

das α -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 α - oder die β -Verbindung überwiegt. So dürfte ferner zu erklären sein, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf die acylierten Zucker durchweg die α -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. Wagner¹⁾, 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.

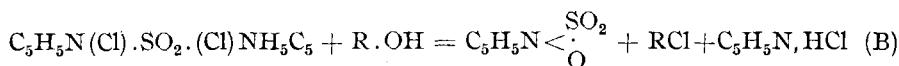
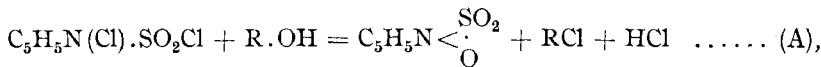
Tatsächlich entsteht nun, wie die im Verlauf der vorliegenden Arbeit ausgeführten Versuche zeigen, aus Pyridin und Sulfurylchlorid ein Anlagerungsprodukt der wahrscheinlichen Formel $C_5H_5N(Cl).SO_2Cl$, welches sich, aus der in Reaktion tretenden Menge des Pyridins zu schließen, mit einem zweiten Mol.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

¹⁾ B. 19, 1157 [1886].

rückstand in Freiheit gesetzten Basen außer Pyridin ein stark chlor-haltiges Destillat gewonnen werden.

Behandelt man das aus der ätherischen Lösung ausgeschiedene Reaktionsprodukt von Sulfurylchlorid und Pyridin mit kaltem Wasser, so tritt Lösung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ein; daneben bildet sich in nicht unbeträchtlicher Menge eine in Wasser unlösliche, krystallinische, weiße Substanz, welche Chlor nur noch in unbedeutendem Maße enthält. Sie erwies sich in ihrer Zusammensetzung und in allen ihren Eigenschaften als identisch mit der aus Pyridin und Schwefeltrioxyd, Chlor-sulfonsäure oder deren Estern entstehenden *N*-Pyridinium-sulfonsäure²⁾:



Um ihre Bildungsweise im vorliegenden Falle verständlich zu machen, bleibt als einfachste Annahme die, daß aus Pyridin und Sulfurylchlorid die oben erwähnten Anlagerungsprodukte aus 1 Mol. Sulfurylchlorid mit 1 Mol. oder 2 Mol. Pyridin entstehen, und daß diese durch Wasser eine Zersetzung nach den Gleichungen (A) bzw. (B) ($\text{R} = \text{H}$) erleiden³⁾.

Die Ausbeute an *N*-Pyridinium-sulfonsäure ist bei Behandlung des aus Äther ausgefallenen Reaktionsproduktes mit Wasser nicht sehr erheblich und wird noch kleiner, falls die Zersetzung mit Wasser nicht bald nach der Umsetzung von Pyridin mit Sulfurylchlorid ausgeführt wird. Außer der Bildung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure findet eben die bereits beschriebene Chlorierung des Pyridins unter Abspaltung von Schwefeldioxyd statt. Fast ausschließlich *N*-Pyridinium-sulfonsäure erhält man, wenn die Hydrolyse gleich in der Reaktionsflüssigkeit und nicht nur am ausgeschiedenen Produkt vorgenommen wird. Zur Bindung der frei werdenden Salzsäure bringt man gleich zu Beginn der Reaktion von Sulfurylchlorid und Pyridin einen Überschuß an diesem (4 Mol.) zur Anwendung. Die besten, nahezu quantitativen Ausbeuten ergibt Chloroform statt Äther als Lösungs- und Verdünnungsmittel. Chloroform hat vor Äther den Vorzug, daß Ausgangsmaterialien und Reaktionsprodukte gleicherweise in ihm löslich sind. Auch das bei der Hydrolyse entstandene Pyridiniumchlorid ist in Chloroform löslich, so daß nur die *N*-Pyridinium-sulfonsäure unlöslich bleibt.

Aber nicht nur Wasser zersetzt die aus Pyridin und Sulfurylchlorid gebildeten Produkte, auch andere hydroxylhaltige Substanzen, wie Alkohole und Carbonsäuren, wirken in ähnlichem Sinne gemäß den Gleichungen (A)

²⁾ P. Baumgarten, B. **59**, 1166 [1926].

³⁾ Diese Reaktion ist vielleicht geeignet, das Auftreten der von Wagner (l. c.) erhaltenen Anhydro-Pyridin-schwefelsäure, welche die gleiche Zusammensetzung wie die *N*-Pyridinium-sulfonsäure aufweisen soll, verständlich zu machen, da man ja nur die Annahme zu machen braucht, daß während der Reaktion Feuchtigkeit aufgenommen wird. Ob aber Identität zwischen der *N*-Pyridinium-sulfonsäure und der Anhydro-Pyridin-schwefelsäure besteht, mag besonders in Hinblick auf das verschiedene Verhalten gegen wäßrige Alkalilaugen bezweifelt werden. Denn jene wird durch Alkalilaugen in Verbindungen des Glutaconsäure-dialdehydes übergeführt (vergl. B. **59**, 1166 [1926]), während diese eine einfache Spaltung in Pyridin und Alkalisulfat erleidet.

und (B). Außer *N*-Pyridinium-sulfonsäure und Salzsäure bzw. Pyridiniumchlorid entstehen bei Verwendung von Äthylalkohol ($R = C_2H_5$) z. B. noch Chloräthyl, von Essigsäure ($R = CH_3.CO$) oder Benzoësäure ($R = C_6H_5.CO$) noch Acetyl- oder Benzoylchlorid.

Die Reaktion mit Säuren kann wegen der dabei sich bildenden Säurechloride zu Acylierungen dienen und gestattet somit, die freien Säuren an Stelle ihrer schwerer zugänglichen, reaktionsfähigen Derivate zu verwenden. Die Übertragung des Acyl-Restes auf die zu acylierende Substanz geschieht in bekannter Weise durch überschüssiges Pyridin über das Acyl-pyridiniumchlorid. Übrigens haben bereits Einhorn und Hollandt⁴⁾ eine der hier behandelten, ganz ähnliche Methode beschrieben, welche auch von freien Carbonsäuren ausgeht, statt Sulfurylchlorid aber Phosgen verwendet. Bei der Ausführung der Acylierung verfährt man häufig derart, daß die Säure, deren Acyl-Rest übertragen werden soll, zugleich als Lösungsmittel für Sulfurylchlorid, Pyridin und ebenso für die zu acylierende Substanz dient. Man kann aber auch in üblicher Weise mit Chloroform als Lösungsmittel arbeiten, dann mit der berechneten Menge an freier Säure zersetzen und schließlich die zu acylierende Verbindung zugeben. In diesem Falle wird man zweckmäßig von der ausgeschiedenen *N*-Pyridinium-sulfonsäure abfiltrieren, also nur das Filtrat mit dem zu acylierenden Stoff zusammenbringen.

Beschreibung der Versuche.

Man löst 1 Mol. Sulfurylchlorid in absol. Äther, kühlt mit einer Eis-Kochsalz-Mischung und fügt langsam Pyridin hinzu. Die ätherische Lösung trübt sich, und es scheidet sich eine fast farblose, dicke, klebrige Masse aus. Erst nach Zugabe von 2 Mol. Pyridin ist der stechende Geruch des Sulfurylchlorids verschwunden. Gießt man die ätherische Lösung von dem Reaktionsprodukt ab und läßt dieses im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so färbt es sich gelb, ohne zu krystallisieren. Selbst das frisch bereitete Produkt riecht nach Schwefeldioxyd; beim Aufbewahren tritt dessen Geruch immer intensiver hervor.

Zum Nachweis der chlorierenden Wirkung auf Pyridin erhitzt man das Reaktionsprodukt — aus 1 Mol. Sulfurylchlorid und 1 Mol. Pyridin — in der ätherischen Suspension kurze Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Man zersetzt mit Wasser, filtriert von geringen Mengen einer schwarzbraunen Substanz ab und macht mit Natronlauge alkalisch. Das ausgeschiedene, dunkle Öl wird in Äther aufgenommen und der getrocknete Äther-Auszug eingedunstet. Bei der Destillation erhält man nach einer Pyridin-Fraktion ein stark chlor-haltiges Destillat, während ein Teil der Zersetzung unterliegt.

Führt man die Reaktion von Sulfurylchlorid und Pyridin in trocknem Chloroform aus, so fällt kein Niederschlag aus, die Flüssigkeit bleibt klar. Bei einigem Stehen scheidet sich indessen, selbst wenn das Chloroform über Calciumchlorid getrocknet und Aufnahme von Luft-Feuchtigkeit tunlichst vermieden worden war, infolge der noch vorhandenen Wasser-Spuren stets eine geringe Menge von *N*-Pyridinium-sulfonsäure aus, welche nicht mit anderen Produkten verwechselt werden darf. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin bleibt ein bräunlicher, sirupöser Rückstand, der sich in Eiswasser unter Entwicklung von Schwefeldioxyd löst.

⁴⁾ A. 301, 100 [1898].

Umsetzung zu *N*-Pyridinium-sulfonsäure.

Mit Wasser: Zu 1 Mol. Sulfurylchlorid in absolut. Äther gibt man unter Eis-Kochsalz-Kühlung 2 Mol. Pyridin. Man gießt die ätherische Reaktionsflüssigkeit sofort von dem ausgefallenen Produkt ab, wäscht dieses mit Äther nach und zersetzt es mit Eis. Hierbei bildet sich die weiße *N*-Pyridinium-sulfonsäure, während teilweise Lösung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd eintritt. Schüttelt man die abgegossene, ätherische Lösung mit Eiswasser, so scheidet sich aus dieser ebenfalls *N*-Pyridinium-sulfonsäure aus.

Bessere Ausbeuten an dieser Verbindung erhält man, wenn die Zersetzung mit Wasser gleich in der Reaktionsflüssigkeit vorgenommen wird. Man fügt zu 3.4 g (1 Mol.) frisch destilliertem Sulfurylchlorid in absolut. Äther unter Kühlung und Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit 4 g (2 Mol.) trockenes Pyridin. Man gibt Eis hinzu, saugt die ausgefallene *N*-Pyridinium-sulfonsäure ab, wäscht sie mit wenig Eiswasser nach und trocknet sie auf Ton an der Luft. Ausbeute 2 g. Bei Verwendung von 8 g (4 Mol.) Pyridin unter den gleichen Bedingungen steigert sich die Ausbeute auf 3.25 g.

Nahezu quantitativ wird die Ausbeute bei folgender Arbeitsweise mit Chloroform als Lösungsmittel: Zu 3.4 g (1 Mol.) Sulfurylchlorid in Chloroform gibt man unter Eis-Kochsalz-Kühlung 8 g (4 Mol.) Pyridin, zersetzt unter Umschütteln mit einigen Eisstückchen (ca. 1 g), saugt die ausgefallene Verbindung ab, wäscht sie einmal mit Eiswasser aus und trocknet sie auf Ton an der Luft. Ausbeute 4.3 g.

Die nach den beschriebenen Verfahren gewonnene und auf Ton an der Luft kürzere Zeit getrocknete *N*-Pyridinium-sulfonsäure enthält, obwohl sie äußerlich trocken erscheint, gegen 10% ihres Gewichtes an Wasser, welches ziemlich fest anhaftet, aber im Vakuum über Phosphorpentooxyd leicht abgegeben wird. Auch ist sie stets etwas chlor-haltig. Manche Präparate schließen zudem wenig Sulfit ein, wie das Auftreten von schwefliger Säure beim Kochen mit Wasser bezeugt.

Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentooxyd im Vakuum getrocknet.

0.2041 g Sbst.: 0.2957 g BaSO₄. — C₅H₅NO₃S. Ber. S 20.15. Gef. S 19.9.

Sie gab die Aufspaltungs- und Abbau-Reaktionen mit Natronlauge⁵⁾ und zeigte ihr charakteristisches Verhalten gegen sulfonierbare Substanzen⁶⁾, führte also Ammoniak z. B. in die Sulfamidsäure über.

Mit Alkohol: 6.8 g (1 Mol.) Sulfurylchlorid werden in gut getrocknetem Chloroform unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 16 g (4 Mol.) Pyridin und dann mit 2.3 g (1 Mol.) absolut. Alkohol in langsamer Zugabe umgesetzt. Ausbeute an *N*-Pyridinium-sulfonsäure 6.5 g.

Zum Nachweis des entstandenen Chloräthyls verbindet man bei einem anderen Versuche das Reaktionsgefäß mit einer Wasser enthaltenden Waschflasche und diese mit einer Stockschen Vorlage, welche in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wird. Nach Beendigung der Reaktion, welche mit den gleichen Mengen, wie oben angegeben, nur mit etwas weniger Pyridin (13 g) ausgeführt wird, erwärmt man das Reaktionsgefäß. Es entweicht etwas in Chloroform gelöstes Chloräthyl und verdichtet sich in der Vorlage zu einer farblosen Flüssigkeit mit den für Chloräthyl charakteristischen Eigenschaften.

Mit Carbonsäuren: Um hierbei zur *N*-Pyridinium-sulfonsäure zu gelangen, stellt man das Anlagerungsprodukt aus 1 Mol. Sulfurylchlorid mit 5 Mol. Pyridin in chloroformischer Lösung dar und gibt die Säure für sich

⁵⁾ B. 59, 1166 [1926].

⁶⁾ B. 59, 1976 [1926].

oder ihre Lösung in Chloroform hinzu. Aus 3.4 g Sulfurylchlorid, 10 g Pyridin und 1.5 g Eisessig oder 3 g Benzoesäure können auf diese Weise bis zu 3.3 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure gewonnen werden.

In dem chloroformischen Filtrat befinden sich die entsprechenden Acylchloride gleich in ihrer reaktionsfähigen Form, so daß das Filtrat ohne weiteres zu

Acylierungen

dienen kann. So kann beispielsweise dasjenige, welches bei dem Versuche mit Benzoesäure erhalten wurde, zur Benzoylierung des Anilins Verwendung finden. Es wird zu diesem Zweck mit 2.3 g Anilin versetzt, dann zur Entfernung des Pyridins nacheinander mit verd. Salzsäure, Wasser, Soda-Lösung und abermals mit Wasser gewaschen und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Schon beim Trocknen scheidet sich Benzanilid aus. Die Lösung ergibt nach dem Abdestillieren des Chloroforms gegen 2.5 g Benzanilid vom Schmp. — nach dem Umkristallisieren aus Alkohol — 160—163° (unkorr.).

Es sei noch eine Acetylierung des β -Naphthols beschrieben, bei welcher die Essigsäure gleichzeitig als Lösungsmittel für die reagierenden Stoffe dient. Zu 12 g Pyridin in 20 g Eisessig gibt man unter guter Kühlung 3.4 g Sulfurylchlorid und darauf 3.3 g β -Naphthol. Nach ungefähr 30 Min. gießt man in Wasser. Das hierbei ausgeschiedene, erstarnte Öl wird abfiltriert, in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Soda-Lösung und dann mit Wasser ausgewaschen. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleiben 3.6 g β -Naphthol-acetat vom Schmp. 69° (unkorr.).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche für die Durchführung der Arbeit Mittel zur Verfügung stellte, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

216. Hans Heinrich Schlubach und Wolfgang Rauchenberger: Über die Methylierung der Hexose-diphosphorsäure.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 12. März 1927.)

Eine Notiz von W. T. J. Morgan: Methylderivate der Hexose-diphosphorsäure¹⁾ veranlaßt uns, schon jetzt das Ergebnis unserer, in der gleichen Richtung liegenden Versuche mitzuteilen.

Da Morgan bei der direkten Methylierung der freien Säure und ihrer Natrium- oder Bariumsalze mit Silberoxyd und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung zu unbefriedigenden Ergebnissen gelangte, methylierte er zunächst die freie, reduzierende Hydroxylgruppe der Hexose-diphosphorsäure nach der Methode von Emil Fischer und erhielt so ein Gemisch der beiden stereoisomeren Methyl-diphosphorsäure-hexoxide, das sich durch fraktionierte Krystallisation der Brucin-Salze und fraktionierte Fällung der Bariumsalze in seine Komponenten zerlegen ließ. Die weitere Methylierung dieser Verbindungen wurde in Aussicht gestellt.

Wir sind auf einem einfachen Wege direkt und mit guten Ausbeuten zu der permethylierten Hexose-diphosphorsäure gelangt, indem wir von dem von W. J. Young²⁾ beschriebenen Silbersalz ausgingen, dieses zunächst mit

¹⁾ Chem. u. Ind. 46, 129 [1927].

²⁾ Proceed. Roy. Soc. B. 81, 538 [1909].