

[4] A. Mondon u. M. Ehrhardt, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2557; J. E. Gerday, F. McCapra, T. Money, G. M. Sharma u. A. I. Scott, *Chem. Commun.* 1966, 142.

[5] M. A. Schwartz, R. A. Holton u. S. W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2800 (1969).

[6] Die bisher höchste Ausbeute für einen oxidativen Morphinan-Ringschluß in Anlehnung an die Biosynthese mit Reticulin (4) als Ausgangsverbindung betrug 4% [7].

[7] B. Franck, G. Dunkelmann u. H. J. Lubs, *Angew. Chem.* 79, 1066 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 1075 (1967).

[8] Die Umlagerung entspricht der von Thebain und Codeinon mit verdünnter HCl oder Phenylmagnesiumbromid über eine zu (10) analoge Zwischenstufe; vgl. [9].

[9] G. Stork in *Manske-Holmes: The Alkaloids, Chemistry and Physiology*. Academic Press, New York 1952, Bd. II, S. 196.

[10] T. Kametani, M. Ihara u. T. Honda, *Chem. Commun.* 1969, 1301.

Darstellung von tertiären Alkylaziden

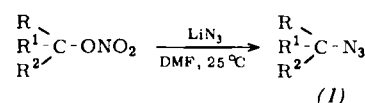
Von Paul Margaretha, Sonja Solar und Oskar E. Polansky^[*]

In der Literatur^[1] sind nur ganz wenige Synthesen von tertiären Alkylaziden beschrieben: Pritzkow und Timm^[2] konnten tert.-Butylazid nur in verdünnter Cyclohexanlösung erhalten; Logothetis^[3] stellte 1,1-Dimethyl-4-pentenylazid aus dem entsprechenden Alkohol und HN₃ in CHCl₃ her.

Wir fanden eine Methode, die gute Ausbeuten an tertiären Alkylaziden (1) liefert: die Umsetzung von Alkylnitrat mit Lithiumazid in Dimethylformamid bei Raumtemperatur^[**].

[*] Prof. Dr. E. O. Polansky, Dr. P. Margaretha und S. Solar
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim, Stiftstraße 34–36

[**] Oberhalb 200°C ist das Reaktionsgemisch stoßempfindlich und brennt explosiv.



	R	R ¹	R ²	Ausb. (%)
(a)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	75
(b)	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	67
(c)/[3]	CH ₃	CH ₃	—(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	70

Die Struktur der Produkte wird durch NMR-, IR- und Massenspektren bestätigt.

Arbeitsvorschrift:

0.1 mol Alkylnitrat^[4] und 0.15 mol Lithiumazid^[5] werden in 50 ml Dimethylformamid 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. (1a), Kp = 72°C, wird durch direkte Destillation aus der Lösung erhalten; die anderen höhersiedenden Azide werden wie folgt isoliert: Verdünnen der Lösung mit 1 Liter H₂O, dreimalige Extraktion mit je 50 ml Äther und Trocknen der Ätherphase. (1b) wird bei Normaldruck destilliert (Kp = 104°C), (1c) wird im Vakuum destilliert (Kp = 22–25°C/2 Torr), da es sich bei höheren Temperaturen zum entsprechenden Triazolin isomerisiert^[3].

Eingegangen am 12. März 1971 [Z 394]

[1] W. Lwowski: *Nitrenes*. Interscience, New York 1970.

[2] W. Pritzkow u. D. Timm, *J. Prakt. Chem.* 32, 178 (1966).

[3] A. L. Logothetis, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 749 (1965).

[4] A. Michael u. G. H. Carlson, *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 1268 (1935).

[5] N. Hofman-Bang, *Acta Chem. Scand.* 11, 581 (1957).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Poröse Kunststoff-Folien als Funktionsmodelle der erregbaren Nervenmembran

Von U. F. Franck (Vortr.) und S. Searty^[*]

Membranen gehören zu den wichtigsten funktionellen Bauelementen lebender Organismen. Sie übernehmen dort für den Lebensprozeß essentielle physikalisch-chemische Leistungen. Diese betreffen vor allem Funktionen

- a) der Stoffseparierung,
- b) der Energieumwandlung,
- c) der Informationsübermittlung und -verarbeitung.

Trotz der Mannigfaltigkeit dieser Vorgänge können sie im Prinzip auf zwei Elementareigenschaften der Membranen zurückgeführt werden. Diese sind:

- a) Selektivität bezüglich der Durchlässigkeit,
- b) Kopplungsfähigkeit bezüglich aller im Membranbereich möglichen Vorgänge.

[*] Prof. Dr. U. F. Franck und Dr. S. Searty
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 59

Die Selektivität führt u. a. zu elektrischen Membranspannungen und zu mechanischen Drücken. Kopplungen dagegen verursachen kinetische Verhaltensweisen, die u. a. die Membranen zur „Auslösbarkeit“ und „Rhythmizität“ von Transportvorgängen sowie zu Ausbreitungserscheinungen befähigen. Solche Phänomene spielen bei den schnellen Informationsübertragungen an Nerven, Muskeln und Sinnesorganen eine wichtige Rolle.

Kopplungsmechanismen dieser Art findet man auch an nichtlebenden Membranen, z. B. an porösen Kunststoff-Folien (PVC, Polystyrol u. a.). Solche Membranen, die Spuren von Festionen in ihren Poren besitzen, verhalten sich kinetisch analog wie die erregbare Nervenmembran, und es können an ihnen alle elektrophysiologischen Grundeigenschaften wie Erregbarkeit, Alles-Oder-Nichts-Verhalten, Erregungsausbreitung, Refraktarität, Akkommodation, Aktionspotentiale und Rhythmizität demonstriert werden.

[Vortrag beim Tag der Chemie, am 22. Januar 1971 in Aachen]
[VB 280]