

noch 4 Stdn. weiter gerührt, dann das Aceton verjagt, der wäßr. Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroform-Lösung nach Trocknen mit Calciumchlorid unter verm. Druck eingedampft. Dabei bleiben 8.5 g eines gelben Sirups zurück, der zur Vervollständigung der Methylierung in 76 ccm Methyljodid (20 Mol.) gelöst und bei etwa 50° nach und nach mit 31 g trockenem Silberoxyd (5 Mol.) versetzt wird. Es wird noch 2 Stdn. bei 50° unter Rückfluß erwärmt, anschließend abgesaugt und der Rückstand mit heißem Methanol gut ausgewaschen. Die Lösung wird unter verm. Druck zu einem Sirup eingedampft und das ganze Produkt nochmals mit Jodmethyl und Silberoxyd in der gleichen Weise behandelt. Nach Aufarbeitung wird ein Sirup erhalten, der beim Verreiben mit wenig Wasser alsbald krystallisiert. Ausbeute: 3.4 g (35% d. Th.). Nach 2-maligem Umlösen aus Aceton-Wasser-Gemisch (2:1) ist der Schmp. 57—59° (korr.). Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, in Wasser fast unlöslich. Fehlingsche Lösung wird nur nach Hydrolyse mit Säure reduziert.

$$[\alpha]_D^{20} = -5.97^{\circ} \times 2.2260 / 0.0556 \times 1 \times 1.472 = -163^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

3.896 mg Sbst.: 8.974 mg CO₂, 2.629 mg H₂O.

C₁₇H₃₄O₆ (326.21). Ber. C 62.54, H 8.04. Gef. C 62.82, H 7.55.

1.3.4.5-Tetramethyl-fructose (III).

1.8 g Tetramethyl-*o*-kresol- β -*d*-fructosid werden mit 60 ccm 3-proz. Salzsäure 50 Min. bei 90° behandelt. Nach Neutralisieren mit BaCO₃ wird die filtrierte Lösung im Vakuum zur völligen Trockne eingedampft und der Rückstand mit absol. Äther extrahiert. Beim langsamen Verdunsten des Äthers scheidet sich die β -Tetramethyl-fructose in viereckigen Platten ab; Ausbeute: 1.1 g (85% d. Th.). Sie wird aus Äther-Petroläther umkrystallisiert; Schmp. 98—99° (korr.).

$$[\alpha]_D^{20} = -1.2^{\circ} \times 2.1130 / 0.0203 \times 1 \times 1.002 = -124.7^{\circ} \text{ (Anfangswert)} \rightarrow -121.5^{\circ} \text{ (2 Stdn., Endwert) (Wasser).}$$

3.459 mg Sbst.: 6.501 mg CO₂, 2.507 mg H₂O.

C₁₆H₃₀O₆ (326.16). Ber. C 50.81, H 8.54. Gef. C 51.26, H 8.11.

241. Karl Burschkies: Nachtrag zu meiner Arbeit: Über einige organische Verbindungen des Germaniums (IV. Mittel.).

[Aus d. Chemotherapeut. Forschungsinstitut Georg-Speyer-Haus in Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. Mai 1936.)

In meiner kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ sind eine Reihe organischer Germanium-Schwefel-Verbindungen behandelt worden. Unerwähnt ist dabei geblieben, daß von R. Schwarz²⁾ und Mitarbeitern eine Anzahl Sulfosalze, ferner das Germaniumsulfat und das Germaniumthiophenolat dargestellt und beschrieben worden sind. Im Interesse der Vollständigkeit der Literatur sei dies hier nachgetragen.

¹⁾ B. 69, 1143 [1936].

²⁾ B. 68, 778 [1930]; 64, 365 [1931]; 65, 1744 [1932].