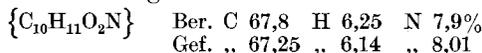


die intensiv rote Farbe nicht mehr zunimmt. Ungeachtet einer eventuellen Ausscheidung von schwarzen Krystallen (offenbar des festen Enolates mit Anion IV) säuert man nun mit Eisessig an, wobei man die Mischung weiter kalt hält, eventuell unter Zugabe von Eis. In kleinen, aber wohlgeformten Nadeln fällt dabei der Farbstoff V aus und wird aus Eisessig umkrystallisiert. Ockergelbes Pulver, das sich beim Erhitzen rasch dunkel färbt. Der Farbstoff ist in geringer Menge in Wasser löslich. Die schön gelbe Farbe der Lösung schlägt mit Alkali nach tief rot um. Mit konz. Schwefelsäure entsteht ein etwas lichter Rot. Beim Stehen oder kurzen Erwärmen wird die Lösung von V farblos unter vorübergehender Dunkelfärbung. Diese rührt davon her, dass beim Entfärbungsprozess das p_H der Lösung stark ansteigt und den Alkaliumschlag des Farbstoffes bewirkt. Die Entfärbung ist auf die Bildung von VI zurückzuführen (s. S. 1633). Auch die entfärbte Lösung wird mit Alkali wieder rot.



Der Eine von uns (R. W.) dankt der *Ges. f. Chem. Industrie* in Basel für einen Beitrag an seine Laboratoriumskosten.

Zürich, Chem. Institut der Universität.

167. Recherches sur l'amidon XXIV.

La composition de quelques espèces d'amidon

par Kurt H. Meyer et P. Heinrich.

(3. XI. 42.)

Dans la communication précédente¹⁾ nous avons discuté la composition de l'amidon de feuilles, de germes et de tubercules de pommes de terre. On constate des différences marquées entre la proportion de l'amylose et celle de l'amylopectine; ceci nous a amenés à étendre le domaine de nos recherches à l'étude des amidons de quelques autres plantes: les amidons commerciaux de *sagou* et de *tapioca* ainsi que l'amidon de *pois*. D'après les travaux de *Samec*, il fallait supposer que ce dernier fût particulièrement pauvre en amylose. Nous avons examiné finalement l'amidon d'une variété de maïs: le *waxy maize*, qui donne une coloration rouge avec l'iode et qui ne devrait donc pas contenir d'amylose.

Afin d'isoler l'amylose, nous avons employé précédemment la méthode d'extraction des grains entiers d'amidon pur par l'eau à 60—75°; mais comme il est très difficile de retirer des feuilles et des tiges des quantités suffisantes de grains d'amidon inaltérés, nous avons solubilisé la totalité de l'amidon par traitement au chlorure de calcium, et précipité l'amylopectine par électrodécantation (méthode de *Samec*)²⁾. Cette dernière méthode nous donnait des rendements

¹⁾ Helv. 25, 1038 (1942).

²⁾ Helv. 25, 1041 (1942).

considérablement plus élevés en amylose; nous avons donc comparé tout d'abord les méthodes de dosage d'amylose.

1^o En extrayant l'amidon à l'eau chaude à une température appropriée (comprise entre 50^o et 80^o) et que l'on doit déterminer pour chaque espèce d'amidon, on arrive à solubiliser uniquement de l'amylose, la partie soluble ne donnant alors pas de dextrine résiduelle par dégradation à la β -amylase. A une concentration de l'extrait de 0,1 %, les deux tiers de l'amylose cristallisent lentement.

En effectuant l'extraction à une température plus élevée, des constituants ramifiés entrent également en solution, donnant une dextrine résiduelle.

2^o Lorsqu'on extrait l'amidon à l'eau bouillante et qu'on l'électrodialyse par la suite, la plus grande partie de l'amylopectine se dépose du côté anodique, mais une partie reste en solution. Sa proportion s'élève avec la température d'extraction.

3^o Pour éliminer complètement l'amylose, on procède comme suit: l'amidon est solubilisé dans une solution concentrée de chlorure de calcium (on détruit ainsi la structure granulaire sans dégradation chimique); on élimine le sel par dialyse. Après électrodialyse de la solution ainsi obtenue, la majeure partie des constituants ramifiés se dépose du côté anodique. Une grande partie des polysaccharides reste en solution. Celle-ci contient certainement la totalité de l'amylose; ce qu'on peut obtenir par extraction à l'eau, y est donc compris. La nature et la composition de la fraction dissoute ne sont pas évidentes: lors de la dégradation à la β -amylase, il reste une dextrine résiduelle, mais en quantité beaucoup plus faible qu'après la dégradation de l'amylopectine déposée par électrodialyse. Par conséquent, la fraction peut être composée soit d'une quantité relativement grande d'amylose accompagnée d'un peu d'amylopectine fortement ramifiée, soit d'une amylopectine facilement soluble et peu ramifiée qui laisse peu de dextrine résiduelle lors de la dégradation enzymatique.

Dans notre travail antérieur, les calculs sont basés sur la première hypothèse sans que nous ayons voulu exclure la seconde; mais l'observation suivante est en faveur de la deuxième hypothèse: en laissant cristalliser la solution électrodialysée, on obtient une quantité d'amylose pur, qui n'est pas plus grande que celle qui cristallise de l'extrait aqueux. On peut en conclure que cette solution ne renferme pas beaucoup plus d'amylose que l'extrait aqueux, car les amyloses à poids moléculaire élevé qui se laissent difficilement extraire par l'eau chaude, devraient cristalliser facilement.

Nous devons alors supposer que la partie principale de la fraction en question est composée d'*amylopectine peu ramifiée à poids moléculaire bas*, car on sait par expérience que la teneur en groupes terminaux et en points de ramification varie dans le même sens que

le rendement en dextrine résiduelle. En outre, la solubilité de cette partie indique un poids moléculaire relativement bas. Nous allons appeler cette partie *fraction intermédiaire*; elle sera caractérisée par le pourcentage de dextrine résiduelle formée lors de la dégradation par la β -amylase.

Nous résumons ci-dessous (tableau 1) nos résultats; nous indiquons la teneur en amylose pur déterminée par extraction aqueuse de l'amidon (colonne 3). Les chiffres des fractions intermédiaires sont calculés par différence entre la quantité de polysaccharides qui restent en solution après désagrégation et électrodialyse et la quantité de l'amylose pur de la colonne 3.

Tableau 1.

Espèce d'amidon	Température maximum d'extraction	Amylose pur en gr./100 gr. d'amidon	Fraction intermédiaire en gr./100 gr. d'amidon	Dextrine résiduelle en gr./100 gr. de fraction intermédiaire	Amylopectine (poids mol. élevé) en gr./100 gr. d'amidon	Dextrine résiduelle en gr./100 gr. d'amylopectine	Dextrine résiduelle en gr./100 gr. d'amidon
Maïs, prép. I	70°	11	—	—			
Maïs, prép. II	80°	10	34	19	56	42	32
Riz	70°	10	—	—	—		
Tubercules de pommes de terre .	60°	8	29	32	63	45	35,5
Feuilles de pommes de terre . . .	—	peu, env. 5	16	12	79	48	45,5
Germes de pommes de terre .	—	probablement vers 20	53	22	27	44	22
Sagou . . .	70°	12	33	32	55	36	27
Tapioca . .	60°	6—7	33	12	61	41	32
Petits pois	60°	peu, env. 6	18	39	76	42	36

Les chiffres de ce tableau accusent des *variations considérables dans la composition des amidons de différentes provenances*. On constate des divergences encore plus marquées lorsqu'on étudie des variétés d'amidon qui donnent avec l'iode une coloration rouge ou rouge-violet. Celles-ci ne contiennent pas de constituants non-ramifiés; par contre on y trouve au lieu d'amylose des amylopectines facilement solubles à poids moléculaire bas; leur degré de ramification n'est pas inférieur à celui de l'amylopectine à poids moléculaire élevé qui forme la partie principale de l'amidon.

Comme nous l'avons déjà communiqué¹⁾, les grains de riz collant (*oryza sativa* var. *glutinosa*) contiennent une petite partie d'un poly-

¹⁾ Kurt H. Meyer et M. Fuld, Helv. **24**, 1404 (1941).

saccharide facilement soluble à poids moléculaire bas, laissant lors de la dégradation à la β -amylase 52 % de dextrine résiduelle. La partie principale du grain est constituée par un polysaccharide très peu soluble qui ne gonfle guère, et qui doit donc avoir un poids moléculaire très élevé. Il donne 40 % de dextrine résiduelle.

Comme autre exemple d'un tel amidon, nous avons pris celui d'une variété de maïs: le « waxy maïze ». Malgré la coloration rouge-violet à l'iode, très semblable à celle produite par l'amidon du riz collant, sa composition est bien différente. La partie facilement soluble du polysaccharide est beaucoup plus importante (on en extrait 11 % à 60°, donnant considérablement moins de dextrine résiduelle (28 %)). Lors de l'électrodialyse du waxy maïze désagrégé au chlorure de calcium, il se forme 18 % de constituants solubles qui donnent un peu moins de dextrine résiduelle que la fraction la plus soluble mentionnée ci-dessus (22 % contre 28 %). L'amylopectine déposée du côté anodique (82 % de l'amidon total) donne env. 37 % de dextrine résiduelle; l'amidon total en fournit 31 %.

Le rendement en dextrine résiduelle n'est donc pas plus élevé que celui du maïs ordinaire; la teneur en groupes terminaux, déterminée par *Haworth*¹⁾, n'en diffère pas de celle non plus. La différence de ces deux espèces d'amidon de maïs réside dans le fait que le waxy maïze manque totalement d'amylose, qu'il contient relativement beaucoup de constituants ramifiés à poids moléculaire bas et qu'il y a pro-

Tableau 2.

Espèce d'amidon	Teneur en groupes terminaux %	Dégradation par la β -amylase %	Teneur en dextrine résiduelle
Maïs, prép. II	3,5 ²⁾	68	32
Riz	2,9—3,4 ³⁾	68	32
Tubercules de pommes de terre	4 ⁴⁾ —5 ⁵⁾ 6)	64,5	35,5
Feuilles de pommes de terre .	—	54,5	45,5
Germes de pommes de terre .	—	78	22
Sagou	—	73	27
Tapioca	—	68	32
Petits pois	—	64	36
Waxy maïze	4,5 ¹⁾	70	30
Riz collant	6 ⁷⁾	61	39

¹⁾ *W. N. Haworth, E. L. Hirst et D. Woolgar, Soc. 1935, 177.*

²⁾ *Kurt H. Meyer, M. Wertheim et P. Bernfeld, Helv. 23, 865 (1940).*

³⁾ *E. L. Hirst et G. T. Young, Soc. 1938, 1471.*

⁴⁾ *E. L. Hirst, M. T. Plant et M. D. Wilkinson, Soc. 1932, 2375; D. K. Baird, W. N. Haworth et E. L. Hirst, Soc. 1935, 1201.*

⁵⁾ *K. Hess, H. A. Schulze et B. Krajac, B. 73, 1069 (1940).*

⁶⁾ *K. Freudenberg et H. Boppel, B. 73, 609 (1940).*

⁷⁾ *Kurt H. Meyer et M. Fuld, Helv. 24, 1404 (1941).*

blement une différence dans l'arrangement des ramifications dans la molécule.

Nous donnons ci-dessus (tableau 2) une comparaison entre les teneurs en groupes terminaux et les rendements en dextrine résiduelle obtenus par dégradation à la β -amylase.

Cependant, même si l'on trouve pour les produits natifs un certain parallélisme de ces valeurs, il ne faut pas oublier que la teneur en groupes terminaux et la résistance à la dégradation enzymatique ne vont pas toujours de pair, ce qui est mis en évidence par une comparaison de la dextrine résiduelle I avec le glycogène (tableau 3).

Tableau 3.

Espèce d'hydrate de carbone	Résistance à la β -amylase	Teneur en groupes terminaux
Dextrine rés. I ¹⁾ .	100%	9%
Glycogène ²⁾ . . .	60%	9%

Partie expérimentale.

1^o Préparation des amidons de différentes espèces.

L'amidon de maïs se trouve sous une forme très pure dans le produit commercial « Diamant ». Les préparations I et II dont nous nous sommes servis, provenaient des récoltes d'années différentes.

Le « waxy maïze » provenait d'un envoi de quelques semences du Department of Plant Breeding, Connecticut Agricultural Experimental Section, New Haven. Ces semences plantées au Jardin botanique de Genève (Dir. Prof. Dr. *Hochreutiner*) ont donné une récolte de 400 gr. de graines. Nous remercions très vivement ces deux instituts de leur obligeance. Après avoir moulu les graines, nous avons isolé l'amidon par des lévigation répétées dans de l'eau; les grains d'amidon obtenus sont plus petits que ceux du maïs ordinaire. L'amidon de sagou et l'amidon de tapioca ont été préparés par des lévigation dans l'eau des farines commerciales obligeamment mises à notre disposition par la Maison *Maggi* (Kemptthal). L'amidon de pois a été préparé de la même façon à partir des semences.

2^o Les extractions à l'eau chaude.

3 gr. de grains d'amidon sont suspendus dans 25 cm³ d'eau; la suspension est versée en mince filet avec agitation lente dans 250 cm³ d'eau d'une température définie. Les grains d'amidon collés à la paroi sont rincés avec 25 cm³ d'eau. On agite pendant 30 minutes en maintenant la température constante, on refroidit à 40°, on centrifuge, on décante et on détermine le volume de la solution limpide décantée. Une partie de la solution est dégradée par la β -amylase; s'il reste alors une dextrine résiduelle, l'extraction est recommencée à une température inférieure. Afin de déterminer la concentration en polysaccharide, une autre partie de la solution limpide a été hydrolysée, et le glucose formé a été dosé selon *Bertrand* (tableau 4).

Il était quelquefois plus avantageux de précipiter l'amylose de sa solution limpide par addition d'un volume triple d'éthanol à 95%: on secoue pendant une heure, centrifuge, lave à l'alcool et à l'éther et sèche dans le vide.

¹⁾ Helv. **24**, 212 (1941).

²⁾ Helv. **24**, 375 (1941).

Tableau 4.

Espèce d'amidon	Température	Hydrate de carbone entré en solution %
Maïs prép. I) . . .	70°	7
Sagou	65°	12
	80°	19,5
Tapioca	60°	7,5
	65°	11,5
Petits pois	60°	10
« Waxy maize » . .	65°	11

3° *Désagréation au chlorure de calcium et électrodialyse.*

On traite les amidons par une solution de chlorure de calcium à 35%, et on précipite à l'alcool selon le procédé décrit antérieurement¹⁾. Dans le cas de l'amidon de pois, nous avons tout d'abord précipité la combinaison d'addition iodée, et après décomposition de celle-ci nous l'avons dialysée contre l'eau distillée. L'électrodialyse a été effectuée comme précédemment avec un empois à 0,2—1%. Le sol contenant l'amylose brut a été concentré et ramené à un volume déterminé dont une partie a été hydrolysée et dosée selon *Bertrand*. On détermine la concentration du gel en amylopectine brute de la même façon.

La teneur totale en amidon se calcule par addition des valeurs trouvées pour l'amylose et l'amylopectine bruts (tableau 5).

Tableau 5.

Espèce d'amidon	Quantité d'amidon total en gr.	Teneur du sol en hydrate de carbone (gr.)	% Sol	Teneur du gel en hydrate de carbone (gr.)	% Gel
Maïs, empois à 0,2 . .	0,818	0,352	43,0	0,466	57,0
Maïs, empois à 1% . .	3,700	1,692	45,7	2,008	54,3
Sagou, empois à 0,2% .	1,271	0,566	44,5	0,705	55,5
Tapioca, empois à 0,2%	0,628	0,246	39,2	0,382	60,8
Petits pois, empois à 0,5%	1,765	0,435	24,6	1,330	75,4
« Waxy maize », empois à 0,1%	0,429	0,075	17,5	0,354	82,5

4° *Dégradation par la β -amylase.*

Enzyme: On a employé trois enzymes, I, II et III, préparées à partir de la farine de céréales selon des données citées précédemment²⁾.

La réduction propre de l'enzyme a été éliminée d'après la prescription donnée dans notre dernier travail³⁾. L'activité également a été déterminée selon les données antérieures⁴⁾.

1 mgr. d'enzyme I libre en 10 min. à 35° d'une solution d'amidon de *Zulkowski* à 1% 19,4 mgr. de maltose, 1 mgr. de l'enzyme II 90 mgr. de maltose et 1 mgr. de l'enzyme III 24 mgr. de maltose.

Les concentrations employées pour chaque essai sont données en mgr. %.

Essais: Tous les essais ont été effectués d'après la manière décrite dans notre précédent travail³⁾.

1) *Helv.* **25**, 1038 (1942).

3) *Helv.* **25**, 1041 (1942).

2) *Helv.* **23**, 1472 (1940).

4) *Helv.* **23**, 1471 (1940).

Tableau 6.

Essai N°	Conc. en enzyme mgr./100 cm ³	Conc. en hydrate de carbone gr./100 cm ³	Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm ³	Dégradation %
1 Dégradation de l'amidon total de maïs	0,8 II	0,808	2	0,182	22,5
			4	0,436	54,0
			29	0,464	57,4
			34	Rajeun.	
			35	0,526	65,1
			47	0,526	65,1
			57	0,548	67,8
2 Dégradation de l'amylose brut de maïs (sol) séparé par électrodialyse d'un empois à 1%	0,8 II	0,171	1	0,067	39,2
			5	0,0755	44,2
			25 ½	0,0755	44,2
			29	Rajeun.	
			29 ½	0,097	56,7
			44 ½	0,112	65,5
			67 ½	0,145	84,8
3 Dégradation de l'amylose brut de maïs (sol) séparé par électrodialyse d'un empois à 0,2%	0,8 II	0,174	1	0,092	52,9
			4 ½	0,122	70,1
			8 ½	0,128	73,6
			9	1. Rajeun.	
			10	0,134	77,0
			23 ½	0,139	79,9
			29	0,145	83,3
			32	2. Rajeun.	
46 ½	0,156	89,7			
4 Dégradation de l'amylopectine brute de maïs (gel) séparée par électrodialyse d'un empois à 1%	0,8 II	0,402	½	0,125	31,1
			5 ½	0,182	45,3
			27 ½	0,240	59,7
			28 ½	1. Rajeun.	
			29 ½	0,240	59,7
			43 ½	0,229	57,0
			45	2. Rajeun.	
67 ½	0,245	60,9			
5 Dégradation de l'amylopectine brute de maïs (gel) d'un empois à 0,2%	0,8 II	0,233	1	0,118	50,6
			5	0,120	51,5
			8	0,119	51,1
			8 ½	1. Rajeun.	
			9 ½	0,120	51,5
			23	0,126	54,1
			29	0,126	54,1
			32	2. Rajeun.	
47	0,128	54,9			

Essai N°	Conc. en enzyme mgr./100 cm ³	Conc. en hydrate de carbone gr./100 cm ³	Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm ³	Dégradation %	
6 Dégradation d'un amylose de maïs obtenu par électrodialyse d'un empois à 1% et précipitation par un repos de 6 semaines à froid	0,8	I	0,0885	1	0,050	56,5
				5	0,076	85,9
				22 ½	0,077	87,0
				23 ½	Rajeun.	
				26 ½	0,094	106,2
7 Dégradation d'un amylose de maïs obtenu par électrodialyse d'un empois à 1% et enrichi en amylopectine. Eau-mère de la fraction dégradée dans l'essai 21	0,8	II	0,205	½	0,091	44,4
				18	0,117	57,1
				19	Rajeun.	
				20	0,163	79,5
8 Dégradation de l'amidon total de sagou	40	III	0,8275	1	0,311	37,6
				2	0,436	52,7
				6	0,452	54,6
				7 ½	Rajeun.	
				8 ½	0,526	63,6
9 Dégradation de l'amidon total de sagou	0,8	II	0,275	1	0,132	48,0
				6¾	0,145	52,7
				7 ½	1. Rajeun.	
				8	0,150	54,5
				45	0,184	66,9
				46	2. Rajeun.	
10 Dégradation de l'amylose de sagou extrait à l'eau à 65°.	40	III	0,505	½	0,146	28,9
				2	0,343	67,9
				6	0,384	76,0
				6 ½	Rajeun.	
				8 ½	0,442	87,5
				24	0,508	100,6
11 Dégradation de l'amylose de sagou extrait à l'eau à 80°	40	III	0,970	1	0,516	53,2
				2	0,568	58,6
				6¾	0,601	62,0
				7	1. Rajeun.	
				8	0,660	68
				22	0,699	72,1
				24	0,733	75,6
				24 ½	2. Rajeun.	
				26 ¼	0,782	80,6
31 ¼	0,794	81,8				

Essai N°	Conc. en enzyme mgr./100 cm ³	Conc. en hydrate de carbone gr./100 cm ³	Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm ³	Dégradation %
12 Dégradation d'un amylose de sagou obtenu par l'extraction à l'eau chaude à 80° d'amylopectine préalablement traitée à l'eau chaude à 65°	40 III	0,356	1	0,205	57,6
			2	0,253	71,1
			6	0,278	78,1
			6 ½	Rajeun.	
			7 ½	0,298	83,7
			22 ¼	0,309	86,8
13 Dégradation de l'amylose brut (sol) de sagou obtenu par électrodialyse d'un empois à 0,2%	0,8 II	0,277	1 ¼	0,093	33,6
			3 ¼	0,115	41,5
			5 ¼	0,141	50,9
			6 ¾	1. Rajeun.	
			9 ½	0,162	58,5
			23 ½	0,212	76,5
			31 ¾	0,214	77,3
			56 ¾	2. Rajeun.	
57 ¾	0,214	77,3			
14 Dégradation de l'amylopectine brute (gel) de sagou obtenue par électrodialyse d'un empois à 0,2%	0,8 II	0,3525	1	0,181	51,3
			2 ½	0,212	60,1
			4 ½	1. Rajeun.	
			5 ½	0,210	59,6
			23 ¼	0,233	66,1
			30 ¼	0,230	65,2
			32 ¼	2. Rajeun.	
			48	0,233	66,1
15 Dégradation de l'amidon total de tapioca	40 I	0,718	1 ½	0,435	60,6
			5	0,441	61,4
			5 ½	Rajeun.	
			7	0,440	61,3
			22	0,500	69,6
			24	0,500	69,6
16 Dégradation de l'amidon total de tapioca	40 I	0,530	1	0,216	40,8
			2	0,252	47,5
			5 ½	0,311	58,7
			6	Rajeun.	
			8	0,321	60,6
			24	0,362	68,3
17 Dégradation de l'amidon total de tapioca	0,8 II	0,1475	1 ½	0,090	61,0
			4 ½	0,095	64,4
			5 ½	0,092	62,4
			8	Rajeun.	
			19 ¼	0,092	62,4
			48	0,096	65,1

Essai N ^o	Conc. en enzyme mgr./100 cm ³	Conc. en hydrate de carbone gr./100 cm ³	Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm ³	Dégradation %	
18 Dégradation de l'amylose de tapioca extrait à l'eau chaude à 60°	40	I	0,380	1	0,275	72,4
				2	0,294	77,4
				6	0,298	78,4
				6 ½	Rajeun.	
				8	0,322	84,7
				24	0,355	93,4
19 Dégradation de l'amylose de tapioca extrait à 65°	40	I	0,391	½	0,232	59,3
				1 ½	0,259	66,2
				7 ½	0,308	78,8
				9	Rajeun.	
				9 ½	0,298	76,2
				24	0,302	77,2
20 Dégradation de l'amylose de tapioca extrait à 65°	40	I	0,481	1	0,298	62,0
				2	0,328	68,2
				5 ½	0,355	73,8
				6	Rajeun.	
				24	0,366	76,1
				7 ½	0,386	80,2
21 Dégradation de l'amylose de tapioca brut (sol) séparé par électrodialyse	0,8	II	0,124	1	0,081	65,3
				14 ½	0,098	79,0
				17 ½	Rajeun.	
				18 ½	0,107	86,3
				23 ½	0,106	85,5
				45 ½	0,112	90,3
22 Dégradation de l'amylopectine brute de tapioca (gel) séparée par électrodialyse	0,8	II	0,191	½	0,068	35,6
				14	0,110	57,6
				17	Rajeun.	
				18	0,107	56,0
				23	0,114	59,7
				69	0,118	61,8
23 Dégradation de l'amidon total des petits pois	0,8	II	0,192	1	0,089	46,4
				5	0,117	60,9
				18	0,118	61,5
				25	0,114	59,4
				29	1. Rajeun.	
				43	0,117	60,9
				45	2. Rajeun.	
				46	0,123	64,1

Essai N°	Conc. en enzyme mgr./100 cm ³		Conc. en hydrate de carbone gr./100 cm ³	Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm ³	Dégradation %
24 Dégradation de l'amylose de petits pois extrait à l'eau	0,8	II	0,123	1 ½	0,088	71,5
				13 ½	0,115	93,5
				16 ½	1. Rajeun.	
				18 ½	0,110	89,4
				50 ½	0,114	92,7
				51	2. Rajeun.	
25 Dégradation de l'amylose de petits pois obtenu par électrodialyse d'un empois à 0,5%	0,8	II	0,308	57	0,114	92,7
				2	0,155	50,3
				5	0,167	54,2
				23	0,181	58,8
				27	1. Rajeun.	
				29	0,189	61,4
26 Dégradation de l'amylopectine brute (gel) de petits pois obtenue par électrodialyse d'un empois à 0,5%	0,8	II	0,316	42	0,210	68,2
				43	2. Rajeun.	
				51	0,220	71,4
				1	0,158	50,0
				5	0,180	57,0
				18	0,181	57,3
27 Dégradation de l'amidon total de « waxy maize »	40	III	0,324	25	0,181	57,3
				26	1. Rajeun.	
				29	0,184	58,2
				43	0,184	58,2
				44	2. Rajeun.	
				46	0,182	57,6
28 Dégradation de l'amidon total de « waxy maize »	0,8	II	0,342	2 ½	0,200	61,7
				4 ½	0,214	66,1
				6 ½	0,224	69,1
				8 ½	0,224	69,1
				11	Rajeun.	
				23	0,237	73,1
29 Dégradation de la fraction « sol » de « waxy maize » obtenue par électrodialyse	0,8	II	0,113	31	0,244	75,3
				34	0,237	73,1
				½	0,095	27,8
				5	0,214	62,6
				5 ½	Rajeun.	
				7	0,222	64,9
29 Dégradation de la fraction « sol » de « waxy maize » obtenue par électrodialyse	0,8	II	0,113	23 ¼	0,222	64,9
				47 ½	0,232	67,8
				13	0,0755	66,8
				15	1. Rajeun.	
				19	0,089	78,8
				20	2. Rajeun.	
	37	0,089	78,8			

Essai N ^o	Conc. en enzyme mgr./100 cm ³	Conc. en hydrate de carbone gr./100 cm ³	Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm ³	Dégradation %
30 Dégradation d'une solution d'amidon de « waxy maize » obtenue par extraction à l'eau à 65 ^o	0,8 II	0,090	1	0,020	22,2
			16	0,041	45,6
			19½	0,041	45,6
			20½	1. Rajeun.	
			39½	0,053	59,1
			47½	0,057	63,3
			49½	2. Rajeun.	
64	0,065	72,2			
31 Dégradation de la fraction « gel » de « waxy maize » obtenue par électrolyse	0,8 II	0,265	½	0,103	38,9
			14	0,127	47,9
			16	1. Rajeun.	
			23	0,173	65,3
			38	0,166	62,6
			38¼	2. Rajeun.	
			39	0,166	62,6

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique
et organique de l'Université.

168. Weitere Reinigungsversuche an Vitamin A₂

von P. Karrer und E. Bretscher.

(3. XI. 42.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ über das sog. Vitamin A₂ aus Hechtlebern hatten wir ein chromatographisches Reinigungsverfahren für diesen Stoff beschrieben, bei dem eine Calciumhydroxydsäule als Adsorbens diente.

Im vergangenen Winter wurde eine neue Menge von Hechtlebern gesammelt und auf unverseifbaren Rückstand verarbeitet. Das Gewicht des letzteren betrug 6,6 g. Es zeigte sich hierbei, dass in diesem Winteröl das Verhältnis von Vitamin A₂ zu Vitamin A (Axerophthol) gegenüber den Sommerölen von 1941 und 1942 sehr zugunsten des Vitamins A₂ verschoben war. Bei der Ausführung der Antimontrichlorid-Blaureaktion trat die durch Vitamin A hervorgerufene Bande 620 m μ nur noch sehr schwach auf. Aus diesem Rohprodukt liess sich hierauf durch dreimal wiederholte chromatographische Reinigung in der Calciumhydroxydsäule und eine Molekulardestillation ein Produkt gewinnen, in dessen Blauspektrum die

¹⁾ Helv. **24**, 161 E (1941).