

1,5-1-Zweihalskolben mit Destillationsvorrichtung tropfen. Das mit org. Lösungsmittel und Wasser übergehende Fulven wurde in einer gekühlten Vorlage aufgefangen und durch Ausschütteln mit Wasser und Destillation bei Raumtemperatur/0,1–0,2 Torr gereinigt. Man erhielt so 1 g 90-proz. Vinylfulven (Ausbeute 3%). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man ein Produkt von mindestens 99% Reinheit laut Gas-Chromatogramm. $d_4^{20} = 0,898$, Smp. -35° , Misch-Smp. mit 6-Vinylfulven aus I -35° . Retentionszeiten: 14,2 Min. auf apolarer Kolonne (Squalan) bei 80° ; 13,0 Min. auf polarer Kolonne (Polyglykol) bei 40° . Die UV-, IR- und NMR-Spektren sind identisch mit denjenigen von II aus I.

C_8H_8 Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,16 H 7,73%

n-Propylcyclopentan (III) aus 6-Vinylfulven (II): Eine Lösung von 500 mg gas-chromatographisch reinem 6-Vinylfulven (II) in 30 ml abs. Äther wurde mit 340 mg 5-proz. Palladium-Kohle (BAKER) bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. In 20 Min. wurden vier Mol-Äquivalente Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wurde abfiltriert, im Vakuum bei 12 Torr eingengt und im Kugelrohr destilliert (Vorlage mit Aceton-Trockeneis gekühlt). Dabei erhielt man 0,3 g *n*-Propylcyclopentan, $n_D^{20} = 1,4279$. Retentionszeit: 13,1 Min. auf apolarer Kolonne (Squalan) bei 70° .

C_8H_{16} Ber. C 85,62 H 14,37% Gef. C 85,88 H 14,23%

n-Propylcyclopentan aus Cyclopentadienylnatrium und *n*-Propylbromid wurde zum Vergleich nach RIEMSCHNEIDER & GRABITZ¹⁶⁾ hergestellt. Beide Produkte verhalten sich gas-chromatographisch und im IR.-Spektrum gleich. $n_D^{20} = 1,4267$. Retentionszeit: 13,1 Min. auf apolarer Kolonne (Squalan) bei 70° .

SUMMARY

6-Vinylfulvene II has been prepared (a) by the action of hydrochloric acid on 1-hydroxymethyl-*spiro*-[2,4]-hepta-4,6-diene (I), (b) by condensation of cyclopentadiene with acroleine at -15° C using sodium ethylate as base.

Institut für organische Chemie
der Universität Bern

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

¹⁶⁾ R. RIEMSCHNEIDER & E. B. GRABITZ, *Mh. Chem.* 89, 748 (1958).

193. Der Einfluss der Alkali-Ionen auf die Saccharase-Aktivität der menschlichen Darmschleimhaut

Vorläufige Mitteilung

von G. SEMENZA, R. TOSI und M. C. DELACHAUX

Herrn Prof. F. LEUTHARDT zum 60. Geburtstag gewidmet

(10. VI. 1963)

Wir haben früher beobachtet, dass die Anwesenheit von K^+ während der Papainverdauung der Mikrovilli der menschlichen Darm-Mucosa für eine erfolgreiche Löslichmachung der Disaccharidasen unentbehrlich ist. Wenn nämlich das K^+ durch Na^+ ersetzt wird, findet nur eine geringe Löslichmachung statt und die Disaccharidasen-Aktivitäten werden fast vollständig zerstört¹⁾.

¹⁾ S. AURICCHIO, A. DAHLQVIST & G. SEMENZA, *Biochem. biophysica Acta* 1963, im Druck.

Von anderen Autoren ist mitgeteilt worden²⁾, dass die Lactase des Kälberdarmes und der *E. coli* durch Na⁺ (und in geringerem Ausmass auch durch K⁺ und NH₄⁺) aktiviert wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Einwirkung einiger einwertiger Kationen auf die α -Disaccharidasen-Aktivitäten der menschlichen Darmschleimhaut kinetisch untersucht. Vorläufig ist vor allem die Saccharase-Aktivität in Betracht gezogen worden. Das Verhalten der Isomaltase- und der Maltase-Aktivitäten scheint aber demjenigen der Saccharase-Aktivität ähnlich zu sein. Wir finden, dass die partikelgebundene Saccharase: 1) durch Na⁺ bis zu 30–35% und durch K⁺ bis zu 10% aktiviert wird; 2) durch NH₄⁺, Rb⁺ und Cs⁺ gehemmt wird. Diese Hemmung ist mit der Na-Aktivierung kompetitiv. 3) Li⁺ hat eine sehr kleine hemmende Wirkung. 4) Die «Kationen-Stelle» des Enzymes ist mit der «Substrat-Stelle» nicht identisch.

In der Tabelle sind sowohl die Aktivierungs- bzw. die Hemmungskonstante als auch die Atomradien der verschiedenen Kationen zusammengestellt. Der Vergleich gibt Hinweise über die Grösse der «Kationen-Stelle» des Enzymes.

Dass die Haftstelle der Kationen mit der Haftstelle des Substrates nicht identisch ist, geht daraus hervor, dass das K_s für die Saccharose weder von Na⁺ noch von NH₄⁺ beeinflusst wird ($2,2 \times 10^{-2}$ M). Die Maximalgeschwindigkeit der enzymatischen Hydrolyse (V_{max}) dieses Zuckers hingegen wird durch diese Ionen beeinflusst: in Anwesenheit von Na⁺ ist sie grösser, in Anwesenheit von NH₄⁺ kleiner.

Einfluss einiger einwertiger Kationen auf die Saccharase-Aktivität der Mikrovilli der menschlichen Darmschleimhaut

Kation	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Atomradius, in Å ^{a)} . .	0,68	0,97	1,33	1,43	1,47	1,67
Aktivierungs- bzw. Hemmungs-Konst. Maximum ^{b)} der Aktivierung («+»), bzw. der Hemmung («-»).	> 5×10^{-2} c)	$3,7 \times 10^{-3}$ d)	< 10^{-4} c)	$3,5 \times 10^{-3}$ c)	$1,5 \times 10^{-3}$ c)	$3,2 \times 10^{-2}$ c)
		+ 35%	+ 10%	- 20%	- 20%	- 17%

a) Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, 1962

b) in Prozent der Aktivität ohne Zusatz einwertiger Kationen

c) Hemmung der Na⁺-aktivierten Saccharase

d) Aktivierung

Dieser Na⁺-Aktivierung der Disaccharidasen-Aktivitäten der Darmschleimhaut mag eine grosse physiologische Bedeutung zukommen. In der Tat ist während den letzten Jahren mitgeteilt worden³⁾, dass die Glucose-Resorption von der Anwesenheit von Na⁺ abhängig ist. Unsere Beobachtung, dass diese an der Oberfläche der Zelle gebundenen Disaccharidasen nun gerade durch Na⁺ aktiviert werden, weist darauf hin, dass sie (oder ihre «Na-Stellen») als «Monosaccharid-Permeasen» eine Rolle spielen könnten. Um diese Möglichkeit zu prüfen, sind jetzt weitere Versuche im Gange.

²⁾ K. WALLENFELS & J. FISCHER, Z. physiol. Chem. 321, 223 (1960); K. WALLENFELS, O. P. MALHOTRA & D. DABICH, Biochem. Z. 333, 377 (1960).

³⁾ E. RICKLIS & J. H. QUESTEL, Canad. J. Biochemistry Physiol. 36, 347 (1958); I. BIHLER, K. A. HAWKINS & R. K. CRANE, Biochim. biophysica Acta 59, 94 (1960).

Bei den vorliegenden Versuchen haben wir sowohl die Bestimmungsmethoden, als auch die Prozedur zur Gewinnung normaler menschlicher Darmschleimhaut angewandt, die an anderer Stelle eingehend beschrieben werden⁴⁾, mit dem einzigen Unterschied, dass das Homogenat für die hier besprochenen Versuche in bidestilliertem Wasser vorbereitet wurde. Die «Mikrosomen-Mikrovilli» wurden als solche als Enzympräparat gebraucht. Zur Herstellung der Lösungen ist ebenfalls bidestilliertes Wasser gebraucht worden.

Wir möchten an dieser Stelle der ASSOCIATION FOR AID FOR CRIPPLED CHILDREN, New York, USA., und dem COLLEGIO GHISLIERI, Pavia, Italien, für die finanzielle Unterstützung recht herzlich danken.

SUMMARY

The invertase activity of human intestinal mucosa is activated by Na⁺ and, to a smaller extent, by K⁺. It is inhibited by Rb⁺, Cs⁺ and NH₄⁺. Similar results have been obtained with isomaltase and maltase activities. The activation and the inhibition constants respectively of these cations on invertase activity have been determined.

Aus dem Biochemischen Institut und dem Kinderspital
der Universität Zürich

⁴⁾ S. AURICCHIO, A. RUBINO, R. TOSI, G. SEMENZA, M. LANDOLT, H. KISTLER & A. PRADER, J. clin. Investigation 1963, im Druck; G. SEMENZA & S. AURICCHIO, Biochim. biophysica Acta 1963, im Druck.

194. Vitamin E und Arachidonsäure-Bildung in der Leber

von Karl Bernhard, Susanne Leisinger und Winfried Pedersen

Herrn Prof. Dr. F. LEUTHARDT zum 60. Geburtstag gewidmet

(17. VI. 63)

Die Rolle des Tocopherols als Antioxydants der Lipide *in vivo* und *in vitro* war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen¹⁾. Nach DAMM²⁾ beruht seine Bedeutung für den Tierkörper vor allem auf dieser Eigenschaft. WISS *et al.*³⁾ beobachteten nach Linolsäurefütterung an Ratten eine ausgesprochene Verminderung des Vitamin-E-Gehaltes der Lebermikrosomen und Lebermitochondrien. PRITCHARD & SINGH⁴⁾ wollen auf Grund von Lipoxydase-Bestimmungen bei Vitamin-E-defizitären Ratten Abnahmen des Polyenfettsäuregehaltes der Leber im Ausmasse von 61% festgestellt haben.

Wir konnten zeigen, dass mässige α -Tocopherol-Gaben an weibliche Ratten, welche längere Zeit eine Vitamin-E-freie, Linolsäure-reiche Diät erhielten, eine ausgeprägte Verminderung des Arachidonsäuregehaltes der Leberlipide bewirken⁵⁾.

Diese Hemmung der Bildung der Arachidonsäure aus Linolsäure im Tierkörper wurde durch weitere Versuche bestätigt. Wir haben nach normaler oder Vitamin-E-

¹⁾ A. L. TAPPEL, Vitamins Hormones 20, 493 (1962).

²⁾ H. DAM, Vitamins Hormones 20, 527 (1962).

³⁾ O. WISS, U. GLOOR & F. WEBER, Helv. physiol. pharmacol. Acta 20, C 91 (1962).

⁴⁾ E. T. PRITCHARD & H. SINGH, Research Communications 2, 184 (1960).

⁵⁾ K. BERNHARD, F. LINDLAR, P. SCHWED, J. P. VUILLEUMIER & H. WAGNER, Z. Ernährungsforsch., im Druck.