

qu'une part très faible de la paracaséine; une autre paracaséine nous a donné par exemple: 45,6 % para α_1 ; 38,8 % para γ ; 0,6 % δ .

Tout comme la caséine, la paracaséine est donc un mélange. On y trouve comme homologues des fractions α_1 et γ , et à peu près dans les mêmes proportions que celles-ci, les fractions para α_1 et para γ ; ces dernières sont caractérisées par les mêmes p_H de précipitation en solution aqueuse en présence de 5 % de chlorure d'ammonium, que les fractions correspondantes α_1 et γ de la caséine dont elles se distinguent par leur insolubilité dans l'eau de chaux. Mais à côté de cette insolubilité des sels calciques de para α_1 et para γ , la paracaséine diffère encore de la caséine par le fait qu'elle ne renferme presque pas de δ , fraction qui constitue le 4 % de la caséine. A la lumière de ces faits, on est naturellement amené à l'idée que la transformation de la caséine en paracaséine implique une modification des seules fractions α_1 et γ , la fraction δ subsistant telle quelle en solution aqueuse. Dans la note qui suit, nous examinerons quelques conséquences qui découlent de ces observations.

Laboratoire de Chimie organique et pharmaceutique de l'Université de Genève.

117. Recherches sur la caséine IV¹⁾.

La protéose de *Hammarsten* n'est pas un produit de dégradation de la caséine

par Emile Cherbuliez et Jean Jeannerat.

(1. VI. 39.)

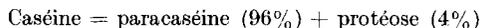
On sait depuis fort longtemps que la coagulation du lait par la présure, telle qu'elle est pratiquée depuis des temps préhistoriques pour la fabrication du fromage, repose sur la transformation fermentative de la caséine du lait en un produit appelé paracaséine. La paracaséine se distingue de la caséine par l'insolubilité de son sel calcique. C'est cette insolubilité qui explique la coagulation du lait sous l'influence de la présure puisque, dans le lait, la caséine est précisément à l'état de caséinate de calcium.

La nature de cette transformation fermentative est encore mal éclairée. *Hammarsten*²⁾ a montré que la solution aqueuse séparée du précipité de paracaséinate de calcium, c'est-à-dire le petit-lait, contenait en faible proportion une matière protéique différente de tous les protides qu'on avait pu retirer du lait. Beaucoup d'auteurs ont alors admis avec lui que, sous l'action de la présure, la molécule de la caséine subissait une scission hydrolytique conduisant à deux

¹⁾ III: *Cherbuliez et Jeannerat*, article précédent, p. 952.

²⁾ *Maly's Jahresberichte*, 4, 135 (1874).

corps nouveaux, la paracaséine et le « Molkeneiweiss » ou protéose de *Hammarsten*. Schématiquement, la transformation était donc représentée par l'équation suivante:



Les observations que nous avons pu faire au cours de nos travaux sur la séparation des constituants de la caséine nous ont amenés à faire une constatation tout-à-fait nouvelle et surprenante: l'identité probable de la protéose de *Hammarsten* avec la fraction de la caséine que nous avons désignée provisoirement par δ . Voici les arguments que nous pouvons avancer pour appuyer cette affirmation.

Au point de vue analytique, les deux corps présentent une concordance parfaite: teneurs en phosphore, soufre et méthionine, coloration en présence d'aldéhyde formique et d'acide chlorhydrique en milieu sulfurique (réaction au tryptophane selon *Komm et Boehringer*¹). Ils se distinguent des fractions α_1 et γ de la caséine par ces mêmes critères.

Produit	P%	S%	Méthionine %	Tryptophane %
Protéose . .	0,56	0,95	3,92	col. rougeâtre, < 0,2%
Caséine δ .	0,55	0,10	4,12	col. rougeâtre, < 0,2%
Caséine α_1 .	0,78	0,93	3,30	col. violet, > 1%
Caséine γ .	1,00	1,02	3,51	col. violet, environ 1%

La protéose et la caséine δ analysées ici ont été obtenues à partir d'un seul et même échantillon de caséine préparé par nous-mêmes: une fois, nous avons appliqué à cette caséine notre procédé de séparation au chlorure d'ammonium; une autre fois, nous l'avons soumise en solution calcique à l'emprésurage pour précipiter ensuite la protéose de la solution limpide séparée du paracaséinate de calcium, par addition de 2 volumes d'acétone.

La coloration indiquée dans la colonne « tryptophane » s'écarte pour la protéose et pour δ , nettement de celle que donne le tryptophane lui-même; dans les deux cas, non seulement les nuances mais encore les intensités des colorations étaient identiques: ces deux produits sont très pauvres en tryptophane (moins de 0,2%). α_1 et γ par contre donnent la réaction normale au tryptophane, α_1 étant plus riche en cet amino-acide que γ .

La méthionine ($\text{CH}_3\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(NH}_2\text{)—COOH}$) a été dosée par le procédé de *H. Bernstein*².

Les propriétés physiques de la protéose et de la fraction δ sont également identiques, pour autant qu'on peut le constater avec des

¹) Z. physiol. Ch. **124**, 287 (1922).

²) J. Biol. Chem. **97**, 663 (1932) et **107**, 451 (1934). Le procédé est basé sur la formation d'iodure de méthyle à partir du groupe thiométhyle, par l'action d'acide iodhydrique concentré.

colloïdes dont la purification intégrale est souvent aléatoire. Comme la fraction δ , la protéose fraîche se dissout intégralement dans l'eau distillée et dans le chlorure d'ammonium à 5%. Au p_H 6, les solutions sont claires; au p_H 3,8 elles sont fortement opalescentes. La protéose peut être précipitée par l'acétone. Les volumes de ce dissolvant nécessaires pour la précipitation sont, comme pour la δ , fonction du p_H et identiques à ceux qu'exige la δ : 2 volumes au p_H 6 et 4 volumes au p_H 3,8.

Ce qui confirme finalement notre hypothèse de l'identité de la protéose et de la caséine δ sont les faits suivants:

1^o Le rendement en caséine δ est pratiquement identique à celui en protéose (environ 4% pour les deux).

2^o Préparons un mélange des fractions de la caséine obtenues par une première séparation au chlorure d'ammonium, en réunissant toutes les fractions à l'exception de δ . Ce mélange, qui représente donc la caséine entière privée de la majeure partie de δ , coagule sous l'influence de la présure presque quantitativement (azote restant en solution, 2% au lieu de 4—5%). La suppression de δ entraîne donc la disparition de la protéose; de là, il n'y a qu'un pas à faire pour conclure à un rapport étroit, sinon à l'identité des deux corps.

3^o Le mélange de caséine moins δ , additionné de δ ou de protéose dans la proportion normale de 4%, coagule comme la caséine primitive en laissant subsister dans la solution de l'azote en proportion normale.

4^o La paracaséine, soumise à notre procédé de fractionnement au chlorure d'ammonium, ne donne que très peu de δ (0,6—0,7%).

Les choses se passent donc bien comme si, de la caséine composée d'un mélange de plusieurs constituants parmi lesquels la protéose ou caséine δ représente environ 4%, on pouvait retirer cette dernière fraction par deux voies différentes: précipitation par acidulation d'une solution de caséinate en présence de chlorure d'ammonium à 5%, la protéose ou δ restant alors en solution après floculation de toutes les autres fractions aux p_H 4,6 et 3,8, et pouvant être précipitée à son tour par de l'acétone; ou bien action de la présure sur la caséine, séparation de la paracaséine p. ex. comme sel calcique insoluble et précipitation de la protéose à l'acétone.

En d'autres termes, la protéose de *Hammarsten* ne saurait être considérée comme un produit de dégradation de la caséine qui se serait formé sous l'influence protéolytique de la présure; c'est au contraire un constituant préformé du mélange « caséine ». Cette constatation ne permet naturellement pas encore de préciser la nature des phénomènes chimiques qui accompagnent l'emprésurage et dont le mécanisme est toujours obscur.