

## 214. Heinz Ohle: Zur Ringstruktur der Fructose.

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.)

(Eingegangen am 29. März 1927.)

Im vorigen Jahre haben Haworth und Hirst<sup>1)</sup> die früher von ihnen vertretene Auffassung, daß der Fructose eine 2.5-Sauerstoff-Brücke zuzuschreiben sei, zugunsten der pyroiden Struktur revidiert. Ohne hier an den Arbeiten der britischen Autoren Kritik üben zu wollen, scheint es in Anbetracht der Einseitigkeit ihrer Arbeitsmethoden angebracht, das Problem von einer andern Seite her in Angriff zu nehmen. Eine solche Möglichkeit bietet der Weg über die Aceton-Derivate der Zucker.

Von der Fructose sind bisher nicht weniger als 5 derartige Abkömmlinge bekannt geworden; die  $\alpha$ -<sup>2)</sup> und  $\beta$ -<sup>3)</sup> Diaceton-fructose, die  $\alpha$ -<sup>4)</sup> und  $\beta$ -<sup>5)</sup> Mono-aceton-fructose und eine 3-Monoaceton-fructose-(2.5)<sup>4)</sup>. Es sei gleich an dieser Stelle betont, daß die Konstitution aller dieser Verbindungen noch nicht in völlig befriedigender Weise bewiesen worden ist, d. h., es ist bisher noch nicht gelungen, jedes einzelne Strukturelement durch eindeutige Reaktionen mit Substanzen bekannter Struktur zu verknüpfen. Immerhin gestattet das bisher vorliegende Tatsachenmaterial in seiner Gesamtheit, sich schon jetzt ein Bild von der Sachlage zu machen, das der Wirklichkeit sehr nahe kommen dürfte.

Die in dem Schema auf S. 1170 aufgeführten Formeln für die oben genannten Acetonkörper stützen sich zunächst auf zwei allgemeine Erfahrungen: 1. daß sich Aceton nur mit zwei benachbarten Hydroxylgruppen leicht kondensiert, 2. daß die durch die Fischerschen Projektionsformeln ange deuteten Stellungen der Hydroxylgruppen ihrer relativen Lage im Raum entsprechen, sofern sie an Kohlenstoffatomen haften, die Glieder des Ring systems sind.

Die weiteren Argumente sind spezieller Art. Die von Freudenberg<sup>6)</sup> vorgeschlagene Formel II für die  $\alpha$ -Diaceton-fructose wird dadurch begründet, daß das Phenylsazon der aus ihr erhältlichen Methyl-fructose nach Irvine<sup>7)</sup> identisch ist mit dem der 3-Methyl-glucose. In der  $\alpha$ -Diaceton-fructose muß mithin die am C-Atom 3 haftende OH-Gruppe frei sein. Außer Formel II ist nur noch eine andere (IIa) möglich, in der die Sauerstoff-Brücke am C-Atom 4 verankert ist und die zweite Isopropylidengruppe die an den C-Atomen 5 und 6 sitzenden Hydroxyle verschließt<sup>8)</sup>. Auf Grund chemischer Umwandlungen läßt sich eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln bis jetzt nicht treffen.

Mit der Konstitution der  $\alpha$ -Diaceton-fructose ist auch die der  $\alpha$ -Mono-aceton-fructose gegeben. Das Fehlen des Reduktionsvermögens beweist ihre Glucosid-Natur, ihr leichter Übergang in die Diaceton-Verbindung durch Behandlung mit Aceton und Kupfersulfat die gleiche Ringstruktur. Sie

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **1926**, 1858. <sup>2)</sup> E. Fischer, B. **28**, 1164 [1895].

<sup>3)</sup> E. Fischer, I. c. 2; Ohle und Koller, B. **57**, 1573 [1924].

<sup>4)</sup> Irvine und Garrett, Journ. chem. Soc. London **97**, 1284 [1910].

<sup>5)</sup> Ohle und Koller, I. c. 3. <sup>6)</sup> B. **56**, 1245 [1923].

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London **95**, 1220 [1909], **103**, 564 [1913].

<sup>8)</sup> vergl. Karrer und Hurwitz, Helv. chim. Acta **4**, 730 [1921].

unterscheidet sich lediglich durch das Fehlen der zweiten Isopropylidengruppe, die durch 2 H-Atome ersetzt ist, von dieser.

Bei der  $\beta$ -Diaceton-fructose liegen die Verhältnisse günstiger als bei dem Isomeren. Die Stellung der freien OH-Gruppe ergibt sich aus der Oxydation zur Diaceton-2-keto-gluconsäure<sup>9)</sup>). Im Gegensatz zur  $\alpha$ -Diaceton-fructose verfügen wir indessen hier in der relativ großen Haftfestigkeit des zweiten Aceton-Restes über einen recht sicheren Hinweis auf die ihr in Formel I erteilte Position<sup>10)</sup>). Ganz entsprechend ist die  $\beta$ -Monoaceton-fructose zu formulieren.

Am mangelhaftesten ist die Monoaceton-fructose-(2.5) untersucht, die Irvine und Garrett als einen Sirup beschrieben haben, der durch weitere Behandlung mit Aceton und HCl nicht verändert werden soll. Diese Beständigkeit bezieht sich zweifellos nur auf die von diesen Autoren zur Anwendung gebrachten, niedrigen HCl-Konzentrationen. Ich habe mich bemüht, diese Substanz besser zu charakterisieren, bisher jedoch ohne Erfolg. An ihrer Existenz ist indessen nicht zu zweifeln. Für die Annahme der furoiden Struktur ist ihre Resistenz gegen die Einführung einer 2. Isopropylidengruppe entscheidend. Außer der Formel III kommt für diese Substanz noch IV in Frage, die die gleichen Bedingungen erfüllt. Da bisher kein einwandfreies Kriterium für die Einheitlichkeit dieses Sirups vorliegt, muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß es sich um ein Gemisch von III und IV handelt.

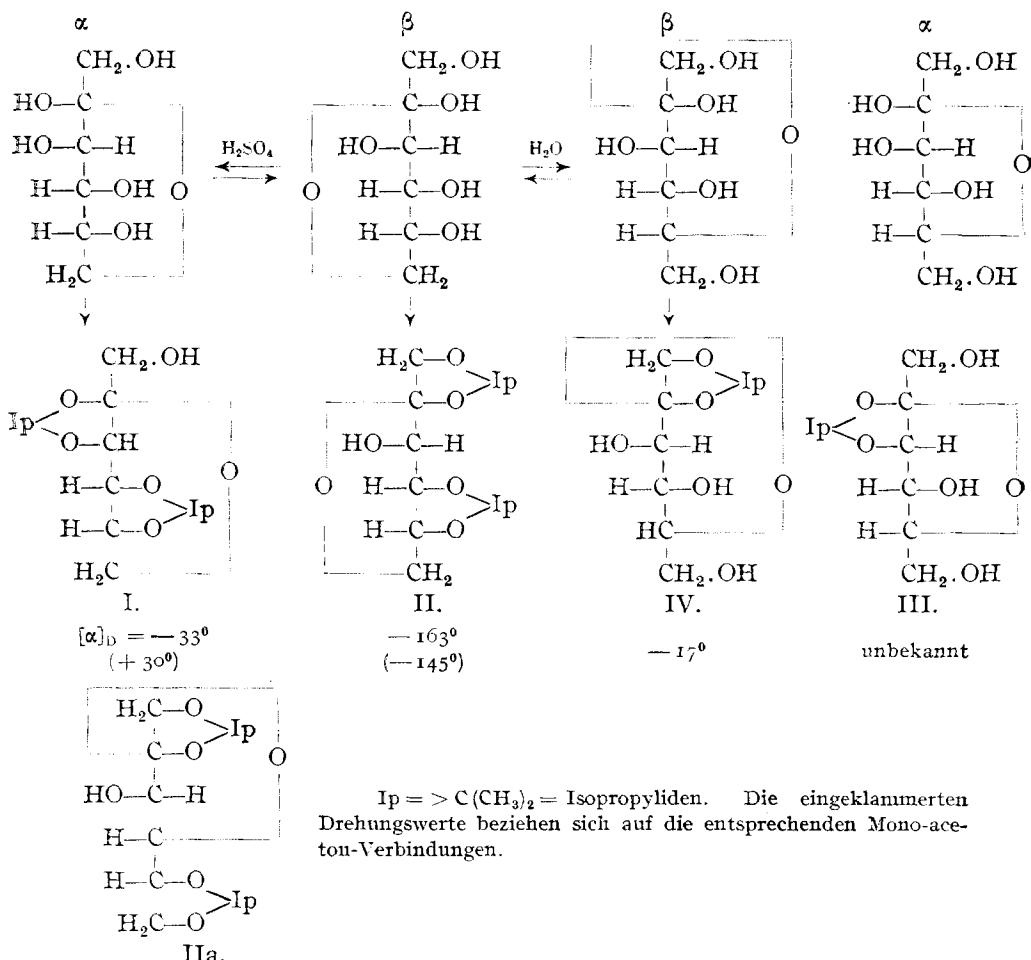
Faßt man nun die optischen Eigenschaften der vier andern Aceton-Derivate der Fructose ins Auge, so fallen sofort charakteristische Unterschiede im Drehungsvermögen auf. Während sich  $\alpha$ -Mono- und -Diaceton-fructose durch eine starke Linksdrehung auszeichnen, dreht die  $\beta$ -Monoaceton-fructose relativ schwach rechts und die  $\beta$ -Diaceton-fructose schwach links.

Es ist nun eine ganz allgemeine Gesetzmäßigkeit in der Zucker-Chemie, daß die Drehung des Gesamt moleküls in Ausschlag gebender Weise durch diejenige des der CO-Gruppe entstammenden C-Atoms, in unserm Falle also durch das C-Atom 2, bestimmt wird<sup>11)</sup>). Der Unterschied zwischen den beiden Paaren der Aceton-fructose dürfte daher auf eine verschiedene Konfiguration dieses C-Atoms zurückzuführen sein. Es erscheint also die Folgerung berechtigt, daß in der ersten Reihe das C-Atom die gleiche Konfiguration besitzt wie die  $\beta$ -Fructose, in der 2. Reihe dagegen diejenige der  $\alpha$ -Fructose. Von einer Zuordnung der 3. Monoaceton-fructose zu diesen beiden Gruppen will ich Abstand nehmen, da sie eine von den übrigen verschiedene Ringstruktur besitzt und ihre Einheitlichkeit nicht sichergestellt ist. Nach Formel III würde sie sich von einer  $\alpha$ -Fructose, nach Formel IV von einer  $\beta$ -Fructose ableiten.

Darf man nun die Ringstruktur der Aceton-zucker direkt auf die Muttersubstanzen selbst übertragen? Ich habe schon wiederholt darauf hingewiesen, daß diese Schlußweise nur bedingt zulässig ist. Es ist notwendig, dabei den Bildungsbedingungen dieser Stoffe Rechnung zu tragen. Für die Aceton-Derivate der Fructose habe ich dieselben schon früher in Gemeinschaft mit Frl. Dr. Koller<sup>12)</sup> ermittelt. Die Ergebnisse sind in dem Schema auf S. 1170 noch einmal übersichtlich zusammengestellt.

<sup>9)</sup> vergl. die voranstehende Arbeit. <sup>10)</sup> vergl. Ohle und Koller, 1. c. 3.

<sup>11)</sup> vergl. dazu die Arbeiten von C. S. Hudson. <sup>12)</sup> 1. c. 3.



Daraus geht hervor, daß die bei Anwendung der Kupfersulfat-Methode entstehenden Produkte,  $\alpha$ -Diaceton-fructose und Monoaceton-fructose-(2,5), bei der Acetonierung mit Schwefelsäure mehr und mehr zurücktreten, je größer die Säure-Konzentration gewählt wird, um schließlich ganz zu verschwinden. Die an ihrer Stelle erscheinende  $\beta$ -Diaceton-fructose läßt sich dagegen bei der Acetonierung mit Kupfersulfat nicht in merklicher Menge nachweisen. Man muß daraus zunächst den Schluß ziehen, daß die Mineralsäure den Zucker vorher umlagert, ehe er mit Aceton unter Bildung von  $\beta$ -Diaceton-fructose reagiert, und daß diese primäre Umlagerung ausbleibt, wenn die Acetonierung nach der Kupfersulfat-Methode ausgeführt wird.

Wie ist dann aber die auffällige Tatsache zu erklären, daß bei der so schonenden Arbeitsweise im letzten Falle Verbindungen mit verschiedener Ringstruktur entstehen?

Zur Lösung dieser Frage seien zunächst einige Befunde von Lowry und seinen Schülern herangezogen. Jones und Lowry<sup>13)</sup> haben gezeigt,

<sup>13)</sup> Journ. chem. Soc. London **1926**, 750.

daß Tetraacetyl- und Tetramethyl-glucose, in denen die am C-Atom 1 haftende OH-Gruppe unsubstituiert ist, in reinstem Aceton keine Mutarotation zeigen, daß aber durch Zusatz von Wasser dieses Phänomen ausgelöst wird und sich um so schneller abspielt, je größer die Wasser-Konzentration wird. Lowry schließt aus seinen Versuchen, daß der die Mutarotation verursachende Vorgang nicht spontan abläuft, sondern der Mitwirkung von Katalysatoren bedarf. Als solche kommen unter anderem die Ionen des Wassers in Frage. In reinem Aceton fehlen derartige Reaktionsvermittler. Man sollte daher auch erwarten, daß sich die unsubstituierten Zucker in diesem Medium ohne Veränderung ihrer Konfiguration und damit auch ihrer Ringstruktur auflösen.

Leider läßt sich diese Frage infolge der außerordentlich geringen Löslichkeit der freien Zucker in Aceton nicht auf polarimetrischem Wege prüfen. Abgesehen davon, wird die Gültigkeit dieser Übertragung auf die wenigen Zuckerarten eingeschränkt, die nicht mit Aceton reagieren. Im andern Falle entsteht durch diese Kondensation Wasser, dessen Konzentration jedoch wegen des gewöhnlich angewandten großen Aceton-Überschusses so gering ist, daß es vom Kupfersulfat nur langsam herausgeholt werden kann, also bei einer Reaktionsdauer von 24 Stdn. und länger schon erhebliche Wirkungen hervorrufen muß. Man wird daher damit rechnen müssen, daß das Ausgangsmaterial während der Acetonierung durch das dabei entstehende Wasser eine Veränderung in dem gleichen Sinne erfährt wie in reiner, neutraler, wässriger Lösung, natürlich mit stark verminderter Geschwindigkeit.

Die Befunde von Ohle und Koller lassen mithin zwei Deutungen zu, die jedoch im wesentlichen auf dasselbe hinauskommen.

1. Spielt das Kondensationswasser bei der Acetonierung der Fructose mit Kupfersulfat keine Rolle, d. h. verläuft die Acetonierung ohne Struktur- und Konfigurations-Änderung, so müssen in dem Ausgangsmaterial mindestens zwei Fructose-Formen verschiedener Ringstruktur enthalten sein, von denen die eine die Muttersubstanz der  $\alpha$ -Diaceton-fructose, die andere die der Monoaceton-fructose-(2.5) ist.

2. Greift das Kondensationswasser mit in die Reaktion ein, so verläuft neben der Hauptreaktion, die ohne Änderung der Konfiguration und Struktur zur  $\alpha$ -Diaceton-fructose führt, die Umlagerung zur Fructose-(2.5), die zur Monoaceton-fructose-(2.5) kondensiert wird.

Die zu diesen Versuchen benutzte Fructose (Kahlbaumsches Präparat: Lävulose krystallisiert) zeigte eine Anfangsdrehung von  $-118^\circ$ . Da die Drehung sehr schnell abnahm und vom Moment der Auflösung bis zur ersten Polarimeter-Ablesung noch eine geraume Zeit verstrichen war, liegt die wahre Anfangsdrehung zweifellos wesentlich höher. Hudson und Yanovsky<sup>14)</sup> geben als Drehung der reinsten  $\beta$ -Fructose  $-133.5^\circ$  an, während sie für die  $\alpha$ -Fructose einen Wert von  $-21^\circ$ <sup>15)</sup> errechneten. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß unser Ausgangsmaterial fast reine  $\beta$ -Fructose gewesen sein muß. Ich gebe daher der 2. Deutung des Acetonierungs-Prozesses den Vorzug, zumal er durch die Erfahrungen, die ich bei der Acetonierung der Galaktose gesammelt habe, aufs beste gestützt wird. Bekanntlich lassen sich von diesem

<sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1013 [1917].

<sup>15)</sup> In Pringsheims „Zucker-Chemie“ ist die Drehung der  $\alpha$ -Fructose falsch angegeben: Statt  $-21^\circ$  findet sich dort  $+34^\circ$  (Tabelle auf S. 302).

Zucker sowohl die  $\alpha$ - als auch die  $\beta$ -Form isolieren. Beide Modifikationen führen bei der Acetonierung mit Kupfersulfat zur gleichen Diaceton-galaktose.

Da, wie ich weiter oben auseinandergesetzt habe, der  $\alpha$ -Diaceton-fructose am C-Atom 2 die  $\beta$ -Konfiguration zuzuschreiben ist und auch das Ausgangsmaterial der  $\beta$ -Reihe angehört, dürften beide Substanzen die gleiche Sauerstoff-Brücke enthalten. Für die  $\beta$ -Fructose kommt mithin nur eine pyroide oder propylenoxydische Struktur in Frage, je nachdem man die  $\alpha$ -Diaceton-fructose nach II oder IIa formuliert. Nach unsern bisherigen Kenntnissen besitzt jedoch die 2. Möglichkeit für den freien Zucker eine so geringe Wahrscheinlichkeit, daß sie getrost ausgeschlossen werden kann, und damit scheidet sie auch für die  $\alpha$ -Diaceton-fructose aus.

Wenn nun die Auffassung richtig ist, daß unter dem Einfluß des bei der Acetonierung entstehenden Kondensationswassers die  $\beta$ -Fructose-(2.6) die gleiche Veränderung erleidet wie in neutraler wäßriger Lösung, so muß sie auch hier teilweise in die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Fructose-(2.5) bzw. in beide übergehen, dagegen kann die  $\alpha$ -Form des 2.6-Lactols nur in ganz untergeordneter Menge auftreten. Die von Hudson und Yanovsky berechnete Drehung von  $-21^\circ$  kann daher nicht die Drehung der  $\alpha$ -Fructose-(2.6) sein.

Aus den Arbeiten von Haworth und seinen Schülern über die Konstitution des Rohrzuckers ergibt sich, wenn man die neueste Arbeit von Haworth und Hirst<sup>16)</sup> zugrunde legt, daß die Fructose-Hälfte dieses Disaccharids furoide Struktur besitzt. Aus den Drehungen des Rohrzuckers und der  $\alpha, \beta$ -Trehalose läßt sich nach dem Prinzip der optischen Superposition die Drehung der dem Rohrzucker zugrunde liegenden Fructose-Modifikation zu ca.  $+15^\circ$  berechnen. Wie Schlubach und Rauchalles<sup>17)</sup> aus ihren fermentchemischen Studien ableiten, ist diese Form als die  $\beta$ -Fructose-(2.5) anzusprechen. Die Drehung der zugehörigen  $\alpha$ -Form ergibt sich aus den Drehungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose-(1.4) zu ca.  $+67^\circ$ .

Für das  $\beta$ -Methyl-fructosid-(2.5) haben Schlubach und Rauchalles die Drehung ca.  $-17^\circ$  ermittelt. Die Monoaceton-fructose-(2.5) dreht nach Irvine und Garrett um den gleichen Betrag nach links. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch diese Substanz am C-Atom 2 die  $\beta$ -Konfiguration besitzt und also nach IV zu formulieren sein wird. Die Verbindung III sollte nach diesen Überlegungen eine noch größere Rechtsdrehung (ca.  $+100^\circ$ ) aufweisen als die  $\alpha$ -Fructose-(2.5). Bisher konnten keine Anzeichen dafür gefunden werden, daß sich eine Substanz von so hoher Rechtsdrehung unter den Acetonierungsprodukten der Fructose bei Anwendung der Kupfersulfat-Methode vorfindet.

Man hat mithin anzunehmen, daß unter den Bedingungen dieses Verfahrens auch die  $\alpha$ -Form des 2.5-Lactols nicht in merklicher Menge gebildet wird. Sie kann daher auch in neutraler wäßriger Fructose-Lösung nicht in wahrnehmbarer Menge vorhanden sein. Dafür spricht auch die bei  $-93^\circ$  liegende Gleichgewichts-Drehung der Fructose. Man gelangt so zu dem zwingenden Schluß, daß der der Mutarotation zugrunde liegende chemische Vorgang bei der Fructose im wesentlichen in dem Übergang der  $\beta$ -Form des 2.6-Lactols in die  $\beta$ -Form des 2.5-Lactols besteht.

Eine derartige Umlagerung ist aber nicht denkbar ohne die Annahme einer intermediären Öffnung der Sauerstoff-Brücke. Es muß daher

<sup>16)</sup> I. c. I.

<sup>17)</sup> B. 58, 1842 [1925].

zweifellos die Keto-Form oder ihr Hydrat, wenn auch nur in ganz untergeordneter Menge, in den wäßrigen Lösungen dieses Zuckers vorhanden sein. In der Tat ist es P. Niederhoff<sup>18)</sup> gelungen, in Fructose-Lösungen genügend hoher Konzentration die Absorptionsbande der CO-Gruppe nachzuweisen. Den gleichen Befund konnte dieser Forscher auch bei der Glucose und Galaktose erheben. Der wechselseitige Übergang der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen dieser Zucker dürfte daher, obgleich beide dieselbe Ringstruktur besitzen, auch hier über die Aldo-Form erfolgen. Für die Galaktose ergibt sich diese Forderung auch schon aus der Feststellung von Riiber und Minsaas<sup>19)</sup>, daß in ihren wäßrigen Lösungen außer der bekannten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation noch ein drittes Isomeres in sehr erheblicher Menge erscheint. Man wird daher denjenigen Theorien der Mutarotation Recht geben müssen, die das Auftreten der Aldo- bzw. Keto-Form der reduzierenden Zucker als Zwischenstadium annehmen, und die Kuhn<sup>20)</sup> noch diskutabel erscheinende Auffassung eines einfachen Stellungswechsels von H und OH am C-Atom I der Aldosen aufzugeben haben.

Eine definitive Entscheidung zwischen den Theorien von Lowry<sup>21)</sup> einerseits, Jacobson und Stelzner<sup>22)</sup>, sowie Baker, Ingold und Thorpe<sup>23)</sup> andererseits schon jetzt treffen zu wollen wäre voreilig. Doch scheint abgesehen von den eigenen Versuchen Lowrys das refraktäre Verhalten der Glucose bei der Behandlung mit Aceton und Kupfersulfat für die Ansicht dieses Forschers zu sprechen. Wäre die Auffassung einer Oxo-cyclo-Desmotropie richtig, so ist nicht einzusehen, aus welchem Grunde die Bildung der Mono- bzw. Diaceton-glucose oder von Isomeren derselben unterbleibt, denn durch das von dieser Theorie geforderte spontane Auftreten der Aldo-Form wären die Bedingungen zur Bildung dieser Aceton-Derivate gegeben. Weitere Aufschlüsse in dieser Hinsicht erwarte ich von dem Studium der kürzlich beschriebenen, reduzierenden Monoaceton-arabinose. Es soll jedoch nicht bestritten werden, daß die Auffassung von Lowry einigen Tatsachen nicht gerecht wird, z. B. der Mutarotation im Schmelzfluß und im festen Zustand.

Es ist eine altbekannte Erscheinung, daß nicht nur die Geschwindigkeit der Mutarotation in hohem Maße von der H- bzw. OH-Ionen-Konzentration abhängt, sondern daß auch die Gleichgewichts-Drehung recht erheblich von ihr beeinflußt wird. Dieser Umstand läßt darauf schließen, daß die im Gleichgewicht befindlichen Isomeren nicht im gleichen Grade und in gleicher Richtung von einer Änderung der H-Ionen-Konzentration betroffen werden. Man kann sich demnach vorstellen, daß für jedes dieser Isomeren ein  $p_H$ -Bereich existiert, bei dessen Überschreitung die betrachtete Form nicht mehr beständig ist.

In diesem Sinne ist es offenbar zu verstehen, daß die  $\beta$ -Fructose-(2.6) bei der Acetonierung mit Kupfersulfat nur in die  $\beta$ -I-Fructose-(2.5) und weiter in die Monoaceton-fructose-(2.5) von Irvine und Garrett, nicht aber in die  $\alpha$ -Formen des 2.5- und 2.6-Lactols und deren Aceton-Derivate übergeht; daß andererseits bei der Acetonierung mit Mineralsäuren bei genügend hoher Konzentration derselben nur  $\beta$ -Diaceton-fructose gebildet wird, während

<sup>18)</sup> Nach einer Privatmitteilung dieses Forschers. <sup>19)</sup> B. **59**, 2266 [1926].

<sup>20)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **113**, 405 [1924].

<sup>21)</sup> Journ. chem. Soc. London **127**, 1371, 1385 [1925].

<sup>22)</sup> Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Aufl. I, 2, S. 886, 915.

<sup>23)</sup> Journ. chem. Soc. London **125**, 268 [1924].

das  $\alpha$ -Isomere und die Monoaceton-fructose-(2,5) verschwinden; daß schließlich die beiden Diaceton-fructosen in Aceton-Lösung unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure in ein Gleichgewichts-Gemisch übergehen, in dem je nach der Säure-Konzentration die  $\alpha$ - oder die  $\beta$ -Verbindung überwiegt. So dürfte ferner zu erklären sein, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf die acylierten Zucker durchweg die  $\alpha$ -Formen der acylierten 1-Brom-zucker entstehen. Daß auch die Temperatur von ausschlaggebender Bedeutung für die Lage des Gleichgewichts sein kann, ergibt sich aus den Bildungs-Bedingungen der Glucoside.

Mit der Prüfung der in dieser Abhandlung entwickelten Auffassung von der Ringstruktur der Fructose an der 1- und 3-Methyl-fructose bin ich noch beschäftigt. Soweit die bisherigen Versuche reichen, bilden sie eine volle Bestätigung derselben.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sage ich für die bereitwillige Unterstützung dieser Arbeiten meinen verbindlichsten Dank.

---

### 215. Paul Baumgarten: Über das Produkt der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyridin: seine Umsetzung zu N-Pyridinium-sulfonsäure und seine Verwendung zu Acylierungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. April 1927.)

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyridin ist wohl schon des öfteren Gegenstand von Untersuchungen gewesen, doch scheinen diese nicht zu bestimmten Resultaten geführt zu haben. Jedenfalls liegen darüber in der Literatur keine eindeutigen Angaben vor. In einer kurzen Bemerkung erwähnt zwar J. Wagner<sup>1)</sup>, daß aus Pyridin und Sulfurylchlorid eine von ihm Anhydro-Pyridin-schwefelsäure benannte Substanz der Zusammensetzung  $C_5H_5NSO_3$  entstehe, ohne indessen die zur Stütze dieser Aussage notwendigen Versuche anzuführen. Es ist auch nicht einzusehen, wie sich aus Pyridin und Sulfurylchlorid allein eine derartige Verbindung bilden könne.

Tatsächlich entsteht nun, wie die im Verlauf der vorliegenden Arbeit ausgeführten Versuche zeigen, aus Pyridin und Sulfurylchlorid ein Anlagerungsprodukt der wahrscheinlichen Formel  $C_5H_5N(Cl).SO_2Cl$ , welches sich, aus der in Reaktion tretenden Menge des Pyridins zu schließen, mit einem zweiten Mol. dieser Substanz vermutlich zu einer Verbindung  $C_5H_5N(Cl).SO_2.(Cl)NH_5C_5$  vereinigt.

Die Verbindungen der angenommenen Zusammensetzung zu isolieren, gelang nicht. Arbeitet man in absolut-ätherischer Lösung — die Heftigkeit der Reaktion wird außer durch Kühlung zweckmäßig noch durch Verdünnen der Reagenzien mit indifferenten Lösungsmitteln gemildert —, so fällt das Reaktionsprodukt zwar sofort als farblose, dicke, klebrige Masse aus, doch war diese auch nach längerem Stehen nicht krystallisiert zu erhalten. Sie ist vielmehr äußerst zersetzblich, riecht stark nach Schwefeldioxyd und färbt sich besonders bei erhöhter Temperatur schnell dunkler. Die Zersetzung unter Abspaltung von Schwefeldioxyd ist mit einer Chlorierung des Pyridins verbunden. Wenn auch ein Versuch zur Isolierung von den bei der Selbstzersetzung entstandenen Chlor-pyridinen nicht unternommen wurde, so konnte doch bei der Destillation der mit Natronlauge aus dem Reaktions-

---

<sup>1)</sup> B. 19, 1157 [1886].