

Die ursprüngliche TOWNSENDSCHE Theorie kann bei unverändertem Gasinhalt eine fallende Charakteristik und die Durchschlagsgesetze nicht begründen. Fallende Charakteristik und Durchschlagsgesetze sind somit durch die entstehende Gasänderung bedingt. Bei einer Erweiterung der TOWNSENDSCHE Theorie muß man daher die Eigenschaften der Lawinenprodukte selbst (positive Ionen, Raumladung, angeregte und dissoziierte Teile) zum Ausdruck bringen. Eine Änderung des Stoßionisierungsgesetzes der Elektronen<sup>2)</sup> erweist sich dabei nicht als notwendig. Näheres demnächst Z. Physik.

Aachen, den 17. Oktober 1939. W. ROGOWSKI.

<sup>1)</sup> W. ROGOWSKI u. W. Fucks, Arch. Elektrotechn. 29, 326 (1935) — W. ROGOWSKI u. A. WALLRAFF, Z. Physik 102, 183 (1936).

<sup>2)</sup> R. SCHADE, Naturwiss. 25, 568 (1937) — Z. Physik 108, 353 (1938).

Über die Konstitution des Condurits und über einige Cyclohexantetrole.

In unserer letzten Mitteilung<sup>1)</sup> konnten wir die Überführung von Chinasäure in Shikimisäure beschreiben. Für die Shikimisäure hatten wir schon früher<sup>2)</sup> durch ihren Abbau zur Glucodesonsäure die konfigurative Beziehung

zu den Kohlehydraten festgelegt. Dieses Ergebnis konnte daraufhin ohne weiteres auf die Chinasäure übertragen werden.

Den erwähnten Säuren stehen die Naturstoffe Condurit und Betit nahe. Der Condurit ist von KÜBLER<sup>3)</sup> bearbeitet und als ein Tetraoxy-cyclohexen erkannt worden. Der Betit wurde von E. v. LIPPMANN<sup>4)</sup> aufgefunden und als ein schwach rechtsdrehendes Cyclohexan-tetrol vom Schmp. 224° bezeichnet.

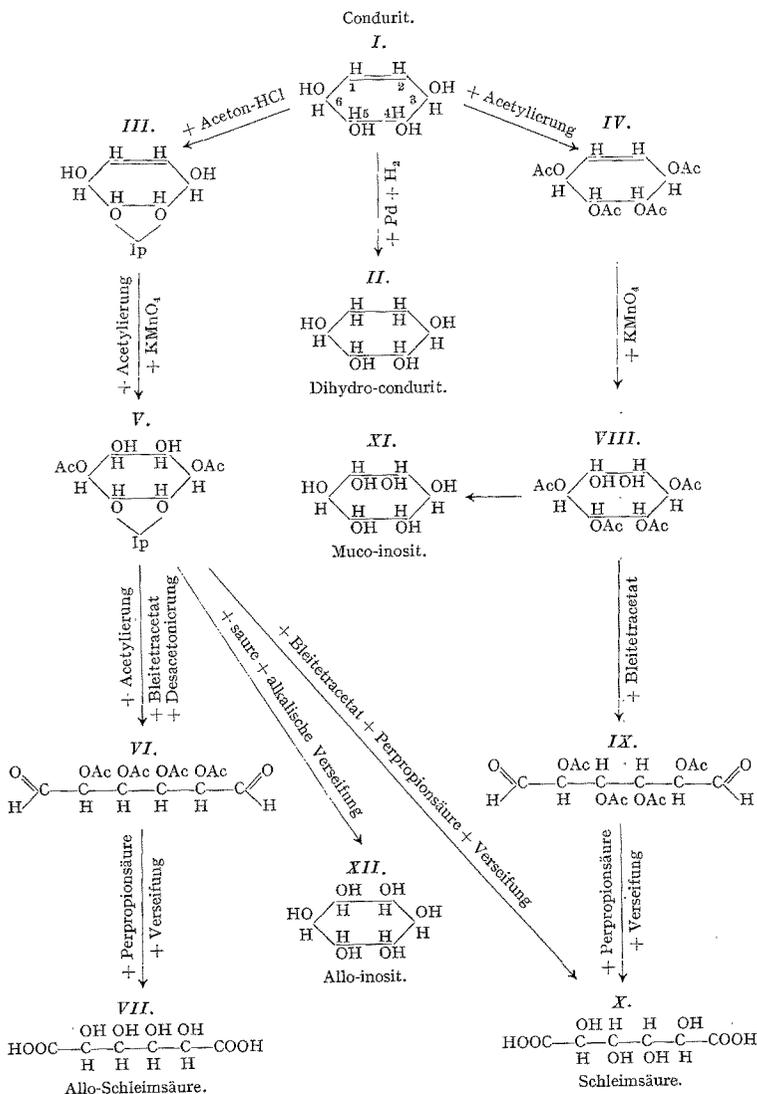
Auf den Condurit konnten wir die Methoden, die die Konfigurationsbestimmung der Shikimisäure ermöglichen, mit Erfolg anwenden, da der Condurit sich in guter Ausbeute acetonieren ließ. Wir erhielten bemerkenswerterweise einen Mon-aceton-körper (III) vom Schmp. 100—101°, der sich als indifferent gegen Bleitetracetat erwies. Er muß also die schützende Acetongruppe an dem mittelständigen Hydroxylpaar (4,5) tragen, und dieses ist als cis-ständig anzunehmen. Zu vermuten war, daß die Hydroxyle 3 und 6 trans-ständig sein würden, was die spätere Untersuchung vollauf bestätigt hat. Diese wurde im Sinne der nachstehenden Formelbilder durchgeführt.

Das Diacetat des Aceton-condurits vom Schmp. 79° ließ sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutral gehaltener Lösung in V überführen. Diese zwei freie Hydroxyle tragende Substanz wurde mit Bleitetracetat in Benzol aufgespalten und lieferte nach weiterer Oxydation mit Perpropionsäure und folgender Verseifung Schleimsäure (X). Identifiziert als Tetracetat vom Zers.P. 246° und als Tetracetyl-schleimsäure-dimethylester vom Schmp. und Mischschmp. 193°.

Führt man den gleichen Gang mit dem Tetracetat des Condurits (IV) Kp<sub>0,6</sub> = 165° durch, so kann man als Zwischenprodukt den Tetracetylschleimsäure-dialdehyd (IX) vom Zers.P. 184°<sup>5)</sup> fassen, der nach Oxydation mit Perpropionsäure direkt Tetracetylschleimsäure vom Zers.P. 246° gibt.

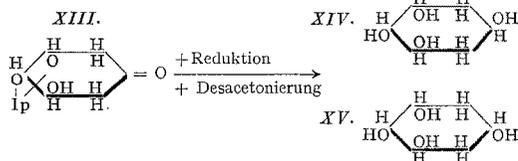
Wenn man aber V acetyliert, durch milde Verseifung den Acetonrest entfernt und nunmehr mit Bleitetracetat spaltet, d. h. den ursprünglichen Conduritring zwischen 4 und 5 öffnet, so erhält man in Form seines Tetracetats (VI) vom Zers.P. 164° den Alloschleimsäure-dialdehyd, der durch Perpropionsäure leicht in Tetracetyl-alloschleimsäure vom Zers.P. 228° übergeführt wird. Identifikation über die Verseifung zur freien Säure (VII) vom Zers.P. 197°, Darstellung des Äthylesters vom Schmp. 155° und des Bisphenylhydrazids vom Zers.P. 227°<sup>6)</sup>.

Dem der Verbindung V zugrunde liegenden <sup>6, 1, 2, 3</sup>/<sub>4, 5</sub> Inosit vom Zers.P. 270—275° kommt demnach die Formel XII zu, und wir geben ihm wegen seines Zusammenhangs mit der Alloschleimsäure den Namen Allo-inosit. Einen anderen Inosit vom Zers.P. 285 bis 290° erhalten wir aus VIII, dem Oxydationsprodukt des Tetracetyl-condurits. Wir müssen ihm die Formel <sup>3, 6</sup>/<sub>1, 2, 4, 5</sub> (XI) zuschreiben und schlagen für ihn die Bezeichnung Muco-inosit vor, weil von ihm zwei Aufspaltungsmöglichkeiten zur Schleimsäure (acidum mucicum) führen. Diese letzten Resultate stehen nicht im Einklang mit den Vermutungen von GROTEPASS<sup>7)</sup>, der auf Grund einer Aufspaltung mit alkaalischem Kaliumpermanganat zu Schleimsäure dem Scyllit vom Zers.P. 345° eine dieser beiden Formeln zuschreibt. Ob der höherschmelzende (Muco-inosit) unserer beiden Inosite mit dem „Epiinosit“<sup>8)</sup>



von TH. POSTERNAC identisch ist, muß eine spätere Untersuchung ergeben.

An weiteren Derivaten des Condurits haben wir noch zu erwähnen den durch katalytische Reduktion erhaltenen Dihydro-condurit (II) vom Schmp. 204° und seine am leichtesten durch Hydrierung des Acetoncondurits darstellbare Acetonverbindung vom Schmp. 80°. Die direkte Acetonierung des Dihydro-condurits läßt sich nur schlecht bewerkstelligen.



Zwei andere Cyclohexantetrole (XIV und XV) sind uns zugänglich durch Reduktion des 4, 5-Isopropyliden-3, 4, 5-trioxy-cyclohexanons (XIII) aus Chinasäure<sup>9)</sup> mit Ni und Wasserstoff unter Druck oder mit Aluminium-iso-propylat. Wir erhielten auf dem ersten Wege nach Verseifung der Acetongruppe ein Tetrol vom Schmp. 208° und  $[\alpha]_D^{20} = -8,3^\circ$  (in H<sub>2</sub>O) und nach dem PONNDOORSCHEN<sup>10)</sup> Verfahren und nachfolgender Des-acetonierung das Isomere vom Schmp. 151° und  $[\alpha]_D^{20} = -61,0^\circ$  (in H<sub>2</sub>O). Die drei benachbarten Hydroxyle haben in beiden Tetrolen natürlich die gleiche Konfiguration wie die entsprechenden Hydroxyle der China-

säure und verbrauchen bei der Titration zwei Mol Perjodsäure. Auch hier ist die Reacetonierung der Tetrole nur schwer durchzuführen. Keines der beiden Isomeren, deren Konfiguration am C<sub>1</sub> noch offen steht, ist identisch mit dem Betit<sup>11)</sup>.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche erscheint demnächst an anderer Stelle.

Berlin, Chemisches Institut der Universität; Toronto/Canada, Banting Institute, University, den 18. Oktober 1939.

GERDA DANGSCHAT. HERMANN O. L. FISCHER.

- 1) Naturwiss. 26, H. 34, 562 (1938).
- 2) Helvet. chim. Acta 20, 705 (1937).
- 3) Arch. Pharmaz. 246, 620 (1908).
- 4) Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 1159 (1901).
- 5) Diss. W. UENZELMANN, Göttingen 1930, zit. von F. MICHEEL, Liebigs Ann. 496, 77 (1932).
- 6) Vgl. TH. POSTERNAC, Helvet. chim. Acta 12, 1179 (1929).
- 7) Diss. Göttingen 1931, zit. von F. MICHEEL, Chemie der Zucker und Polysaccharide, S. 327. Leipzig 1939.
- 8) Helvet. chim. Acta 19, 1333 (1936).
- 9) H. O. L. FISCHER u. G. DANGSCHAT, Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 1009 (1932).
- 10) Z. angew. Chem. 39, 138 (1926); vgl. genaue Vorschrift von LUND, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1520 (1937).
- 11) I. c. Vgl. dazu auch die Darstellung des Mannocyclits von MICHEEL, Liebigs Ann. 496, 77 (1932).

## Besprechungen.

TYNDALL, A. M., *The mobility of positive ions in gases*. Cambridge: University Press 1938. IX, 93 S. und 35 Abbild. 14 cm x 22 cm. Preis brosch. 6/— net.

In England erscheint eine neue Serie kleiner Monographien unter dem Titel „Cambridge Physical Tracts“. Als Herausgeber zeichnen M. L. E. OLIPHANT, Birmingham, und J. A. RATCLIFFE, Cambridge. Sie sollen solche Gebiete behandeln, welche zur Zeit der wissenschaftlichen Bearbeitung unterliegen, sie sollen von denen geschrieben werden, welche an den Problemen arbeiten, und ausgesprochen die persönliche wissenschaftliche Ansicht der Verfasser bringen, ohne Streben nach Vollständigkeit hinsichtlich aller Arbeiten und aller Autoren. Berichte über Arbeitsgebiete, welche sehr im Flusse sind, sollen von Zeit zu Zeit neu herausgegeben werden.

Es liegen zwei solcher Hefte vor (siehe auch die folgende Besprechung). A. M. TYNDALL, Bristol, bringt eine Zusammenfassung der Arbeiten seines Institutes über die Beweglichkeit positiver Ionen in Gasen. Eingehend werden die in Bristol entwickelten experimentellen Verfahren behandelt; an allen möglichen Stellen finden sich Hinweise auf Schwierigkeiten bei den Experimenten, auf „Dinge, welche man beachten muß“, so wie sie nur jemand geben kann, der selbst eine solche reiche eigene Erfahrung hat wie der Verfasser. Die Zusammenstellung behandelt überwiegend das Problem der Bewegung von Ionen durch die verschiedenen Gase, bei verschiedenen Drucken und Temperaturen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, die Frage nach der Bildung, Struktur und Zerstörung der „clusters“ und schließlich die große Bedeutung dieser Untersuchungen für die Ionen der Atmosphäre. Es ist sehr anschaulich und übersichtlich geschrieben, so daß man sich in der Tat schnell ein Bild über den heutigen Stand dieses ersten Problems der elektrischen Leitung in Gasen machen kann.

WALTHER GERLACH, München.

SHOENBERG, D., *Super conductivity*. Cambridge: University Press 1938. X, III S. und 23 Abbild. 14 cm x 22 cm. Preis brosch. 6/— net.

Der Verfasser, der selbst über Metalle bei tiefer Temperatur arbeitet, legt weniger Wert auf eine Darstellung sämtlicher experimenteller Ergebnisse als viel-

mehr auf die für eine zu erwartende Klärung der Supraleitfähigkeit wichtigsten Erscheinungen. Die Grundlage hierfür bildet „das nachgerade klassische Experiment von MEISSNER und OCHSENFELD“, welches zu einer völligen Änderung der grundsätzlichen Einstellung zu dem Problem der Supraleitfähigkeit zwang und zeigte, daß die magnetischen Effekte wichtiger sind als die rein elektrischen. Die hierdurch angebahnte neue theoretische Entwicklung wird an der Besprechung zahlreicher neuuntersuchter Erscheinungen dargelegt. So ist eine besonders eingehende Behandlung des Problems zustande gekommen, welche eine ausgezeichnete Ergänzung zu dem Buch von STEINER und GRASSMANN bildet, und die jeder lesen muß, der auf diesem Gebiete arbeitet. Die allgemeinen Betrachtungen, besonders das Kapitel „Superconducting alloys“, sind auch von allgemeinem metallphysikalischen Interesse; es enthält Überlegungen, die für das Legierungsproblem allgemeiner durchgedacht werden müssen.

WALTHER GERLACH, München.

*Handbuch der Pflanzenzüchtung*. In Verbindung mit zahlreichen Mitarbeitern herausgegeben von TH. ROEMER und W. RUDOLF. 1. Band, 1. Lieferung. Berlin: Paul Parey 1938. 80 S. und 27 Abbild. 18 cm x 26 cm. Subskr.-Preis brosch. RM 6,50.

Die erste Lieferung des neuen Handbuchs, das die Züchtung aller für unser Klima in Betracht kommenden Pflanzen der landwirtschaftlichen oder gärtnerischen Großkultur in 5 Bänden bringen wird, enthält außer der Einleitung der Herausgeber die Beiträge von F. v. WETTSTEIN und TH. SCHMUCKER. Der erste behandelt „Die natürliche Formenmannigfaltigkeit“ als die erste Voraussetzung jeder züchterischen Arbeit, der zweite „Die Biologie der Vermehrung“. Davon liegt der Beitrag v. WETTSTEINS abgeschlossen vor, während die Biologie der Vermehrung erst in der zweiten Lieferung ihren Abschluß finden wird. v. WETTSTEIN bringt im ersten Abschnitt nach einer Klarstellung der Begriffe des Idiotypus und des Phänotypus eine Analyse der Variabilität mit einer leicht verständlichen Darstellung der Grundlagen der Variabilitätsrechnung, die für den Züchter von so großer Wich-