MISE AU POINT SUR LA PRESENCE D'ACIDES GRAS CYCLOPROPENIQUES ET DE LEURS HOMOLOGUES SATURES DANS LES PLANTES

par Emile M. GAYDOU *

1. *Introduction*

En 1897 Freundler, en effectuant la pyrolyse du furoate de Baryum, observa la formation du cyclopropene (1-3). La même année, Halphen décrivait une réaction caractéristique des huiles de coton (4). Cette réaction, connue sous le nom de test de Halphen, a été très utilisée pour détecter la présence d'huile de coton, dans les huiles alimentaires adultérées. Elle s'est révélée ultérieurement comme une réaction caractéristique des acides gras cyclopropéniques. En effet, ce n'est qu'en 1952 que Nunn a découvert et déterminé la structure d'un acide gras cyclopropénique (5), l'acide stérculique, isolé à partir de l'huile de graine de *Sterculia foetida.* En 1957, un homologue de l'acide sterculique a été découvert dans certaines espèces de Malvacées et notamment dans l'huile de coton et qui a été appelé acide malvalique (6).

L'ingestion d'huile de coton brute par des animaux entraîne des désordes physiologiques qui ont été attribués à la présence de dérivés cyclopropéniques contenus dans ces huiles (7,8).

Deux mises au point, l'une portant sur la chimie des composés cyclopropéniques (9) et l'autre sur les propriétés physiologiques des acides gras cyclopropéniques (10) ont été publiées par un certain nombre de cherheurs en 1964-65.

Le but de cette étude est de faire le point des connaissances actuelles sur les acides gras cyclopropéniques et des acides gras cyclopropaniques que l'on rencontre très souvent avec leurs homologues

* Professeur à l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences (Aix-Marseille III), - Ecole Supérieure de Chimie de Marseille, rue Henri Poincaré, 13 397 MARSEILLE Cedex 4 FRANCE - détaché au département des Industries Agricoles et Alimentaires - Etablissement d'Enseignement Supérieur des Sciences Agronomiques (Université de Madagascar).

insaturés. Les principales méthodes de dosage et de détection de ces composés seront passés en revue. La répartition de ces acides gras particuliers et leur biosynthèse sera également décrite.

2. *Principaux acides gras cyclopropéniques et cyclopropaniques rencontrés dans les produits naturels*

Les acides gras cyclopropéniques (AGCPE) ainsi que leurs homologues saturés, les acides gras cyclopropaniques (AGCPA) ne sont pas largement répandus dans les plantes supérieures, mais on les rencontre très souvent, dans des proportions variables, dans les plantes appartenant à l'ordre des Malvales (11,12). Les formules des principaux AGCPE sont représentées sur la figure 1. Les acides malvalique et sterculique sont les plus fréquemment rencontrés dans les plantes. La teneur la plus élevée en acide malvalique a été observée dans l'huile de *Sterculia alata* et atteint 17,6 % (13). L'huile des *S. foetida* est très riche en acide sterculique avec une concentration qui varie entre 45 et 55 % (13-14). Deux autres AGCPE ont été caractérisé, l'acide sterculynique qui comporte une triple liaison à l'extrémité de la chaîne carbonée, dans *S. alata* avec une concentration de 8 % (15) et l'acide hydroxy-2 sterculique (20 %) dans une bombacacée : *pachira insignis* (16). Ces AGCPE n'ont été rencontrés jusqu'à présent que dans les végéteux.

Les AGCPA accompagnent fréquemment les AGCPE, généralement dans de faibles proportions (17). Toutefois, il a été montré récemment que certains d'entre eux, comme l'acide dihydrosterculique qui représente environ 40 % des acides gras de certaines huiles (17-19), peuvent être des composés prépondérants. Quelques AGCPA ont été mis en évidence également dans les lipides de certaines bactéries (11,12) comme l'acide méthylène-9, 10 hexadecanoïque (20) et l'acide lactobacillique (21). Les formules des principaux AGCPA sont représentées sur la figure 2.

3. *Analyses des acides gras cyclopropéniques*

Après avoir isolé l'acide sterculique de l'huile de *S. foetida*, Nunn (5) a pu établir sa structure à la suite d'une série de réactions chimiques qui sont représentées sur le schéma I.

L'analyse quantitative des lipides contenant des AGCPE pose des problèmes compte tenu de l'instabilité du cycle cyclopropénique sur les colonnes chromatographiques (22,23). Parmi les principales méthodes proposées dans la littérature, celles qui sont le plus souvent utilisées sont :

— la réaction de Halphen (4)

— la réaction de Durbetaki (24)

— la résonance magnétique nucléaire (25)

— l'analyse chromatographique des dérivés des AGCPE obtenus par l'action du nitrate d'argent dans le méthanol (23).

Nb de C	Formule	Nom scientifique	Nom commun
18	$CH_3(CH_2)_7C(=CH_2)C(CH_2)_6COOH$	methylène-8, 9 heptadecène-8 oïque	malvalique
19	$CH_3(CH_2)_7C(=CH_2)C(CH_2)_7COOH$	methylène-9, 10 octadecène-9 oïque	sterculique
19	$HC\equiv C(CH_2)_7C(=CH_2)C(CH_2)_6COOH$	methylène-8, 9 octadecène-8 cyne-17 oïque	sterculynique
19	$CH_3(CH_2)_7C(=CH_2)C(CH_2)_6CH(OH)COOH$	hydroxy-2 methylène-9, 10 octadecène-9 oïque	hydroxy-2 sterculique

Figure : 1

Principaux acides gras cyclopropéniques (AGCPE) rencontrés dans les végétaux.

Nb de C	Formule	Nom scientifique	Nom commun
17	$CH_3(CH_2)_5\ CH\ \overset{CH_2}{\diagup\ \diagdown}\ CH(CH_2)_7\ COOH$	methylène-9, 10 hexadécanoïque (cis)	
18	$CH_3(CH_2)_7\ CH\ \overset{CH_2}{\diagup\ \diagdown}\ CH(CH_2)_6\ COOH$	methylène-8, 9 heptadécanoïque (cis	dihydromalvalique
19	$CH_3(CH_2)_7\ CH\ \overset{CH_2}{\diagup\ \diagdown}\ CH(CH_2)_7\ COOH$	methylène-9, 10 octadécanoïque (cis)	dihydrosterculique
19	$CH_3(CH_2)_5\ CH\ \overset{CH_2}{\diagup\ \diagdown}\ CH(CH_2)_9\ COOH$	methylène-11, 12 octadécanoïque (cis)	lactobacillique

Figure 2

Principaux acides gras cyclopropaniques (AGCPA) rencontrés dans les végétaux et les bactéries

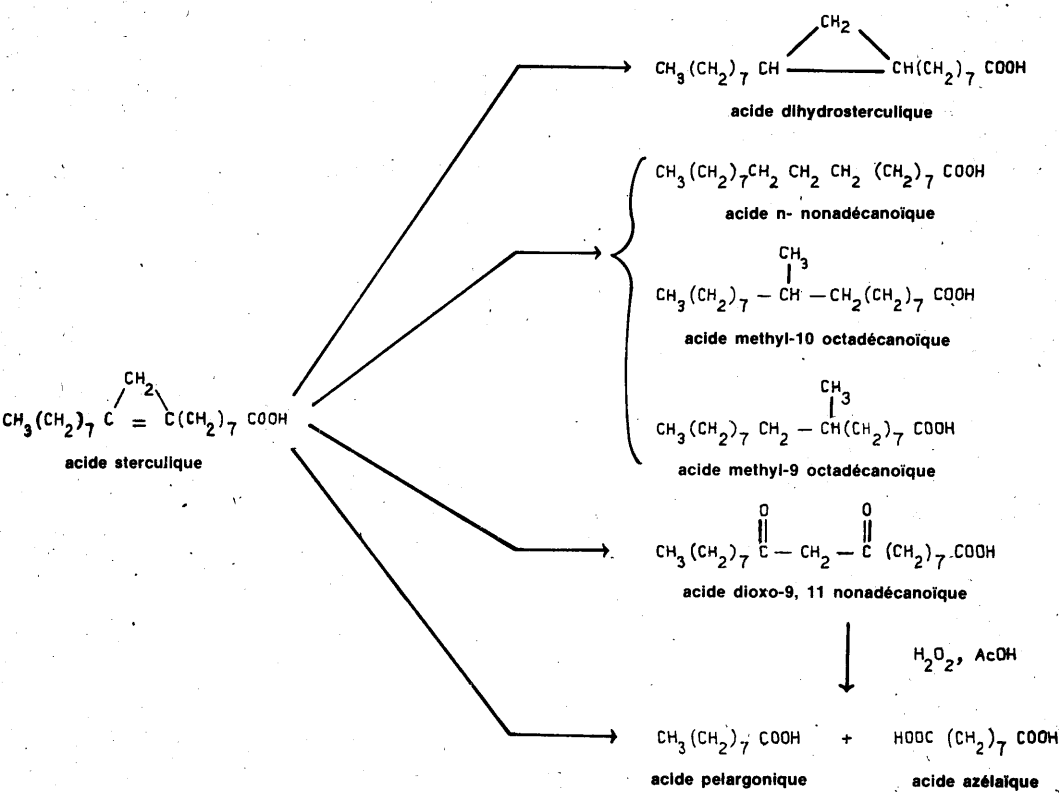

Schéma I

Détermination de la structure de l'acide sterculique (5)

Un certain nombre de ces méthodes ont été étudiées de façon comparative par Coleman (26). L'addition de méthane-thiol sur le cycle cyclopropéniqueconduit à un thioéther qui peut être chromatographié mais Coleman (26) a constaté que cette méthode n'est ni reproductible ni linéaire. Récemment nous avons montré que l'utilisation de colonnes capillaires en verre permet le dosage des esters méthyliques des AGCPE avec une dégradation négligeable (27-29). En effet, bien que l'énergie de tension du cycle cyclopropénique soit assez élevée (54 kcal. mol^{-1}) (67), le réarrangement thermique des composés cyclopropéniques nécessite des températures élevées, généralement supérieures à 150°C (68). Par ailleurs, l'énergie d'activation de l'ouverture du cycle se situe autour de 35 kcal. mol^{-1} (68,69).

3.1. Réaction de Halphen

Les travaux portant sur la réaction de Halphen sont trop nombreux pour être tous cités dans cet article (9). Le test est très simple à mettre en œuvre : des volumes égaux (1 ml) d'huile, d'alcool amylique et de sulfure de carbone contenant 1 % de soufre sont placés dans un tube à essai et chauffés sur un bain marie pendant 10 à 15 min. Une coloration rose-rouge caractéristique apparaît en présence d'AGCPE. Cette méthode à été modifiée ultérieurement pour effectuer une analyse quantitative (30,31).

3.2. Réaction de Durbetaki

L'acide bromhydrique anhydre s'additionne très rapidement à 55°C sur le cycle cyclopropénique en utilisant comme solvant un mélange benzène-acide acétique (24). Ce dosage est caractéristique si l'huile ne contient pas d'oxygène oxiranique. Des variantes de cette réaction ont été proposées (26,32) mais des interférences peuvent se produire avec l'huile de coton et le virage de l'indicateur est difficile à observer notamment dans le cas d'huiles brutes fortement colorées. C'est pourquoi un dosage potentiométrique a été récemment proposé (78) ou bien, l'excès d'acide bromhydrique est dosé en retour par de l'aniline (79).

3.3. Résonance magnétique nucléaire

L'étude du spectre de RMN de l'acide sterculique montre un pic caractéristique du méthylène du cycle cyclopropénique à 9,2 τ (33,34). Cette caractéristique a été utilisée par Pawlowski et al. (25) pour doser les AGCPE contenus dans les lipides. Une bonne précision est obtenue pour des concentrations en AGCPE allant de 1 à 100 %. A une concentration de 10 % la méthode par RMN est précise à 0,5 %. Le déplacement chimique du méthylène cyclopropénique est fonction du solvant (25).

3.4. *Analyse chromatographique des dérivés des AGCPE*

Il est à souligner que toutes les méthodes précédemment décrites ne permettent pas de doser spécifiquement les AGCPE. Il s'agit de dosages des AGCPE totaux, or la plupart des huiles contenant ce type d'acides gras comporte dans presque tous les cas simultanément au moins deux AGCPE. Une méthode chromatographique apparaît donc comme une méthode de choix pour ce genre de dosage. Pour éviter la dégradation du cycle cyclopropénique au cours de la préparation des esters méthyliques, la méthode généralement préconisée consiste à effectuer une méthanolyse en présence de méthylate de sodium (35). Les AGCPE sont ensuite transformés en dérivés plus stables par l'action du nitrate d'argent dans du méthanol en utilisant le procédé décrit par Schneider et al. (23). Pour chaque AGCPE, deux ethers méthoxylés et deux composés énoniques sont formés. En nous référant aux travaux de Padwa et al. (36) publiés en 1981, sur l'étude de l'isomérisation de dérivés cyclopropéniques catalysés par des sels d'argent nous proposons le mécanisme représénté sur le schéma II pour expliquer la formation de ces dérivés méthoxylés et énoniques, à partir des acides malvalique et sterculique. L'ion argent se comporte comme un acide de Lewis qui attaque le cycle cyclopropénique pour donner les ions argentocarbonium (I), et (I') (schéma II). La formation de cet ion argentocarbonium pourrait débuter par une attaque de la double liaison du cyclopropène sur l'ion Ag^+ suivie par une ouverture rapide du cation cyclopropyle (36). La conversion des acides malvalique et sterculique en dérivés méthoxylés et énoniques peut s'expliquer en termes de réaction d'oxydo-réduction. En effet, la réduction de Ag^+ en argent métallique a déjà été signalée par Koser et al. (37). L'utilisation de colonnes capillaires en verre imprégnées de Carbowax 20 M et de BDS nous a permis de séparer les deux éthers isomères des acides malvalique et sterculique (18 : CM_1 et 18 : CM_2 ; 19 : CM_1 et 19 : CM_2 respectivement) ainsi que les deux dérivés énoniques (18 : CC_1 et 18 : CC_2 ; 19 : CC_1 et 19 : CC_2 respectivement), comme le montre le chromatogramme de la figure 3 dans le cas de l'huile de kapok *(Ceiba pentandra)* (27). Nous avons pu par ailleurs caractériser par couplage CPG-SM la présence de l'ester méthylique de l'acide dihydrosterculique (19 : CA, figure 3). L'acide dihydromalvalique (18 : CA) à une longueur de chaîne équivalente (LCE) identique à celle de l'acide cis-vaccénique (18 : 1 ω 7) (27).

3.5. *Analyse chromatographique des esters méthyliques des AGCPE sans dérivatisation préalable*

Nous avons montré récemment que l'analyse chromatographique des esters méthyliques totaux d'huiles contenant des AGCPE sans dérivatisation préalable est possible en utilisant des colonnes capillaires en verre imprégnées de Carbowax 20 M ou de BDS (27). En effet, les esters méthyliques des acides malvalique et sterculique ont pu être identifiés par couplage CPG-SM (28). Un exemple de chromatogramme obtenu avec de l'huile de kapok est donné dans la figure 4. Nous

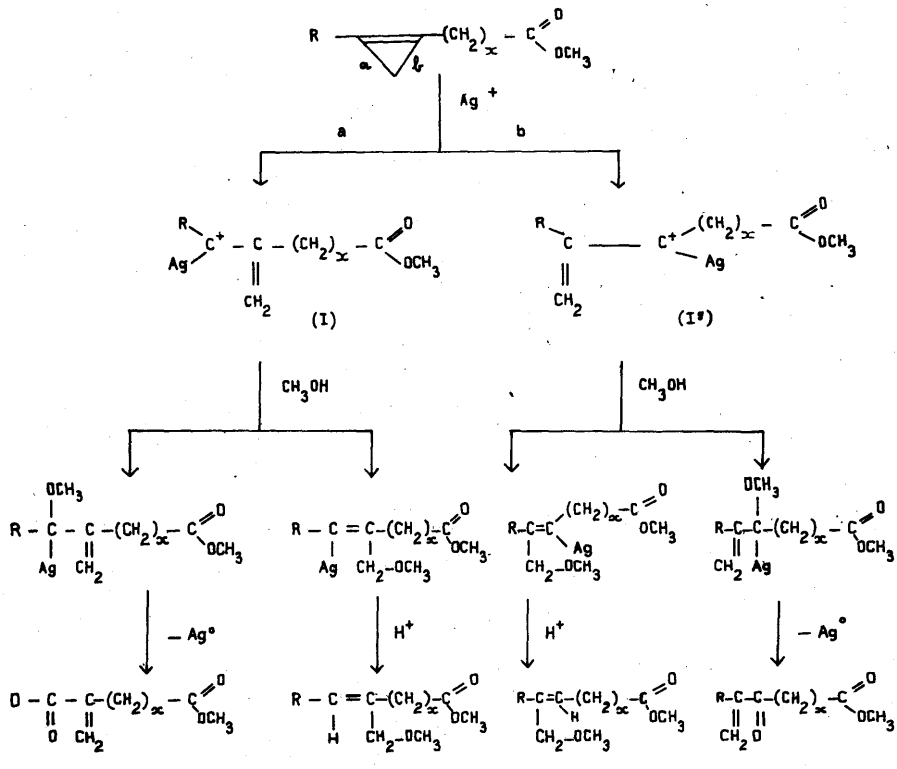

Schéma II

Mécanisme de formation des dérivés méthoxylés et énoniques par action du méthanol en présence du nitrate d'Argent

R = $CH_3 - (CH_2)_7 -$ x = 6 : **malvalate de méthyle**

x = 7 : **sterculate de méthyle**

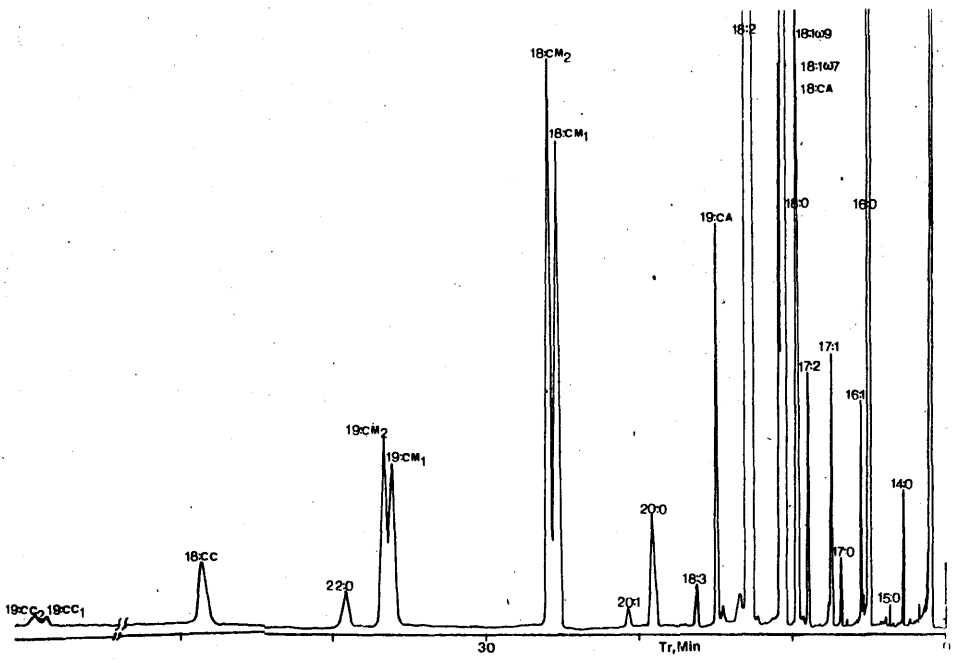

FIGURE 3

Chromatogramme des esters méthyliques d'une huile de kapok après réaction avec du méthanol en présence de nitrate d'argent (27). Colonne capillaire en verre : Carbowax 20 M, 35 m. Température du four 190°C. Identification des pics : 18 : CA : dihydromalvalate de méthyle ; 19 : CA : dihydrosterculate de methyle ; 18 : CM_1 et 18 : CM_2 : dérivés methoxylés du malvalate ; 19 : CM_1 et 19 : CM_2 : dérivés méthoxylés du sterculate ; 18 : CC : dérivés économiques du malvalate ; 19 : CC_1 et 19 : CC_2 : dérivés énoniques du sterculate.

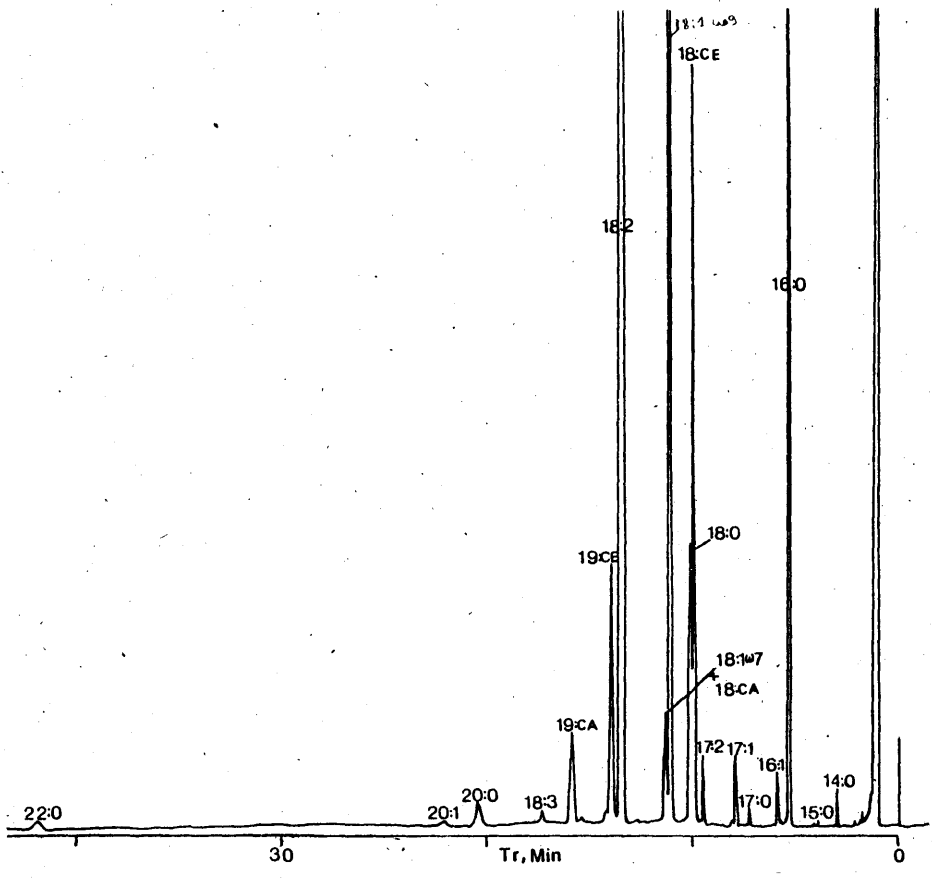

FIGURE 4

Chromatogramme des esters méthyliques d'une huile de kapok sans dérivatisation (27). Conditions et identifications des pics comme dans la figure 3. 18 CE malvalate de méthyle ; 19 : CE : sterculate de méthyle.

avons comparé la précision des résultats obtenus par cette nouvelle méthode rapide à ceux obtenus par la méthode de Durbetaki avec l'acide bromhydrique (24), par la RMN (25) et par CPG après dérivatisation. Le tableau I donne un exemple de résultats obtenus avec des huiles de coton, de kapok et d'huiles d'arachides adultérées par 10 % d'huile de coton et 5 % d'huile de kapok (27). Ce tableau I montre que la RMN est peu précise pour déterminer des teneurs en AGCPE inférieures à 1 %. Le dosage avec l'acide bromhydrique est imprécis lorsque les huiles sont fortement colorées. On peut remarquer que l'analyse par CPG des esters méthyliques des AGCPE sans dérivatisation préalable donne de meilleurs résultats à des températures relativement basses (150°C pour BDS, 170°C pour Carbowax 20 M). Une étude comparative de ces différentes techniques a été effectuée pour déterminer la teneur en AGCPE de dix échantillons de sept espèces de baobab (28,29). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II. On peut remarquer la bonne concordance des résultats obtenus par les différentes méthodes de dosage. Il est à souligner que seule la méthode chromatographique permet de connaître la teneur des différents acides gras cyclopropéniques et cyclopropaniques.

4. Répartition des AGCPE et des AGCPA dans le règne végétal

C'est dans les lipides de certaines bactéries et notamment dans *Lactobacillus arabinosus* (38,39), *L. cassi* (40) et *L. delbrueckii* (41) que l'on a trouvé des quantités non négligeable d'un acide gras non usuel de formule $C_{19}H_{36}O_2$. L'étude aux rayons X a montré qu'il s'agissait de l'acide méthylène-11,12 octadécanoïque (figure 2), que l'on a appelé acide lactobacillique (21,42). Un AGCPA en C_{17} (figure 2) a été trouvé dans les lipides de *Escherichia coli* (20,43) de *Pasteureila pestis* et *B. Subtilis* (44). Cet acide a été trouvé également avec les acides dihydrosterculique et lactobacillique dans *Salmonella triphimarium* (20). On peut noter que d'une part les bactéries ne contiennent pas d'AGCPE et que d'autre part, si les plantes supérieures contiennent à la fois des AGCPE et des AGCPA, l'acide lactobacillique n'a jamais été signalé dans celles-ci.

4.1. Principales familles de plantes contenant des AGCPE et des AGCPA

La présence d'AGCPE tels que les acides malvalique et sterculique a été observée dans de nombreuses espèces de plantes appartenant aux familles des Malvacées, Bombacacées, Sterculiacées et Tiliacées (9,10,17,22,45). Nous avons montré récemment que les baobab d'origine Africaine, Malgache et Australienne, qui appartiennent à la famille des Bombacacées contiennent entre 5 et 14 % d'AGCPE (Tableau II) (28,29). Toutes ces familles de plantes font partie de l'ordre des Malvales. Dans une étude relative à 113 familles de plantes, Earle et al. (46) ont montré que les AGCPE pouvaient se rencontrer dans d'autres familles n'appartenant pas à l'ordre de Malvales. C'est ainsi que la présence d'AGCPE a été mise en évidence dans les Styracacées (ordre des Ebenales), Rubiacées

TABLEAU 1

Comparaison de la Teneur en AGCPE d'Huiles de Coton, Kapok et d'Arachide adultérées en utilisant diverses méthodes de dosage (27)

Méthode	Phase de la colonne CPG	Temp. (°C)	Echantillons d'huiles [a]						
			Coton			Kapok		Arachide [b]	
			1	2	3	4	5	6	7
RMN		ambiante	1,0	1,0	1,0	10,2	9,7	—	—
H Br		55	2,8[c]	1,3[c]	—	11,9	11,9	0,9	—
CPG après	BDS	150	0,4	0,6	—	10,7	11,3	0,2	0,1
dérivatisation	Carbowax 20 M	190	0,5	0,6	—	10,9	11,1	0,1	0,1
CPG	BDS	150	0,8	0,7	0,5	12,1	11,9	0,2	tr
(analyse directe)	Carbowax 20 M	170	—	—	—	9,3	—	—	—
		180	0,5	0,5	0,5	8,3	—	—	—
		190	—	—	—	7,0	6,0	tr	tr

a Pourcentage en poids d'AGCPE.

b Huiles d'arachide adultérées avec 10 % d'huile de coton (6) et 5 % d'huile de kapok (7).

c Huiles colorées masquant la fin du virage de l'indicateur coloré.

TABLEAU II

Comparaison de la Teneur en AGCPE de quelques Huiles de Baobab en utilisant diverses Méthodes (28,29)

Méthode	Colonne	Temp. (°C)	Echantillons d'huiles [a] (Adansonia)									
			A. grandidieri			A. za		A. digitata	A. fony	A. madagascariensis	A. suarezensis	A. gregorii
			1	2	3	4	5[b]	6	7	8	9	10
H Br		55	13,1	18,5	14,6	8,8	6,2	1,8	3,8	7,5	11,7	—
RMN		ambiante	13,7	14,8	14,7	8,9	8,2	3,3	4,1	5,8	12,1	—
CPG après	BDS	150	12,6	—	—	8,4	—	—	5,6	—	11,3	—
dérivatisation	Carbowax 20 M	190	12,3	—	—	8,2	—	—	6,2	—	11,3	—
CPG	BDS	150	13,9	14,3	15,3	9,6	7,8	4,7	6,7	8,1	12,0	5,7
(analyse directe)	Carbowax 20 M	190	12,7	14,0	13,4	8,3	7,3	5,1	5,8	7,2	10,3	—

[a] Poucentage en poids d'AGCPE.

[b] A. za variété boinenais.

(ordre des Rubiales) et des Légumineuses (ordre des Rosales). Plus récemment Vickery (17) a pu déterminer la teneur en AGCPE et AGCPA contenue dans les graines de plantes des familles de Sapotacées et Ebenacées (ordre des Ebenales), Anacardiacées, Celastracées et Sapindacées (ordre des Sapindales) et Rhamnacées (Rhamnales). Les AGCPA accompagnent généralement dans de faibles proportions les AGCPE dans les plantes supérieures (17,28,29,45), mais peuvent devenir dans certains cas des constituants prépondérants. C'est ainsi que l'acide dihydrosterculique représente 17 % de l'huile de *Euphoria longan* (47) et plus de 40 % de l'huile de *Litchi sinensis* (famille des Sapindacées) (17-19).

4.2. Evolution de la composition en acide gras en fonction de la maturité

Shenstone et Vickery (14,48) ont observé que les AGCPE et les AGCPA représentent des proportions non négligeables des lipides extraits des feuilles, des racines et des graines d'un certain nombre d'espèces de Malvacées. La détermination de la composition en acides gras effectuées par Yano et al. (49) sur un certain nombre de Malvacées et notamment sur les graines de *Malva parviflora* a montré que la concentration en AGCPE passe par un maximum lorsque les graines sont immatures. Nous avons observé le même phénomène dans le cas d'une espèce de baobab : *Adansonia za* (28). Ces résultats sont rassemblés dans le tableau III. On peut ainsi remarquer que la teneur en acides cycliques totaux atteint 34 % et 33 % dans le cas de graines immatures de *M. Parviflora* et de *A. za* alors qu'elle n'est plus que de 2 % et de 14 % respectivement dans les graines à maturité. Ce même genre de variation a été observé également dans le cas des graines de kapok *(Ceiba Pentandra* (75). Ce phénomène est assez différent de celui observé dans les bactéries puisque les AGCPA s'accumulent après la phase de croissance (50 - 52).

4.3. Répartition des AGCPE et des AGCPA entre les principales classes de lipides

La répartition des AGCPA parmi les principales classes de lipides des bactéries a été établie par Hildebrand et al. (53) et Van Golde et al. (54). Dans le cas de *Lavatera olbia rosea* (Malvacées), la répartition des AGCPE et des AGCPA a été étudiée par Yano et al. (49). Les résultats du Tableau IV montrent que les acides gras cycliques se trouvent essentiellement dans la fraction des lipides neutres (triglycérides) et en beaucoup plus faible proportion dans la fraction phosphatidylcholine. Le même phénomène a été observé dans le cas des lipides de feuilles de quatre espèces de Malvacées (49). Dans le cas des bactéries, la répartition est différente puisque l'on observe essentiellement les AGCPA dans les phospholipides et notamment dans la fraction phosphatidyléthanolamine (50).

TABLEAU III

Composition en Acides Gras (% poids) des Lipides de Graines de Malva parviflora et Adansonia za à différents Stades de Maturation (28, 49).

Graine (réf)	Maturité	Saturés totaux	18 : 1	18 : 2	18 : 3	Malvalique	Sterculique	dihydrosterculique	Cycliques totaux
M. parviflora (49)	très immature	30,0	13,6	19,6	18,0	7,4	6,4	5,0	18,8
	immature	25,8	11,3	16,8	12,0	20,0	9,8	4,3	34,1
	mûre	22,8	7,5	65,1	2,5	0,8	1,3	tr	2,1
A. za (28)	immature	26,5	15,9	20,9	1,7	27,7	2,9	2,2	32,8
	mûre	27,6	29,7	25,6	1,4	6,7	2,9	4,6	14,2

TABLEAU IV

Distribution (% poids) des Acides Gras Cyclopropéniques (AGCPE) et Cyclopropaniques (AGCPA) entre les Principales classes de Lipides dans les Graines Immatures de Lavatera Olbia rosea (49)

Classe de lipides	A. malvalique	A. stérculique	A. dihydrosterculique
Lipides totaux	10,8	5,6	10,3
Lipides neutres	14,7	6,5	14,0
Phosphatidyl choline	6,8	4,8	5,6
Phosphatidyl ethanolamine	0,2	1,0	0,5
Phosphatidyl inositil	0,3	2,4	1,0
Digalactosyl diglycéride	1,2	2,5	1,8

4.4. Position des AGCPE dans les molécules de triglycérides

Cette étude a été réalisée par Kaimal et Lakshminarayana (75) sur l'huile de kapok. Les AGCPE réagissent sur la lipase pancréatique utilisée pour réaliser la lipolyse, par l'intermédiaire des fonctions S-H de l'enzyme et du cycle cyclopropénique. Pour éviter cet inconvénient les triglycérides sont d'abord dérivatisés par l'action du méthanol en présence de nitrate d'argent avant de réaliser l'hydrolyse enzymatique.

Les AGCPE se trouvent essentiellement en position 2 avec toutefois une diminution de la proportion relative au cours de la maturation. Ces auteurs, n'ayant pas observé la présence d'AGCPE dans les diglycérides, les monoglycérides et les phospholipides, supposent qu'ils sont introduit au stade final de la biosynthèse des triglycérides. Les AGCPE passent ensuite en position 2 comme cela a déjà été observé au cours de la maturation des graines de tournesol (76) et de soja (77), pour d'autres acides gras.

5. Biosynthèse des AGCPE et des AGCPA

Le mécanisme de la biosynthèse des AGCPA des bactéries a été défini par plusieurs chercheurs et a fait l'objet de deux mises au point (12,55) et d'un travail récent réalisé par Buist et Mac Lean (74).

Johnson et al. (58) ont montré, en utilisant de la L - [$^{14}CH_3$] méthionine que le groupement méthyle de ce composé est le précurseur de la formation du cycle cyclopropanique dans le cas des plantes. Ce résultat a été confirmé par Yano et al. (57) qui ont observé que le processus fait intervenir la formation, dans une première étape, de l'acide dihydrosterculique à partir de l'acide oléïque (schéma III). Ce résultat a pu être montré en utilisant de l'acide oleïque - 1 ^{14}C.

L'acide dihydrosterculique est ensuite transformé en acide sterculique par une enzyme désaturase. Ces résultats montrent que l'hypothèse formulée par Smith et Bu'Lock (58,59) dans laquelle le groupement méthylène de la méthionine s'additionne sur un dérivé acétylénique n'est pas valable. La transformation en acides dihydromalvalique et malvalique fait intervenir une oxydation en α de la fonction acide, déjà signalée dans les graines et les feuilles d'autres plantes (60,61).

6. Propriétés physiologiques des AGCPE

Les effets physiologiques des AGCPE ont fait l'objet d'une mise au point en 1965 (10)

Les effets dû à la présence d'AGCPE dans l'alimentation de poules pondeuses font intervenir le métabolisme des acides gras, déjà signalé lors de l'altération de la composition en acides gras des lipides des jaunes

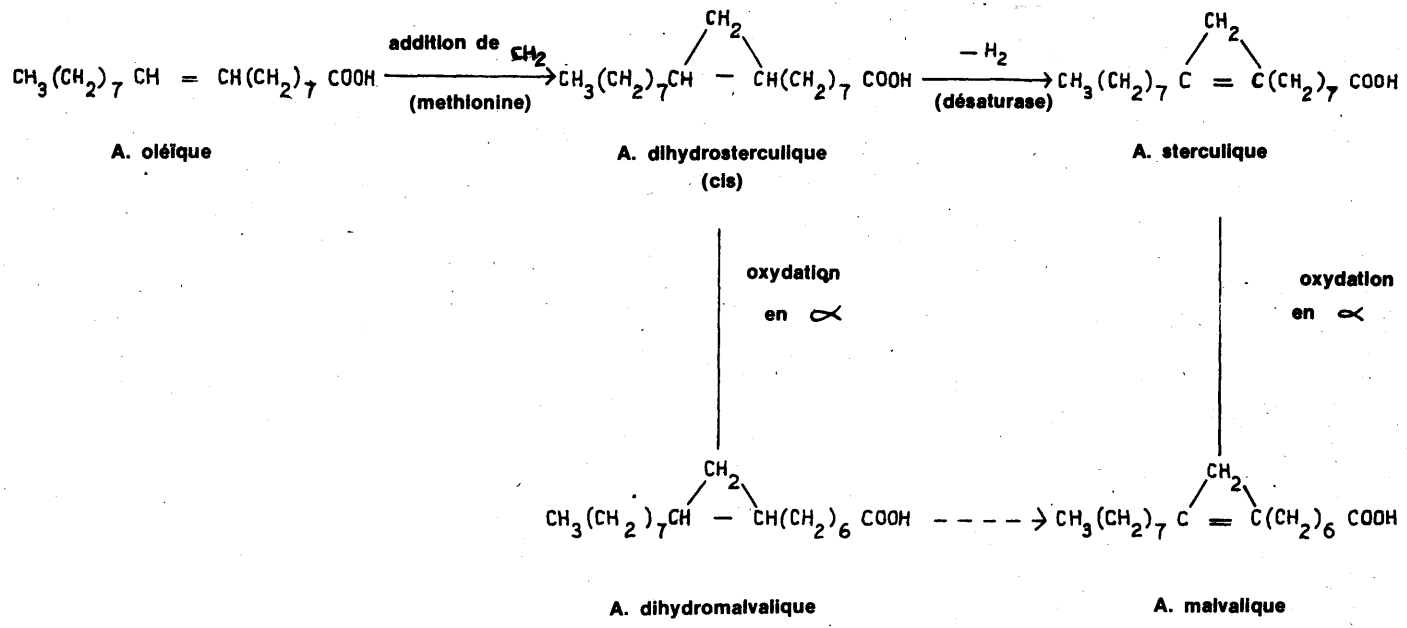

Schéma III

Biosynthèse des acides gras cyclopropeniques et cyclopropaniques (57)

d'œufs (10,71), le changement de couleur blanc-rose des œufs stockés, le changement de pH du blanc et du jaune d'œufs (3), une diminution de la ponte (72) et un retard dans la maturité sexuelle des poules (73). Abou-Ashour et Edwards (63) ont étudié l'influence de différents taux d'huile de *Sterculia foetida* compris entre 0.01 et 0.1 % dans l'alimentation de pondeuses (Leghorn). L'intensité du changement de couleur du blanc d'œuf semble lié à la quantité d'huile de *S. foetida* ingérés. Le niveau minimum qui provoque le changement de couleur est de 0.02 % lorsque les poules reçoivent cette alimentation pendant 2 à 3 semaines. La proportion des acides palmitique et stéarique augmente alors que la proportion d'acides palmitoléique et oleïque diminue comme le montre le schéma IV. L'acide linoléique est comparativement peu modifiée (63).

Dans le cas de la truite Arc-en-ciel *(Salmo gairdneri)*, l'influence du sterculate de méthyle (de 0 à 200 ppm) dans l'alimentation entraîne les mêmes changements au niveau de la proportion relative des acides gras. Le rapport stéarique/oléïque augmente très nettement lorsque les truites sont nourries avec du sterculate de méthyle (64). La croissance des truites est partiellement inhibée comme le montre le schéma V. Ces résultats indiquent que l'activité de l'acide stéarique ou de l'acide palmitique acyl désaturase est inhibée de la même façon que celle observée avec les animaux à sang chaud (64).

On suppose que l'activité biologique des AGCPE pourrait être due à une réaction entre le cycle cyclopropénique et les groupements sulfhydrile des protéines (62). Plus récemment, un certain nombre de chercheurs ont montré que ces AGCPE auraient des propriétés cancérigènes (63-66).

7. *Conclusion*

Si l'on considère l'intérêt économique de certaines huiles contenant des AGCPE comme les huiles de coton, de kapok et de baobab et leur toxicité vis à vis des animaux, les recherches doivent s'orienter vers l'étude de processus permettant d'éliminer ces acides gras particuliers susceptibles de présenter ces inconvénients. D'autre part, compte tenu de la réactivité particulière du cycle cyclopropénique (36,70), il ne paraît pas exclu de trouver et de mettre au point des réactions chimiques permettant de valoriser ces produits naturels qui se rencontrent à de très fortes concentrations dans certaines graines. On a pu montrer récemment que ces acides gras ne se trouvent pas seulement dans les plantes appartenant à l'ordre des Malvales, mais aussi à d'autres ordres (Ebenales, Sapindales, . . .). Un screening systématique des huiles de graines des espèces de plantes appartenant à ces ordres, dans un but de recherche fondamentale et du point de vue de l'économie botanique serait souhaitable.

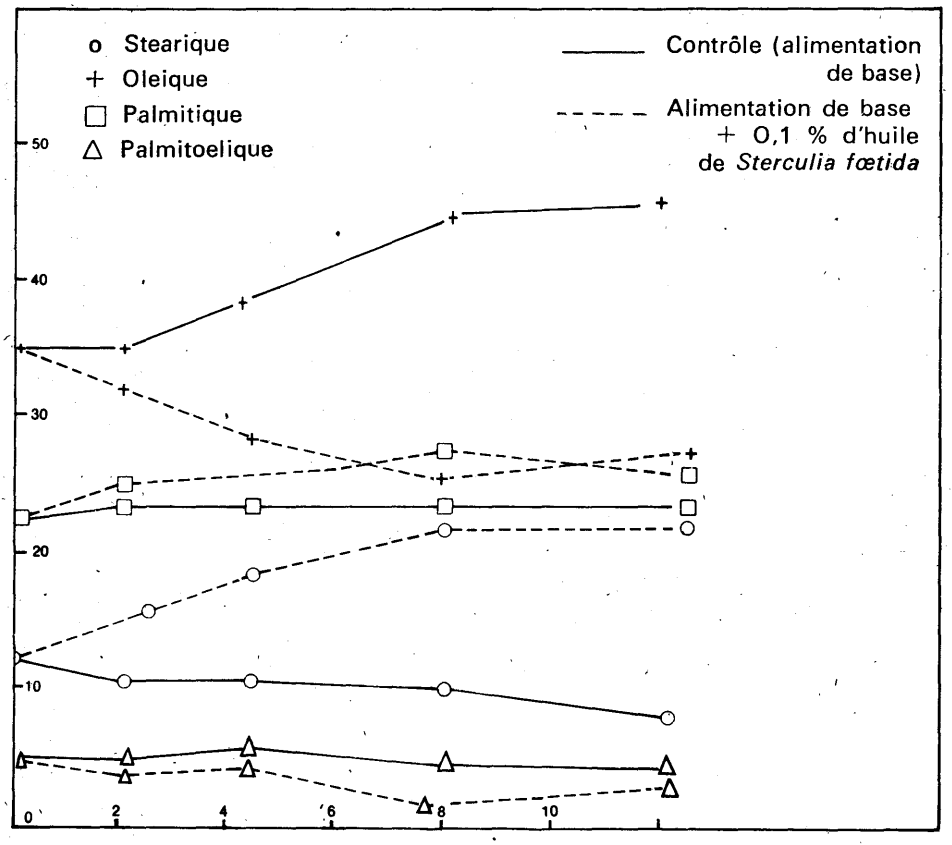

Schéma IV : Influence de l'huile de *Sterculia fœtida* sur la composition en Acides Gras des lipides du jaune d'œuf (63).

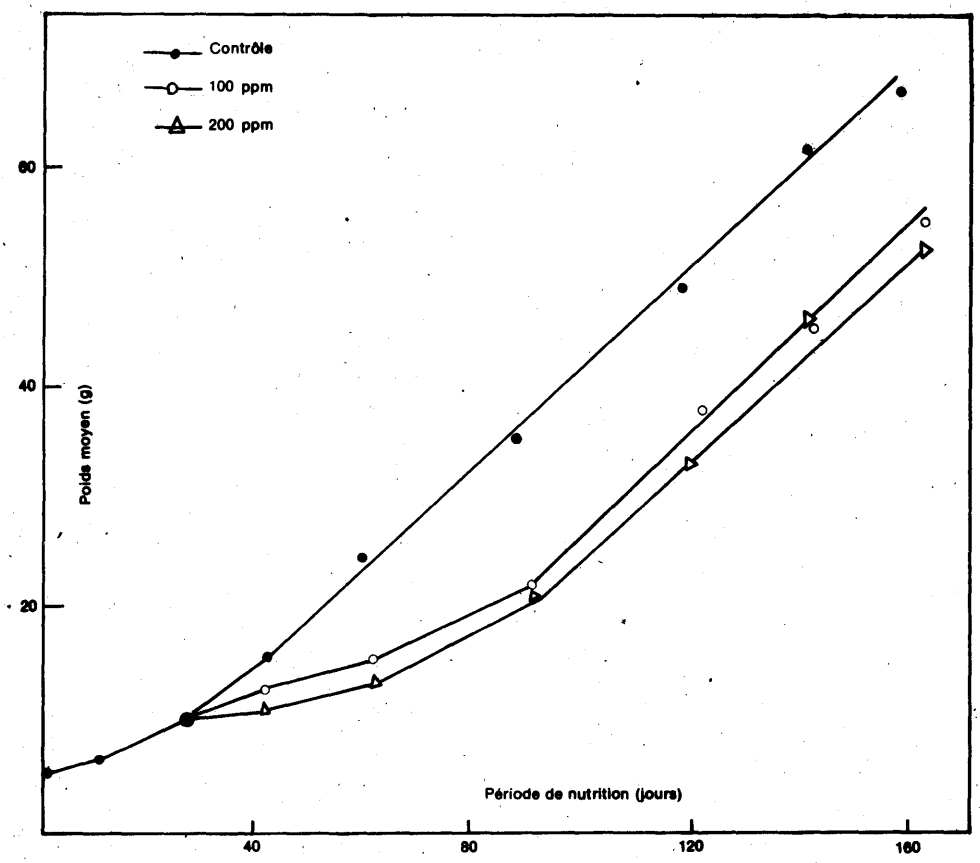

Schéma V : Croissance de truites alimentées avec du sterculate de méthyle (64).

8. Références

1. - M. P. FREUNDLER
C. R. ACAD. SCI., 124 1157 (1897).

2. - M. P. FREUNDLER
BULL. SOC. CHIM. FRANCE, 17, 614 (1897).

3. - M. P. FREUNDLER
BULL. SOC. CHIM. FRANCE, 17, 609 (1897).

4 - G. HALPHEN
J. PHARM., 6, 390 (1897).

5 - J. R. NUNN
J. CHEM. SOC., 313 (1952).

6 - J. J. MACFERLANE, F. S. SHENSTONE, J. R. VICKERY
NATURE, 179, 830 (1957).

7 - R. J. EVANS, S. L. BANDEMER et J. A. DAVIDSON
J. NUTR., 76, 314 (1962).

8 - F. S. SHENSTONE et J. R. VICKERY
POULTRY SCI., 38, 1055 (1959).

9 - F. L. CARTER et V. L. FRAMPTON
CHEM. REV., 64, 497 (1964).

10 - R. A. PHELPS, F. S. SHENSTONE A. R. KEMMERER et R. J. EVANS
POULTRY SCI., 44, 358 (1965).

11 - C. R. SMITH Jr.
dans « Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids », Vol 11, Partie I. R. T. Holman éditeur, Pergamon Press, Oxford, pp 139-177 (1970).

12 - W. W. CHRISTIE
dans « Topics in Lipid Chemistry », Vol 1, F. D. GUNSTONE éditeur, Logos Press Ltd., London, pp 1 - 49 (1970).

13 - R. O. BADAMI, K. B. PATIL, Y. V. SUBBARAO, G. S. R. SASTRI et G. K. VISHVANATHRAO
FETTE SEIF. ANSTRICH. 82, 317 (1980).

14 - F. S. SHENSTONE et J. R. VICKERY,
NATURE, 190, 168 (1961).

15 - A. W. JEVANS et C. Y. HOPKINS
TET. LETTERS, 2167 (1968).

16 - L. J. MORRIS et S. W. HALL
Chem. Ind., 32 (1967).

17 - J. R. VICKERY
J. AMER. OIL CHEM. SOC., 57, 87 (1980).

18 - M. S. F. LIE KEN JIE et M. F. CHAN
J. C. S. CHEM. COMMUN., 78 (1977).

19 - E. M. GAYDOU, A. RALAIMANARIVO et J. P. BIANCHINI
(résultats non publiés).

20 - T. KANESHIRO et A. G. MARR
J. BIOL. CHEM., 236, 2615 (1961).

21 - K. HOFMANN, G. J. MAROO et G. A. JEFFREY
J. AMER. CHEM. SOC., 5717 (1958).

22 - J. H. RECOURT, G. JURRIENS et H. SCHMITZ
J. CHROMATOGR., 30, 35 (1967).

23 - E. L. SCHNEIDER, S. P. LOKE et D. T. HOPKINS
J. AMER. OIL CHEM. SOC., 45, 585 (1968).

24 - A. J. DURBETAKI
ANAL. CHEM., 28, 2.000 (1956).

25 - N. E. PAWLOWSKI, J. E. NIXON et R. O. SINNHUBER
J. AMER. OIL CHEM. SOC., 49, 387 (1972).

26 - E. O. COLEMAN
J. ASS. OFF. ANAL. CHEM., 53, 1209 (1970).

27 - J. P. BIANCHINI, A. RALAIMANARIVO et E. M. GAYDOU
ANAL. CHEM., 53, 2194 (1981).

28 - A. RALAIMANARIVO, E. M. GAYDOU et J. P. BIANCHINI
LIPIDS, 1982, 17, 1 - 10.

29 - E. M. GAYDOU, A. RALAIMANARIVO et J. P. BIANCHINI
J. SCI. FOOD AGRIC., (sous presse).

30 - A. V. BAILEY et AL.
J. AMER. OIL CHEM. SOC., 42, 422 (1965).

31 - T. W. HAMMONDS, J. A. CORNELIUS et L. TAN
ANALYST, 96, 659 (1971).

32 - D. A. ROSIE et G. B. SHONE
ANALYST, 94,477 (1969).

33 - C. Y. HOPKINS et H. J. BERNESTEIN
CAN. J. CHEM., 37, 775 (1959).

34 - K. L. RINEHART JR., W. A. NILSON et H. A. WHALEY
J. AMER. CHEM. SOC., 80, 503 (1958).

35 - F. E. LUDDY, R. A. BARFORD et R. W. RIEMENSCHNEIDER
J. AMER. OIL CHEM. SOC., 37, 447 (1960)

36 - A. PADWA, T. J. BLACKLOCK et R. LOZA
J. AMER. CHEM. SOC., 103, 2404 (1981).

37 - G. F. KOSER et J. N. FAIRCLOTH
J. ORG. CHEM., 41, 583 (1976).

38 - K. HOFMANN et R. A. LUCAS
J. AMER. CHEM. SOC., 72, 4328 (1950).

39 - K. HOFMANN, R. A. LUCAS et S. M. SAX
J. BIOL. CHEM., 195, 473 (1952).

40 - K. HOFMANN et S. M. SAX
J. BIOL. CHEM., 205, 55 (1953).

41 - K. HOFMANN, D. S. HENIS et C. PANOS
J. BIOL. CHEM., 228, 349 (1957).

42 - T. BROTHERTON et G. A. JEFFREY,
J. AMER. CHEM. SOC., 79, 5132 (1957).

43 - S. DANCHY et J. ASSELINEAU
C. R. ACAD. SCI., 250, 2635 (1960).

44 - J. ASSELINEAU
ANN. INST. PASTEUR, 100, 109 (1961).

45 - N. B. BOHANNON et R. KLEIMAN
LIPIDS, 13, 270 (1978).

46 - F. R. EARLE et Q. JONES
ECON. BOT., 16, 221 (1962).

47 - R. KLEIMAN, F. R. EARLE et I. A. WOLFF
LIPIDS, 4, 317 (1969).

48 - F. S. SHENSTONE J. R. VICKERY et A. R. JOHNSON
J. AGR. FOOD CHEM., 13, 410 (1965).

49 - I. YANO, B. W. NICHOLS, L. J. MORRIS et A. T. JAMES
LIPIDS, 7, 30 (1972).

50 - J. H. LAW, H. ZALKIN et T. KANESHIRO
BIOCHIM. BIOPHYS. ACTA, 70, 143 (1963).

51 - M. KATES, G. A. ADAMS et S. M. MARTIN
CAN. J. BIOCHEM., 42, 461 (1964).

52 - V. A. KNIVETT et J. CULLEN
BIOCHEM. J., 96, 771 (1965).

53 - J. G. HILDEBRAND et J. H. LAW
BIOCHEMISTRY, 3, 1304 (1964).

54 - L. M. G. VAN GOLDE et L. L. M. VAN DEENEN
CHEM. PHYS. LIPIDS, 1 ; 157 (1967)

55 - W. M. O LEARY
dans « Transmethylation and Methionine Biosynthesis », F. SCHLENK et S. K. CHAPIRO éditeurs, University of Chicago Press, Chicago, p. 94 (1965).

56 - A. R. JOHNSON, J. A. PEARSON, F. S. SHENSTONE, A. C. FOGERTY et J. GIOVANELLI
LIPIDS, 2, 308 (1967).

57 - I. YANO, L. J. MORRIS, B. W. NICHOLS et A. T. JAMES
LIPIDS, 7, 35 (1972).

58 - G. N. SMITH et J. D. BU'LOCK
BIOCHEM. BIOPHYS. RES. COMMUN., 17, 433 (1964).

59 - G. N. SMITH et J. D. BU'LOCK,
CHEM. et IND. (London) p. 1840 (1965).

60 - C. HITCHCOCK et A. T. JAMES
BIOCHEM. BIOPHYS. ACTA, 116, 413 (1966).

61 - R. O. MARTIN et P. K. STUMPF
J. BIOL. CHEM., 234, 2548 (1959).

62 - H. W. KIROHER,
J. AMER. OIL CHEM. SOC., 41, 4 (1964).

63 - A. M. ABOU-ASHOUR et H. M. EDWARDS
J. NUTR., 100, 1347 (1970).

64 - J. N. ROEHM, D. J. LEE, J. H. WALES, S. D. POLITYKA et R. O. SINNHUBER
LIPIDS, 5, 80 (1970).

65 - D. J. LEE, J. H. WALES et R. O. SINNHUBER
CANCER RES., 31, 960 (1971).

66 - R. O. SINNHUBER, D. J. LEE, J. H. WALES et J. L. AYRES
J. NATN. CANCER INST., 41, 1293 (1968).

67 - P. VON R.SCHLEYER, J. E. WILLIAMS et K. R. BLANCHARD
J. AMER. CHEM. SOC., 92, 2377 (1970)

68 - E. J. YORK, W. DITTMAR, J. R. STEVENSON et R. G. BERGMAN
J. AMER. CHEM. SOC., 94, 2882 (1972) et 95, 5680 (1973).

69 - M. A. BATTISTE, B. HALTON et R. H. GRUBBS
CHEM. COMMUN., 907 (1967).

70 - A. PADWA et W. F. RICKER
J. AMER. CHEM. SOC., 103, 1859 (1981).

71 - R. J. EVANS, S. L. BANDEMER et J. A. DAVIDSON
POULTRY SCI., 46, 345 (1967).

72 - A. R. KEMMERER, B. W. HEYWANG, M. G. VAVICH et E. T. SHEEHAN
POULTRY SCI., 44, 1315 (1965).

73 - D. L. SCHNEIDER, A. A. KURNICH, M. G. VAVICH et A. R. KEMMERER
J. NUTR., 77, 403 (1962).

74 - P. H. BUIST et D. B. MAO LEAN
CAN. J. CHEM., 59, 828 (1981).

75 - T. N. R. KAIMAL et G. KAKSHMINARAYANA
PHYTOCHEMISTRY, 11, 1617 (1972).

76 - F. D. GUNSTONE et F. B. PADLEY
CHEM. PHYS. LIPIDS, 1, 429 (1967).

77 - J. N. ROEHM et O. S. PRIVETT
LIPIDS, 5, 353 (1970).

78 - H. J. ZERINGUE, JR. et R. O. FEUGE
J. AM. OIL CHEM. SOC., 58, 38 (1981).

79 - R. O. FEUGE, L. P. CODIFER, JR., et H. J. ZERINGUE, JR.
J. AM. OIL CHEM. SOC.; 58, 718 (1981).