}^{-1}$ . In Deuteriumoxid wurde  $k_3^{\text{D}} = 122 \pm 16 \text{ mol}^{-2}\text{s}^{-1}$  gemessen; der Unterschied der Messreihen in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  ist signifikant (0,1% Irrtumswahrscheinlichkeit im  $t$ -Test). Der kinetische Isotopeneffekt des Lösungsmittels  $k_{\text{D}}/k_{\text{H}}$  beträgt somit 1,85.

<sup>6)</sup> H. DAHN, L. LOEWE & C. A. BUNTON, Helv. 43, 303 (1960).

<sup>7)</sup> In  $\text{D}_2\text{O}$  dürften die Korrekturterme ein wenig von denjenigen in  $\text{H}_2\text{O}$  abweichen; da sie jedoch im gewählten pH-Bereich höchstens 20% der Gesamtgeschwindigkeit ausmachen, wurde ihre Änderung vernachlässigt.

<sup>8)</sup> Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen ( $t$ -Test).

Kinetische Isotopeneffekte des Lösungsmittels beruhen häufig auf der Verschiebung von Säuredissoziationsgleichgewichten, vor allem, wenn  $k_D/k_H > 1$  gefunden wird<sup>9)</sup>. Infolge von Unterschieden in der Nullpunktenergie wie auch in der Zahl und Stärke von Wasserstoffbrücken<sup>4)</sup> sind die Deuterisäuren in  $D_2O$  weniger dissoziiert als die Protonsäuren in  $H_2O$ ; der Isotopeneffekt  $K_H/K_D$  ist umso grösser, je schwächer die Säuren sind<sup>9)</sup>. In unserem Fall wird hierdurch vor allem die Konzentration des Nitrosierungsmittels  $H_2NO_2^+$  betroffen: da bei gleicher Säurekonzentration  $[D_2NO_2^+] > [H_2NO_2^+]$  ist, muss die Reaktion in  $D_2O$  rascher verlaufen.  $H_2NO_2^+$  dürfte eine starke Säure sein, vor allem in der für Nitrosierungen massgebenden O-protonierten Form<sup>10)</sup>  $H_2^+O-N=O$ ; daher ist kein besonders grosser Wert von  $K_H/K_D$  und daher von  $k_D/k_H$  zu erwarten<sup>11)</sup>. Bei der Ascorbinsäure fällt der Ersatz von H durch D nicht ins Gewicht: hier ist es die Säure, die reagiert, und da fast die gesamte Ascorbinsäure undissoziiert vorliegt, kann Deuterierung ihre Konzentration nicht merklich beeinflussen.

Kürzlich haben CHALLIS, LARKWORTHY & RIDD<sup>12)</sup> den kinetischen Isotopeneffekt des Lösungsmittels bei der Diazotierung von *p*-Nitranilin gemessen. Sie fanden unter Versuchsbedingungen, bei denen ebenfalls mit überwiegender Reaktion durch  $H_2NO_2^+$  zu rechnen ist,  $k_D/k_H = 1,0$  (in  $H_2SO_4$ ) bzw. 1,03 (in  $HClO_4$ ), d. h. praktisch keinen Isotopeneffekt. Der Unterschied zur Ascorbinsäurenitrosierung lässt sich folgendermassen erklären. Bei der aromatischen Diazotierung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ausser von der Konzentration des Nitrosierungsmittels auch noch von der Konzentration des freienamins ab; in saurer Lösung ist dies nur ein geringer Bruchteil der Einwaage an Amin. Wiederum ist das deuterierte Aniliniumsalz weniger dissoziiert als das protonierte<sup>9)</sup>; daher ist bei gleicher Säurekonzentration die Konzentration an freiem Amin in  $D_2O$  geringer als in  $H_2O$ . Die beiden Einflüsse, Erhöhung von  $[D_2NO_2^+]$  und Verringerung von  $[D_2NR]$ , halten sich offenbar die Waage, so dass kein kinetischer Isotopeneffekt sichtbar wird.

Tabelle 2. Neutralsalzeffekt auf die säurekatalysierte Ascorbinsäureoxydation

Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung in 0,099N  $HClO_4$ ; Ausgangskonzentrationen: Ascorbinsäure  $0,2 \cdot 10^{-3} M$ ;  $HNO_2$   $10^{-3} M$ .  $t = + 0,6^\circ \pm 0,1^\circ$ , in Wasser.

Nr.	Salz	mMol/l	$10^4 \cdot k_1^{beob.}$ (s <sup>-1</sup> )
367	–	0	74
368	$LiClO_4$	100	77
369	$LiClO_4$	500	119
370	$LiClO_4$	900	167
371	$NaClO_4$	500	102
372	$NaNO_3$	500	107
373	$CH_3SO_3Na$	500	85

<sup>9)</sup> E. HÖGFELDT & J. BIGELEISEN, J. Amer. chem. Soc. 82, 15 (1960).

<sup>10)</sup> H. LIDSTONE, Chemistry & Industry 1959, 1316.

<sup>11)</sup> Für starke Säure wie z. B. die konjugaten Säuren von Benzalacetophenon ( $pK_a = -5,7$ ) und von Mesitylaldehyd ( $pK_a = -4,6$ ) wurden  $K_H/K_D = -1,4^9)$  bzw. 2,3 (F. A. LONG & M. A. PAUL, Chem. Reviews 57, 40 (1957)) gemessen; vgl. 4).

<sup>12)</sup> B. C. CHALLIS, L. F. LARKWORTHY & J. H. RIDD, J. chem. Soc. 1962, 5203.

Neben diesen Lösungsmittel-Isotopeneffekten auf die Lage der vorgelagerten Gleichgewichte scheinen die sekundären Isotopeneffekte, die aus der veränderten Reaktivität der deuterierten Reaktionspartner erwachsen, erwartungsgemäss nicht ins Gewicht zu fallen.

Aus denjenigen Werten in Tab. 1, die ohne Salzzusatz gemessen wurden, ist eine geringfügige Zunahme der  $k_3^0$ -Werte mit wachsender Säurekonzentration abzulesen; bei konstanter Ionenstärke wird der Effekt geringer. Um den *Neutralsalz-Effekt* auf die Oxydation von Ascorbinsäure durch  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  festzustellen, haben wir die in Tab. 2 zusammengestellten Messungen durchgeführt.

CHALLIS & RIDD<sup>13)</sup> fanden bei der Diazotierung von *p*-Nitranilin und *o*-Chloranilin, dass der Salzeffekt von zugesetzten Perchloraten exponentiell mit der Salzkonzentration wächst, d. h.

$$\log k^{\text{Salz}} = \log k^0 + m [\text{Salz}].$$

Unsere Werte des Effektes von  $\text{LiClO}_4$  auf die Ascorbinsäurenitrosierung lassen sich in der gleichen Form linear darstellen, wobei wir  $m = 0,41$  finden (vgl.  $m = 0,33$  für  $\text{LiClO}_4$  bei der Diazotierung<sup>13)</sup>). Der Effekt von  $\text{LiClO}_4$  ist grösser als derjenige von  $\text{NaClO}_4$  und von Natrium-methansulfonat.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

**Experimentelles.** – Die kinetischen Messungen wurden nach der früher beschriebenen Methode<sup>14)</sup> durchgeführt; bei 255  $\text{m}\mu$  wurde die Abnahme der Ascorbinsäurekonzentration in einer auf  $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$  gekühlten Messküvette in einem Spektrophotometer (BECKMAN DU) verfolgt. Die Reaktionen verliefen durchwegs bis ca. 90% linear nach der 1. Ordnung.

Gegenüber den früheren Versuchen wurden die Lösungsvolumina für die  $\text{D}_2\text{O}$ -Reihe 10fach verkleinert: ca. 0,2 mg Ascorbinsäure (Mikroeinwage) wurden in 2,50 bzw. 3,00 bzw. 3,50 ml gereinigtem  $\text{D}_2\text{O}$  (99,7 At.-% D; Eidg. Institut für Reaktorforschung, Würenlingen) gelöst, gegebenenfalls unter Zusatz von Neutralsalz (feste Einwage). Nach Kühlen auf  $0^\circ$  wurden 0,50 ml vorgekühlte 0,010 N  $\text{NaNO}_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (99,7 At.-% D) und 2,00 bzw. 1,50 bzw. 1,00 ml vorgekühlte 0,50 N  $\text{DClO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (hergestellt aus 70-proz.  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$  mit 99,7-proz.  $\text{D}_2\text{O}$ : 97 At.-% D) zugesetzt. D-Gehalt der Reaktionslösungen: 98,6 bis 99,1 At.-%. Die verdünnten Lösungen durften nicht zu lange vorgekühlt werden, da sie sonst gefroren ( $\text{D}_2\text{O}$ : Smp.  $+3,8^\circ$ ); bei den Reaktionslösungen trat dies nicht ein. – Zur Kontrolle wurden auch die  $\text{H}_2\text{O}$ -Versuche im 10fach verringerten Maßstab durchgeführt, wobei sich keine signifikante Änderung gegenüber den früheren Werten<sup>5)</sup> ergab.

#### SUMMARY

In the oxidation (= nitrosation) of ascorbic acid by the nitrous acidium ion in 0,1 to 0,2N aqueous acid, a solvent isotope effect  $k_{\text{D}}/k_{\text{H}} = 1,8$  was found.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel<sup>15)</sup>

<sup>13)</sup> B. C. CHALLIS & J. H. RIDD, J. chem. Soc. 1962, 5197.

<sup>14)</sup> H. DAHN, L. LOEWE, E. LÜSCHER & R. MENASSÉ, Helv. 43, 287 (1959).

<sup>15)</sup> Jetzige Adresse (H. D.): Laboratoire de chimie organique, Université de Lausanne.