

#### 424. K. Hess und F. Neumann: Zu den Angaben von K. Freudenberg und E. Braun über 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrid.

(Eingegangen am 12. Oktober 1935.)

In einer soeben erschienen Mitteilung<sup>1)</sup> weisen K. Freudenberg und E. Braun nochmals<sup>2)</sup> daraufhin, daß die von ihnen angegebene Synthese des 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrides aus 1-Chlor-2.3.6-trimethyl-glucose durch Einwirkung von Natrium von K. Hess und O. Littmann<sup>3)</sup> deshalb nicht reproduziert werden konnte, weil das Gelingen der Reaktion von der Beschaffenheit der Methyl-cellulose abhängig sei, aus der 1-Chlor-2.3.6-trimethyl-glucose hergestellt wird. Während Freudenberg und Braun wasser-unlösliche Methyl-cellulose für die Herstellung des Chlorides verwenden, seien Hess und Littmann nur von wasser-löslicher Methyl-cellulose ausgegangen. Demgegenüber muß richtiggestellt werden, daß Hess und Littmann<sup>4)</sup> für die Herstellung des Chlorides sowohl von wasser-löslicher als auch — was aus der Mitteilung von Hess und Littmann ohne weiteres ersichtlich ist — von wasser-unlöslicher Methyl-cellulose ausgegangen sind und bei Verwendung der wasser-unlöslichen zu demselben Ergebnis kamen wie bei Verwendung der wasser-löslichen, nämlich zur Bildung von 2-Desoxy-3.6-dimethyl-*d*-glucose-en-(1.2) statt zu dem gesuchten 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrid.

Um vollends von der Art der verwendeten Methyl-cellulose unabhängig zu sein, haben Hess und Littmann schließlich auch 1-Chlor-2.3.6-trimethyl-glucose aus reiner 2.3.6-Trimethyl-glucose benutzt, ohne daß sich an diesem Ergebnis der Einwirkung von Natrium etwas geändert hätte.

Freudenberg und Braun geben weiterhin in ihrer Notiz irrtümlicherweise an, wir hätten vermutet, daß das von ihnen als 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrid angesprochene Präparat mit Idose-anhydrid identisch sei. Diese Vermutung ist von uns nicht geäußert worden. Wir haben vielmehr angegeben, daß unser aus 1-Acetyl-2.3.6-trimethyl-4-tosyl-glucose dargestelltes 2.3.6-Trimethyl-idose-anhydrid „möglicherweise mit einer Substanz identisch ist, die K. Freudenberg und E. Braun bei der Einwirkung von Natrium auf 2.3.6-Trimethyl-4-chlor-glucose erhalten haben“, da die Drehwerte unseres Idose-anhydrides mit den Drehwerten dieses Reaktionsproduktes von Freudenberg und Braun annähernd identisch sind:

	2.3.6-Trimethyl- <i>l</i> -idose- anhydrid:	Präparat von Freudenberg und Braun:
$\alpha]_D$ ohne Lösungsmittel . . . . .	+111.3°	+106.8°
$\alpha]_D$ in Wasser . . . . .	+114.2°	+112.8°

Für 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrid aus 1-Chlor-2.3.6-trimethyl-glucose gaben Freudenberg und Braun früher als Drehwert der öligen Substanz ohne Lösungsmittel  $\alpha]_D = -10.1^\circ$  und als Drehwert in Wasser  $+16.5^\circ$  an. Eine Verwechslung des Präparates aus 2.3.6-Trimethyl-4-chlor-glucose mit dem aus 1-Chlor-2.3.6-trimethyl-glucose ist also nach den früheren Angaben von Freudenberg und Braun ausgeschlossen, und es ist nicht ersichtlich, wie Freudenberg und Braun jetzt zu der Angabe kommen, daß Hess und Neumann vermutet haben, ihr als 2.3.6-Trimethyl-glucose-anhydrid angesprochenes Präparat sei möglicherweise ein Derivat der Idose.

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. E. Braun, B. **68**, 1988 [1935].

<sup>2)</sup> K. Freudenberg u. E. Braun, B. **66**, 780 [1933].

<sup>3)</sup> K. Hess u. O. Littmann, B. **66**, 774 [1933].

<sup>4)</sup> K. Hess u. O. Littmann, A. **506**, 300 [1933].