

funden [36], ansonsten findet man eine scharfe Unterscheidung zwischen permeablen und impermeablen Anionen ohne jeden Übergang [28–31]; man muß daher postulieren, daß die Poren oder Kanäle durch die Membran einen sehr gleichmäßigen Durchmesser haben. Man kann sich schwer vorstellen, daß so fein geformte Kanäle für ein Tausendstel einer Sekunde durch die ganze Membran hindurch aufgebaut werden können. Eine attraktivere Hypothese ist, daß die Poren fest in die Membranstruktur eingebaut, aber wie Abb. 12A zeigt, verschlossen sind und daß die hemmende Überträgersubstanz eine vorübergehende Öffnung des Verschlusses (Abb. 12B) bewirkt. Ähnlich könnte die erregende Synapse gebaut sein, aber die Kationenpermeabilitäten lassen auf etwa den doppelten Porendurchmesser wie in Abb. 12 schließen [18]. Auch die von [37] vorgeschlagenen fixierten Ladungen in den Wänden der Poren würden die Durchlässigkeit für Ionen beeinflussen. Fixierte negative Ladungen würden – wie Abb. 12G und H zeigen – negativ geladene Teilchen abstoßen und dadurch die Poren für Anionen impermeabel machen. Um-

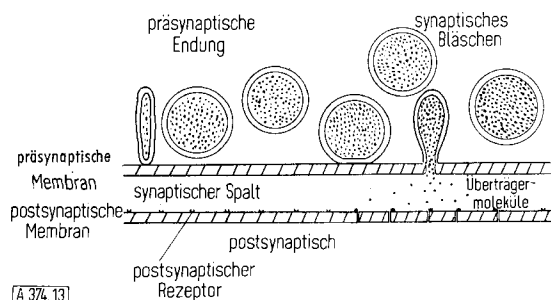


Abb. 13. Schematische Darstellung eines Teils eines synaptischen Spaltes. Synaptische Bläschen liegen in der Nähe der präsynaptischen Endung, ein Bläschen entleert gerade seine Überträgersubstanz in den synaptischen Spalt. Einige Überträgermoleküle haben sich mit ihren postsynaptischen Rezeptoren verbunden, wodurch sich Poren in der postsynaptischen Membran geöffnet haben.

[36] G. A. Kerkut u. R. C. Thomas, *Comparat. Biochem. Physiol.* 11, 161 (1964).

gekehrt würden fixierte positive Ladungen (Abb. 12E, F) eine Kationen-Impermeabilität bewirken. Diese selektive Wirkung geladener Poren bietet die einfachste Erklärung dafür, daß einige hemmende Wirkungen fast ausschließlich auf einer Erhöhung der Kationenpermeabilität beruhen, z.B. die Vagushemmung am Herzen [38], während andere auf einer Erhöhung der Permeabilität des Chlorid-Ions beruhen, wie die am Krebsmuskel [37] und an den Nervenzellen des Schneckenhirns [36].

Zusammenfassend zeigt Abb. 13 schematisch unsere gegenwärtigen Vorstellungen von den Vorgängen, die bei der Ankunft eines Impulses in einer präsynaptischen Nervenendung ablaufen. Diese Vorgänge sollte man im Elektronenmikroskop sehen können, sobald es ein entsprechend großes Auflösungsvermögen erreicht. Einige synaptische Bläschen liegen dicht an der Membran, und eines oder mehrere werden durch den Impuls veranlaßt, die in ihnen enthaltene Überträgersubstanz in den synaptischen Spalt auszuleeren. In wenigen Mikrosekunden wird die Überträgersubstanz einige 100 Å in und durch den synaptischen Spalt diffundiert sein. Ein Teil der Überträgersubstanz verbindet sich vorübergehend mit spezifischen Rezeptoren an der postsynaptischen Membran, wodurch sich feine Kanäle in dieser Membran öffnen, d.h. die postsynaptische Membran nimmt entlang dem synaptischen Spalt für kurze Zeit eine siebartige Struktur an. Die Ionen, Cl^- und K^+ , bewegen sich vieltausendmal schneller als normal durch die Membran, und dieser intensive Ionenfluß gibt den Strom, der das IPSP erzeugt, der depolarisierenden Wirkung der erregenden Synapsen entgegenwirkt und dadurch hemmt.

Eingegangen am 10. Dezember 1963 [A 374]

Übersetzt von Dr. Robert F. Schmidt, Heidelberg

[37] J. Boistel u. P. Fatt, *J. Physiol.* 144, 176 (1958).

[38] W. Trautwein u. J. Dudel, *Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere* 266, 324 (1958).

ZUSCHRIFTEN

Die photochemische Zersetzung von Azidoameisensäure-alkylestern in aliphatischen Alkoholen

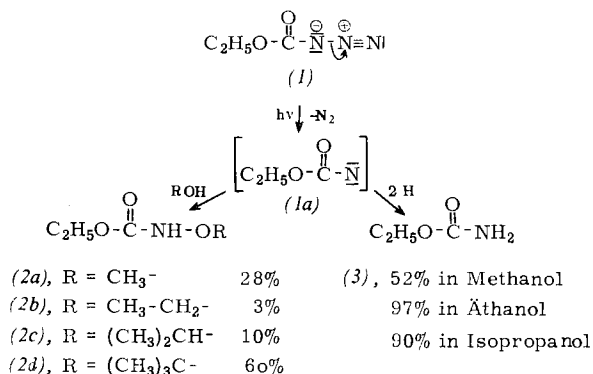
Von Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. Gesche H. Bockhorn

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

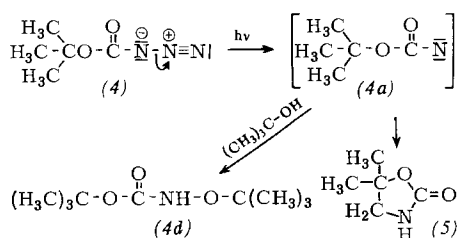
Herrn Professor C. Schöpf zum 65. Geburtstag gewidmet

Azidoameisensäure-äthylester (1) spaltet bei der photochemischen Zersetzung [1] in *t*-Butanol Stickstoff ab und reagiert mit dem tertiären Alkohol zu *N*-*t*-Butyloxy-carbaminsäure-äthylester (2d), $K_p = 97-98^\circ\text{C}/13$ Torr, 60 % Ausbeute, der auch aus *O*-*t*-Butylhydroxylamin und Chlorameisensäure-äthylester in Gegenwart von Triäthylamin erhalten werden konnte. Bei der Photolyse in Methanol, Äthanol oder Isopropanol wird (1) unter Stickstoffabspaltung vorwiegend zu Carbaminsäure-äthylester (3) reduziert, während die *N*-Alkoxycarbaminsäure-äthylester (2a)–(2c) nach dem Gaschromatogramm in geringerer Menge entstehen.

Die photochemische Zersetzung von (1) verläuft vermutlich über das reaktionsfähige Äthoxycarbonylaziden (1a) [2]. In Methanol, Äthanol und Isopropanol dehydriert (1a) das Lösungsmittel offenbar zur Carbonylverbindung und geht unter Wasserstoffaufnahme in (3) über [3].



Bei der Photolyse des *t*-Butylesters (4) in *t*-Butanol reagiert das intermediär entstehende *t*-Butyloxycarbonylazen (4a) nicht nur mit dem tertiären Alkohol zum *N*-*t*-Butyloxycarbonylamin-*t*-butylester (4d), Fp = 70–71 °C, 29 % Ausbeute,



sondern bevorzugt intramolekular zum 5,5-Dimethyl-2-oxazolidon (5), Fp = 80–82 °C, 60 % Ausbeute [4], wobei sich der Azenrest offenbar in eine CH-Bindung der *t*-Butylgruppe einschleibt.

Eingegangen am 3. Juli 1964 [Z 770]

[1] Alkoholische Lösungen von (1) wurden mit einer UV-Hochdrucklampe (Typ S 81, Hanauer Quarzlampengesellschaft) bei Rückflußtemperatur bestrahlt; ähnliche Ergebnisse wurden bei der Bestrahlung mit einer UV-Niederdrucklampe (Typ NK 6/20, Hanauer Quarzlampengesellschaft) bei Raumtemperatur erhalten.

[2] K. Hafner u. C. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 96 (1963); W. Lwowski u. T. W. Mattingly, Tetrahedron Letters 1962, 277; G. Jäger, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1962.

[3] Vgl. die photochemisch induzierte Reduktion von Benzophenon zu Benzhydrol durch Isopropanol: A. Schönberg, Präparative Organische Photochemie. Springer, Heidelberg 1958, S. 115.

[4] Bei der Photolyse von (4) in Acetonitril erhält man (5) in Ausbeuten bis zu 80 %.

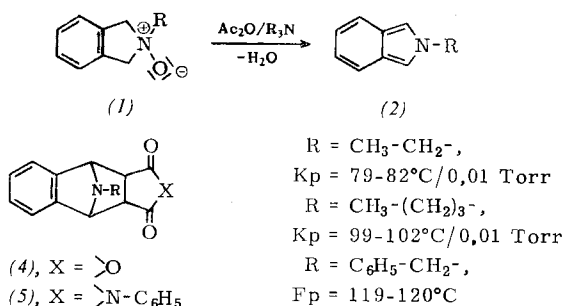
N-Alkylisindole aus N-Alkylisindolin-N-oxyden

Von Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. J. Seubert

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Herrn Prof. C. Schöpf zum 65. Geburtstag gewidmet

N-Alkylisindolin-N-oxyde (1), die man aus N-Alkylisindolin mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung in guten Ausbeuten erhält [1], werden durch Essigsäureanhydrid/Triäthylamin bereits bei 0 °C in N-Alkylisindole (2) übergeführt, die wir durch Destillation oder Kristallisation in Ausbeuten



bis zu 75 % gewinnen konnten. Sie bilden mit Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid [2] oder *N*-Phenylmaleinsäureimid die Addukte (4) bzw. (5).

Die Bildung der N-Alkylisindole (2), die auf diesem Weg leicht aus (1) zugänglich sind, verläuft analog der Darstellung

von N-Alkylpyrrolen aus N-Alkyl- Δ^3 -pyrrolin-N-oxyden [3]. Führt man die Zersetzung von (1) nicht in Essigsäureanhydrid/Triäthylamin bei 0 °C durch, sondern bei 120 °C in der Schmelze, so erhält man ein Gemisch von N-Alkylisindol und N-Alkylisindolin, das sich nicht trennen läßt [1].

Eingegangen am 10. Juli 1964 [Z 779]

[1] J. Thiesing, W. Schäfer u. D. Melchior, Liebigs Ann. Chem. 671, 119 (1964).

[2] Vgl. G. Wittig et al., Liebigs Ann. Chem. 572, 1 (1951); 589, 55 (1954).

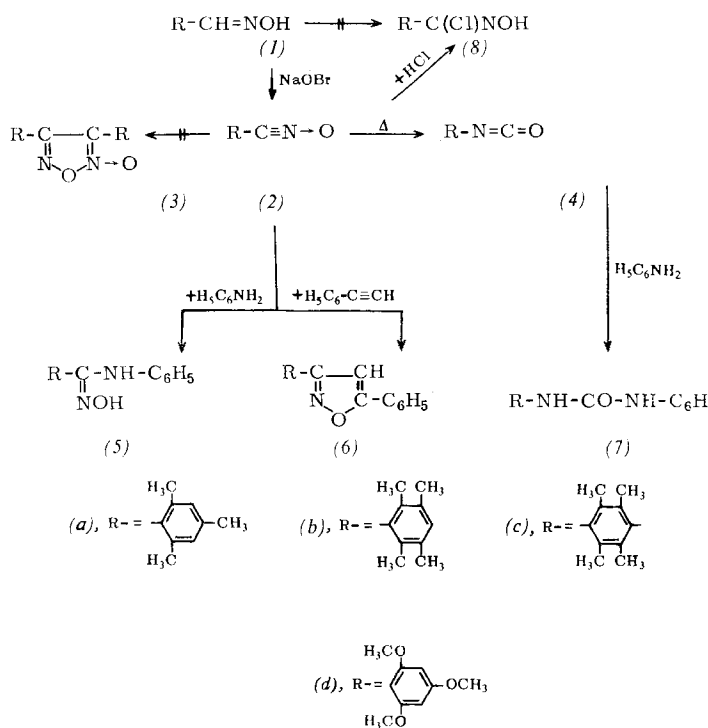
[3] R. Kreher u. H. Pawelczyk, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, (1964), im Druck.

Stabile aromatische Nitriloxyside [1]

Von Prof. Dr. Ch. Grundmann und Judith M. Dean

Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania (USA)

Alle bisher bekannten aromatischen Nitriloxyside (2) sind unbeständig; sie dimerisieren in Stunden oder höchstens Tagen zu Furoxanen (3) [2]. Studien an Stuart-Briegleb-Modellen ließen es jedoch möglich erscheinen, in aromatischen Nitriloxysiden die *o,o'*-Stellungen mit sperrigen Substituenten zu besetzen, so daß die Dimerisierung sterisch verhindert wird,



während die Additionsfähigkeit der Nitriloxysidgruppe erhalten bleibt. Die Darstellung der Nitriloxyside (2a–2d) hat diese Vorstellungen bestätigt. (2c) ist das erste rein dargestellte difunktionelle Nitriloxysid [3]. (2a–2d) sind gut kristallisierte Verbindungen, die bei Raumtemperatur in festem Zustand und in Lösung unbegrenzt haltbar sind. Ihre Dimerisierung zu Furoxanen konnte bisher nicht erzwungen werden. (2a) und (2b) lagern sich oberhalb 120 °C langsam in die Isocyanate (4) um, die durch Umsatz mit Anilin als substituierte Harnstoffe (7) charakterisiert wurden. Mit Anilin oder Phenylacetylen reagieren (2a–2d) sehr leicht zu den Hydroxamsäureaniliden (5) bzw. den 5-Phenylisoxazolen (6). Chlorwasserstoff wird unter Bildung der Hydroxamsäurechloride (8) angelagert. Zur Synthese der Nitriloxyside (2a–2d) erwies sich das übliche Verfahren (Chlorierung der Oxime (1) zu