

Nach einer Besprechung der Bestimmung von Tautomeriegleichgewichten wies W. Brügel, Ludwigshafen, auf die ständig wachsende Bedeutung der Konformationsanalyse mit Hilfe der Kernresonanz hin. Die Deutung der Phänomene wurde an Cyclohexan-Derivaten und an Zuckern erläutert. Am Dimethylformamid und einigen Nitroso-Verbindungen wurde die behinderte Rotation um Bindungen gezeigt, die teilweise Doppelbindungscharakter haben. Ferner wurden die Theorie und die experimentellen Ergebnisse der behinderten Rotation um Einfachbindungen besprochen. Der Vortragende behandelte anschließend die Winkelabhängigkeit der Kupplungskonstanten und wies darauf hin, daß die Karplusen Berechnungen für vizinale, nicht aber für geminale Wasserstoffe mit den experimentellen Befunden in Einklang stehen. H. Spiesecke, Ispra, berichtete über  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Spektroskopie und erörterte die Schwierigkeiten, die bei der

$^{13}\text{C}$ -Messung durch die langen Relaxationszeiten hervorgerufen werden. Der Zusammenhang der chemischen Verschiebung mit der Elektronegativität des Nachbaratoms, Anisotropieeffekte und Lösungsmittelleinflüsse wurden an Beispielen erörtert. Die Untersuchung induktiver Effekte wurde an den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren substituierter Benzole gezeigt. Die experimentellen Befunde stimmen, besonders für metasubstituierte Verbindungen, nicht immer mit den Hammettschen  $\sigma$ -Konstanten überein. Abschließend erörterte der Vortragende Möglichkeiten zur Verbesserung der Kernresonanzspektrometer und sprach die Anwendung höherer Feldstärken, veränderter Polschuhformen, Verfahren zur Verbesserung der Langzeitkonstanz der Magnete, den Overhauser-Effekt und das CAT-Verfahren (*computer of averaged transitions*).

[VB 702]

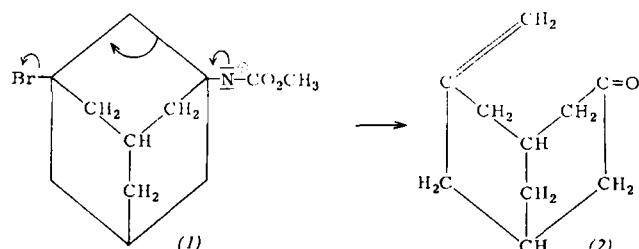
## RUNDSCHAU

**Radioaktive Wolken in großer Höhe** untersuchten E. Keppler und G. Pfotzer. Bei Ballonaufstiegen in der zweiten Oktoberhälfte 1962 wurden über dem West-Harz mit Zählrohrgeräten zwischen 16 und 25 km Höhe Werte gemessen, die zum Teil um ein Mehrfaches über den normalen, von der kosmischen Strahlung herrührenden Werten lagen. Daraus wird auf eine zusätzliche Strahlung geschlossen, die in einer oder mehreren, nach der Höhe ziemlich scharf begrenzten Atmosphärenschichten auftritt. Die Ergebnisse werden als Einwirkung radioaktiver Wolken gedeutet, die von den Atombomben-Explosionen bei Nowaja Semlja herrührten. Der höchste Wert wurde am 22. Oktober 1962 gemessen. Die Aktivität in der Wolke wurde auf  $10^{-6}$  Curie/m<sup>3</sup> geschätzt und würde damit noch größer sein als die höchsten der von den Amerikanern in den Jahren 1957 bis 1960 bei ihren umfassenden Untersuchungen in großen Höhen gefundenen Aktivitäten. / Naturwissenschaften 50, 220 (1963) / - Sn. [Rd 588]

**Das XeF-Radikal** konnte, eingefroren in eine XeF<sub>4</sub>-Matrix, von W. E. Falkner und J. R. Morton beobachtet werden. Ein XeF<sub>4</sub>-Einkristall wurde bei 77°K mit  $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Strahlung bis zu einer Dosis von 5 Megarad bestrahlt. Der Kristall war nach dieser Behandlung blau und zeigte ein paramagnetisches Elektronenspektrenpektrum, das dem Radikal XeF zugeordnet werden konnte. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 95 / - Ko. [Rd 570]

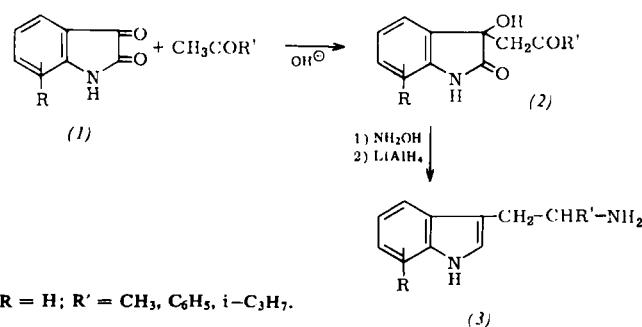
**Zwei neue Modifikationen des Siliciums** fanden R. H. Wentorf jr. und J. S. Kasper. Setzt man Silicium-Kristalle einem Druck von etwa 160 kbar aus, so sinkt der elektrische Widerstand auf das  $10^{-5}$ - bis  $10^{-6}$ -fache des ursprünglichen Werts und wird mit dem Widerstand von Aluminium vergleichbar. Beim Entspannen steigt der Widerstand langsam wieder um einen Faktor 10 bis 100. Das so behandelte Silicium besteht aus winzigen Kristallen, die zu polykristallinen Stücken vereinigt sind. Ihre Dichte beträgt etwa 2,55 g/cm<sup>3</sup>. Debye-Scherrer-Aufnahmen ergaben das Vorliegen einer kubisch-raumzentrierten Phase, Raumgruppe wahrscheinlich Ia3-T<sub>h</sub>7,  $a = 6,64 \text{ \AA}$ , 16 Atome pro Elementarzelle, röntg. Dichte 2,55 g/cm<sup>3</sup>. Jedes Si-Atom ist von vier nächsten Nachbarn umgeben, die ein verzerrtes Tetraeder bilden. Die Si-Si-Abstände sind mit 2,37 und 2,38 Å praktisch genau so groß wie in gewöhnlichem Silicium mit Diamant-Struktur. Erhitzt man das dichte Silicium einige Zeit auf 200 bis 600°C, so geht es zum Teil in eine hexagonale Struktur vom Wurtzit-Typ über ( $a = 3,80 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,28 \text{ \AA}$ ). Stücke, die größere Mengen wurtzit-artiges Silicium enthalten, zeigen die gleiche Dichte (2,33 g/cm<sup>3</sup>) wie gewöhnliches Silicium sowie einen hohen elektrischen Widerstand. / Science (Washington) 139, 338 (1963) / - Ko. [Rd 550]

**Über eine Fragmentierung in der Adamantan-Reihe** berichten H. Stetter und P. Tacke. N-[3-Brom-adamantyl-(1)]-methylurethan (1) wurde durch Hofmann-Abbau aus 3-Brom-adamantan-carbonsäure-(1)-amid hergestellt. Bei der Alkalibehandlung von (1) entstand sehr glatt 3-Methylen-bicyclo[1.3.3]nonan-7-on (2). Durch Ozonolyse von (2) wurde Bicyclo[1.3.3]nonandi-3,7-on zugänglich, das bei der Aldolkondensation mit Nitromethan 1,3-Dihydroxy-2-nitro-adamantan ergab. Durch Lithiummalanat-Reduktion des Diketons wurde Bicyclo[1.3.3]nonandi-3,7-ol erhalten, aus dem



durch intramolekulare Wasserabspaltung das bisher noch unbekannte 2-Oxa-adamantan zugänglich ist. / Chem. Ber. 96, 694 (1963) / - T. [Rd 561]

**$\alpha$ -Substituierte Tryptamine** synthetisierten C. S. Franklin und A. C. White aus substituierten Isatinen (1), die mit Ketonen zu Dioxindolen (2) kondensiert wurden. Die Reduktion der Oxime mit Lithiummalanat ergab die Tryptamine (3) in einer durchschnittlichen Ausbeute von 45 %. Die Reduktion von



Oximen mit Natriumboranat wird erstmalig beschrieben. Im Gegensatz zu Lithiummalanat greift der Natriumboranat-Aluminiumtrichlorid-Komplex die Trifluormethylgruppe nicht an. / J. chem. Soc. (London) 1963, 1335 / - Re. [Rd 548]