

Ascorbinsäure) dagegen verstärkt. Die Verstärkungswirkung der reduzierenden Verbindungen fand sich auch in sauerstofffreien Lösungen und war hier noch erheblich größer als bei Gegenwart von Sauerstoff. Es gelang ein Nachweis der Aminbildung durch OH-Radikale. In Histidin-Lösungen, in denen solche Radikale auf anderem Wege als durch Röntgenstrahlen erzeugt wurden (photochemische Spaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ließ sich ebenfalls Histamin nachweisen. – Der Radikalmechanismus läßt eine einheitliche Deutung für den Einfluß des Sauerstoffs und der reduzierenden Verbindungen zu, wenn man annimmt, daß  $\text{HO}_2$ -Radikale die Amin-Bildung hemmen und daß das Verhältnis der gebildeten OH- und  $\text{HO}_2$ -Radikale durch Sauerstoff zugunsten von  $\text{HO}_2$ -Radikalen, durch reduzierende Stoffe dagegen zugunsten von OH-Radikalen verschoben wird.

### Brenzcatechinamin-Freisetzung durch Calcium

A. Philippu und H. J. Schümann, Frankfurt/M.

In Versuchen an isoliert durchströmten Katzennebnennieren haben Douglas und Rubin gezeigt, daß Acetylcholin nur in Gegenwart von Calcium Brenzcatechinamine freisetzt. Versuche der Vortrr. an isoliert durchströmten Rindernebnennieren ergaben, daß, im Gegensatz zum Acetylcholin, die Wirkung der indirekt wirkenden sympathicomimetischen Amine Tyramin und  $\beta$ -Phenyläthylamin calcium-unabhängig ist.

In Inkubationsversuchen an isolierten Granula, den Speicherorganellen der Nebennierenmarkhormone – Adrenalin und Noradrenalin – fanden die Vortragenden, daß Calcium, ebenso wie Tyramin und Phenyläthylamin, Brenzcatechinamine freisetzt. Schon die physiologische Calcium-Konzentration des Blutplasmas ( $2,5 \mu\text{Mol/ml}$ ) erwies sich als wirksam. Die Calcium-Wirkung unterscheidet sich jedoch von der Wirkung der untersuchten sympathicomimetischen Amine in zwei Punkten. 1. Calcium verursacht neben der Amin-Freisetzung auch eine gleichstarke Freisetzung von ATP; Tyramin und Phenyläthylamin dagegen setzen nur Brenzcatechinamine frei. 2. Die Amin-Freisetzung durch Calcium erfolgt sowohl bei  $37^\circ\text{C}$  als auch  $0^\circ\text{C}$ , während die sympathicomimetischen Amine bei  $0^\circ\text{C}$  unwirksam sind.

Acetylcholin, der physiologische Liberator der Brenzcatechinamine aus den Markzellen, vermag aus den isolierten Granula dieser Zellen auch in Gegenwart von Calcium keine Brenzcatechinamine freizusetzen.

Von den physiologischen Vorgängen, die zur Freisetzung der Markhormone führen, kann man sich folgende Vorstellung machen. Das bei der Erregung des *Nervus splanchnicus* freierwende Acetylcholin depolarisiert die Membran der chromaffinen Zelle und schafft damit die Bedingungen für einen erhöhten Calcium-Influx, wie aus Versuchen mit Calcium-45 von Douglas und Poisner hervorgeht. Calcium führt nun zur Hormon- und ATP-Freisetzung aus den Granula. Das in das Cytoplasma eingeströmte Calcium wird wahrscheinlich durch einen aktiven Transport aus der Zelle entfernt. [VB 581]

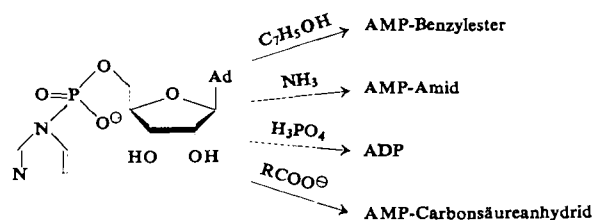
### Enzym-Modelle

F. Cramer, Darmstadt

Colloquium, Univers. of Illinois, Urbana Ill., 3. April 1962 [1]

Die Enzymkatalyse kann unter dem Aspekt der „Hauptvalenzkatalyse“ (= Bildung einer Zwischenverbindung) und der „Nebenvalenzkatalyse“ (Enzym-Substrat-Bindung nur durch Van der Waalsche Kräfte oder H-Brücken) diskutiert werden. Vortr. diskutiert Modellreaktionen für diese beiden mechanistischen Möglichkeiten.

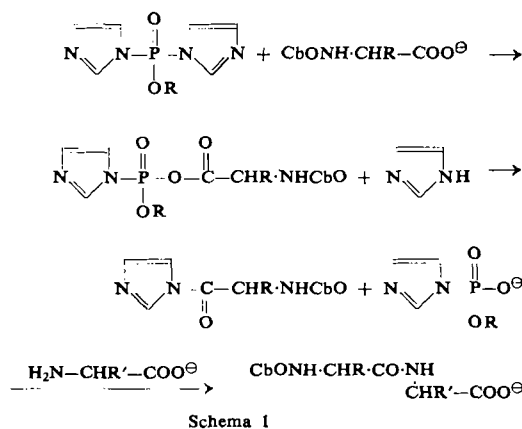
Phosphorylierte Imidazole übertragen den Phosphorsäure-Rest auf Alkohole, Amine, Phosphat- oder Carboxylat-Ionen (acyl-übertragende Reaktionen, z. B. [2])



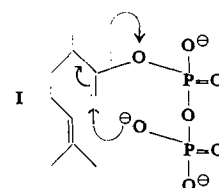
Die Reaktion von Phosphorylimidazolen mit N-geschützten Aminosäuren kann zu einer Peptidsynthese verwendet werden [3] (s. Schema 1).

Die alkylübertragende Wirkung der Phosphorsäure-Reste kann bes. an den Phosphaten und Pyrophosphaten der Terpenalkohole studiert werden. So zerfallen Geranylphosphat

und -pyrophosphat beim Ansäuern in ein komplexes Gemisch von Terpenen und Terpenalkoholen [4].



Linaloylpyrophosphat (I) lagert sich in alkalischem Medium überraschend glatt zu einem Gemisch von Geranyl- und Nerylpyrophosphat um; hier wird ein intramolekularer „push-pull“ Mechanismus diskutiert:



Als Beispiel für „Nebenvalenzkatalyse“ wird die Katalyse durch Einschlußverbindungen [5] genannt, bei der wegen der nahen räumlichen Nachbarschaft der funktionellen Gruppen und wegen der besonderen Verhältnisse an molekularen Oberflächen bestimmte Katalysen beobachtet werden. [VB 582]

[1] Ebenfalls vorgetragen: Yale University 12. 3. 1962, Harvard University 20. 3. 1962, Northwestern University 30. 3. 1962.

[2] F. Cramer u. H. Neunhoeffer, Chem. Ber. im Druck.

[3] Dissertation E. Ehrhardt, Darmstadt 1962; vgl. a. F. Cramer u. H. Schaller, Chem. Ber. 94, 1634 (1961).

[4] F. Lynen u. U. Henning, Angew. Chem. 72, 820 (1960); H. Eggerer, Chem. Ber. 94, 174 (1961).

[5] Vgl. F. Cramer, Angew. Chem. 73, 49 (1961) u. F. Cramer u. W. Kampe, Tetrahedron Letters im Druck.