

additifs aux produits alimentaires (additifs précieux comme protection contre le botulisme) la salive humaine normale contient des nitrites qui sont probablement dérivés des nitrates sur lesquels agissent les bactéries de la bouche. La quantité de nitrites dans la salive, augmente très rapidement après l'ingestion de légumes riches en nitrates. On trouve également dans la salive, particulièrement celle des fumeurs, le thiocyanate, qui peut stimuler le régime de nitrosation d'une amine, de manière marquée dans les systèmes de modèles simples. On a noté des différences comparables entre les quantités que l'on en a trouvé dans le suc gastrique des fumeurs et des non-fumeurs ; c'est dans l'estomac particulièrement que les composés

N-nitrosés sont le plus susceptible d'être formés.

L'acide ascorbique, ou vitamine C, empêche la nitrosation des amines. Il a été totalement efficace dans la prévention de leur effet tératogénique d'accroissement du nombre de difformités dans la progéniture des animaux en gestation qui ont été traités avec les précurseurs des nitrosamides associés à l'urée. Les substances qui se produisent naturellement et qui aident la conversion d'une amine en son dérivé N-nitrosé comprennent le formaldéhyde et le phosphate pyridoxalique, la vitamine B6. Ces agents sont particulièrement efficaces aux valeurs élevées du pH où il n'y aurait

virtuellement aucune nitrosation s'ils n'étaient pas présents.

On étudie également la possibilité de réaction des oxydes d'azote avec les amines présentes dans la fumée de tabac, en particulier avec la nicotine. Les nitrosamines formées de cette manière pourraient expliquer l'apparition fréquente du cancer des poumons chez les grands fumeurs. La controverse a fait rage pour déterminer si oui ou non les dérivés N-nitrosés détectés étaient effectivement préformés ou étaient produits pendant le captage antérieur à l'analyse, mais on résout maintenant ce problème en utilisant de l'acide ascorbique pour empêcher une nitrosation inappropriée.

Cancer de l'estomac

Il a déjà été suggéré que la réduction récente des cancers de l'estomac aux États-Unis d'Amérique pourrait être due à l'emploi croissant des réfrigérateurs sur plusieurs décades, emploi conduisant à une meilleure hygiène dans la conservation de la nourriture et à une diminution des chances de formation des nitrosamines par la réduction des nitrates par les bactéries. Il est certain que les quantités de nitrates contenues, ces années passées, dans les approvisionnements en eau de Worksop, dans le nord des Midlands en Angleterre, ont été associées statistiquement avec une augmentation des cancers de l'estomac. Nous ne pouvons pas encore évaluer quel est le risque, s'il y en a un, que présentent les traces de certaines nitrosamines volatiles détectées dans les produits alimentaires, mais, de tous les points de vue, il est souhaitable de réduire ou d'éliminer les contacts humains avec les agents cancérigènes qui peuvent

avoir des effets synergiques. L'acide ascorbique peut être utile dans les efforts effectués pour obtenir ce résultat, mais il ne constitue nullement la réponse complète dans chaque cas. Il nous faut orienter la recherche future vers d'autres moyens acceptables de suppression de la nitrosation des amines.

Le Bureau International pour la Recherche sur le Cancer, de Lyon, s'efforce de trouver les variations qu'il peut y avoir entre les expositions aux agents cancérigènes de populations qui présentent des incidences différentes du cancer dans des parties du corps particulières. On trouve deux régions géographiques contiguës qui présentent un intérêt spécial en Iran, dans le voisinage de la mer Caspienne. La présence du cancer de l'œsophage, dans la moitié est de la région, est l'une des plus élevées du monde, mais elle est beaucoup plus faible dans la

région adjacente. Jusqu'à présent, on n'a pu prouver l'existence d'aucune variation marquée dans les quantités de nitrosamines volatiles et autres agents cancérigènes, mais d'autres tentatives seront effectuées pour expliquer les fortes différences d'incidence, en termes d'exposition, aux agents présents dans l'environnement. On espère mesurer prochainement la quantité totale de nitrosamines non volatiles rencontrées dans les produits suspects consommés dans la région où il y a une forte poussée du cancer et on pense que ceci permettra l'étude des dérivés N-nitrosés des précurseurs biologiques reconnus. De cette manière, l'identification de certains des facteurs de l'environnement qui amènent l'homme à entrer en contact avec ces agents cancérigènes largement répandus sera peut être possible

Synthèses végétales*

par M. L. Fowden
(Rothamsted Experimental Station,
Harpenden)

Les plantes fournissent non seulement à l'homme des aliments et beaucoup de matières premières mais elles sont aussi à l'origine de nombreux produits chimiques nouveaux que l'on emploie pour l'alimentation, en médecine et en agriculture.

Les plantes interceptent les radiations solaires et en convertissent la partie visible en énergie chimique pour synthétiser leurs tissus. Ce processus, appelé photosynthèse, introduit du carbone, présent dans l'atmosphère sous forme de gaz carbonique, dans les composés organiques qui forment la plus grande partie de la matière sèche des plantes. Le carbone contribue pour à peu près la moitié de cette matière. La fixation

du carbone par les plantes vertes terrestres peut atteindre jusqu'à 7×10^{10} tonnes par an. Pour se développer normalement, les plantes ont besoin d'une quantité suffisante de neuf autres éléments plastiques, y compris le fer, et d'au moins sept oligo-éléments. Ensemble ces éléments fournissent la matière première essentielle à la fabrication continue des produits chimiques assurant la croissance et la différenciation des plantes, soit ce qu'on appelle la biosynthèse. Les processus biosynthétiques produisent une gamme étendue de substances complexes dans des conditions étonnamment douces. En fait les plantes présentent un potentiel de synthèse beaucoup plus poussé que ce que les chimistes spécialistes de la chimie organique ont pu réaliser jusqu'ici.

Toutes les plantes fabriquent des produits primaires essentiels, protides, polysaccharides, lipides et acides nucléiques, ainsi que les molécules plus petites nécessaires à leur

synthèse mais cette biosynthèse de base est complétée par une variété de processus additionnels conduisant à des produits secondaires tels que les alcaloïdes, les pigments dérivés des flavones, les terpènes et les stérols, ainsi que beaucoup d'autres composés dont le rôle précis dans la physiologie des plantes reste à être complètement déterminé. Ces métabolites secondaires présentent de nombreuses facettes intéressantes. C'est d'eux que l'industrie pharmaceutique tire de nombreuses substances médicinales ; le spécialiste de la chimie organique met son talent au service de la détermination et de la synthèse des structures tandis que le biochimiste étudie la complexité des voies métaboliques. Le taxonomiste, qui fait grand cas de la chimie, reconnaît l'occasion d'appliquer ses connaissances de la distribution de ces substances au sein des groupes de plantes aux problèmes de classification.

Éléments chimiques et nutrition des plantes

La carence de n'importe lequel des éléments plastiques ou des oligo-éléments restreint la croissance des plantes et cause souvent des difformités caractéristiques, notamment une forme ou une pigmentation anormale des feuilles. La carence la plus commune

est un manque d'azote qui cause le premier arrêt de la croissance des plantes en agriculture. L'exploitant judicieux s'assure que son sol en contient assez en appliquant un engrais azoté en fonction des besoins d'une culture particulière. Le phosphore et le potassium sont les deux autres éléments principaux dont une plante a besoin. Ils

peuvent se trouver en quantité insuffisante dans de nombreux sols. Ils sont souvent combinés à l'azote dans les engrais composés. On ne constate pas de carence de soufre dans les pays industrialisés car celui qui se trouve dans l'atmosphère se présente en quantités suffisantes pour la croissance normale de la plante. Dans des atmosphères

* De spectrum 141.

moins polluées, en particulier dans les pays en voie de développement, il se peut que des plantes manquent de soufre et eu égard au succès relatif de la campagne faite dans les pays industrialisés pour assainir l'atmosphère, il est possible qu'un jour nous devions en faire entrer dans la composition des engrais destinés aux cultures nécessitant beaucoup de soufre, comme les choux par exemple.

Il se produit dans certaines plantes des accumulations étranges de certains éléments. Par exemple certaines espèces de vesce (*Astragalus*) contiennent des concentrations excessives de sélénium et le feuillage de *A. bisulcatus* en possède 15 000 parties

Les hydrates de carbone et les protéines

Les substances nutritives inorganiques sont assimilées dans le complexe des principaux composants organiques qui forment le tissu des plantes. Alors que de nombreux produits sont communs à tous les types de plantes, il arrive que des constituants particuliers soient synthétisés en très grande abondance chez certaines espèces. Parmi les exemples les plus répandus, citons la sucrose pour la canne à sucre (*Saccharum officinarum*), le coton (cellulose) pour le cotonnier (*Gossypium hirsutum* ou *G. barbadense*), le caoutchouc pour *Hevea brasiliensis* et l'huile végétale pour le palmier à huile (*Elaeis guineensis*). Des millions de tonnes de ces substances sont utilisées comme aliments ou matières premières industrielles chaque année. Toutefois, la productivité des plantes est loin d'être pleinement exploitée par l'homme. Par exemple de grandes quantités de cellulose ou de protéine se trouvent dans les déchets laissés après la récolte ou le traitement, ou dans la végétation qui n'a pas été récoltée (mauvaises herbes) et il serait très avantageux d'hydrolyser en glucose les déchets de cellulose (de types ne convenant pas à la production de fibres ou de papier) au moyen d'un acide ou par un traitement enzymatique commercialement rentable. Une cellulase, enzyme obtenue récemment à partir d'une souche de *Trichoderma viride*, est remarquablement efficace pour dépolymériser la cellulose et il y a de bons rendements de glucose au stade de la plante pilote. On espère que des perfectionnements

Nouveaux emplois du sucre

La production mondiale annuelle de sucre (saccharose) est d'environ 85 millions de tonnes dont 10 % seulement entrent dans le marché libre. Une récolte légèrement excédentaire ou déficitaire provoque d'extrêmes fluctuations des cours mondiaux de sucre brut. Il n'y a aucun doute qu'une telle incertitude, en ce qui concerne les cours, restreint l'emploi de saccharose en tant que matière première industrielle, qui ne représente actuellement qu'à peine 1 % de la récolte totale. Mais les énormes augmentations du prix du pétrole ont rendu les produits à base de pétrole moins compétitifs et des perspectives d'avenir se sont ouvertes pour la fabrication de plastiques, de détergents et d'agents d'émulsion basés sur le saccharose. On a réussi à produire des détergents biodégradables, qui ne laissent pas de résidus persistants ou toxiques, en faisant réagir du saccharose avec des graisses naturelles; des détergents fabriqués à partir de ces sucroglycérides vont bientôt être

par million dans sa matière sèche. Un buisson australien, *Hybanthus floribundus*, accumule du nickel (jusqu'à 23 % de la cendre végétale) et *Alyssum bertolonii* du nickel et du cobalt. La croissance de telles espèces dépend strictement des niveaux excédentaires des éléments respectifs dans le sol; elles forment donc des indicateurs géobotaniques. La connaissance de leur distribution peut être extrêmement importante au cours de prospections de minéraux. La distribution de nickel dans *Hybanthus* est utilisée au cours d'études pratiques en Australie et la quantité de cuivre présente dans *Becium* pour la recherche de ce métal en Zambie et au Zaïre. Au cours d'une visite récente en Chine, j'ai rencontré une collection

ultérieurs permettront d'obtenir du glucose pouvant être converti en éthanol et éthylène.

Les feuilles de nombreuses plantes qui ne sont pas normalement mangées par l'homme ou les animaux non-ruminants, sont plus riches en protéine que la plupart des céréales. Cependant la quantité de feuilles qui peut être mangée par les animaux à un seul estomac est limitée par leur teneur en fibres. Cette considération a été à la base des travaux de N. W. Pirie au Centre expérimental de Rothamsted. Il a mis au point des méthodes permettant l'extraction en gros de protéines des fourrages. Les feuilles sont d'abord écrasées en les frottant, puis pressées pour séparer le jus du résidu fibreux. La fraction de protéine coagulée à partir du jus contient de 60 à 75 % de protéine pure. Après traitement ultérieur, la préparation a été utilisée pour enrichir le régime alimentaire de jeunes enfants en Inde... et la ration d'animaux de ferme en Grande-Bretagne et dans d'autres pays industrialisés. Le liquide restant après précipitation des protéines contient des hydrates de carbone solubles et des acides aminés que l'on peut ajouter aux aliments des porcs, tandis que le résidu fibreux possède encore assez d'azote pour en faire un aliment utile pour les ruminants. Le prix d'autres concentrés de protéine vient d'augmenter fortement, à la suite de quoi l'extraction de protéines des feuilles est devenue rentable et plusieurs pays ont adopté cette technique depuis ces dernières années pour augmenter

vendus expérimentalement par Tate and Lyle dans le Royaume-Uni. Grâce à des recherches connexes, une société japonaise produit des esters de saccharose avec des acides gras à longue chaîne qui sont admis dans certains pays comme agents d'émulsion et de stabilisation dans les produits alimentaires.

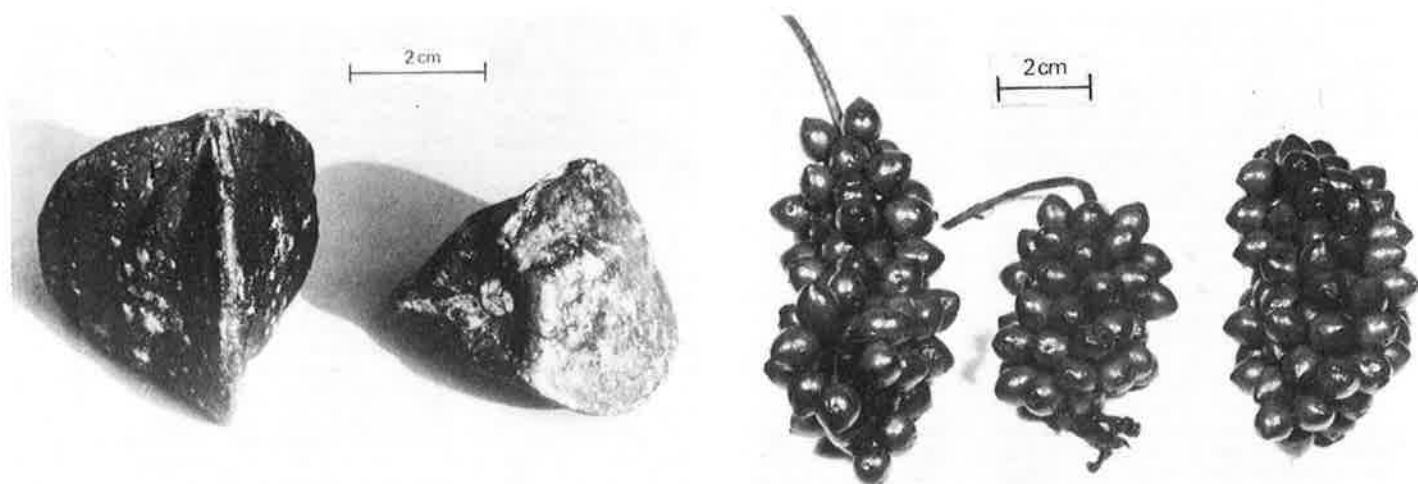
Les édulcorants pour diabétiques et pour produits de régime, notamment la saccharine et les cyclamates, qui sont respectivement 300 et 30 fois plus sucrés que le saccharose, tempèrent quelque peu la demande mondiale de sucre. On connaît d'autres édulcorants synthétiques, comme l'aspartame (simple dérivé dipeptide) mais les possibilités éventuelles de nouveaux développements intéressants résident probablement dans une gamme de produits végétaux naturels qui sont extraordinairement sucrés. Parmi ceux-ci on a choisi un groupe de protéines (apparemment limitées à quelques baies tropicales)

intéressante d'espèces indicatrices à l'Institut de botanique de l'Académie Sinica, à Pékin, et je me suis naturellement demandé jusqu'à quel point les scientifiques chinois exploitaient les possibilités de la prospection géobotanique. Bien que des accumulations de tels éléments apparaissent inoffensives pour la plante, en fait les espèces d'*Astragalus* qui accumulent du sélénium semblent chétives en l'absence de ce métalloïde. Son feuillage est souvent toxique pour les animaux et on a enregistré des cas d'empoisonnement de bovins, d'ovins et de chevaux qui avaient brouté des espèces *Astragalus*, en particulier au cours de la colonisation des régions occidentales de l'Amérique où les sols sélénifères sont très répandus.

leurs approvisionnements en protéine. Les travaux de Pirie dans ce domaine ont été reconnus en avril 1976 lorsqu'on lui a décerné le premier prix Rank pour la nutrition et le soin des cultures.

De nombreuses industries agricoles n'utilisent qu'une partie d'une récolte et une grande quantité d'hydrates de carbone s'accumule quelquefois sous forme de déchets que l'on pourrait utiliser dans des procédés de fermentation adaptés à la production de protéines microbiennes. Grâce à des techniques mises au point dans les laboratoires de recherche de Tate and Lyle Ltd, dans le sud de l'Angleterre, on a employé des extraits de gousses de caroube comme substrat principal pour cultiver des souches mutantes d'*Aspergillus niger*. Une installation expérimentale a été conçue à Chypre pour la production sur une grande échelle de biomasse microbienne à partir du caroube. De même Ranks Hovis McDougall Research Ltd, aussi dans le sud de l'Angleterre, a mis au point des fermentations qui produisent un champignon riche en protéines en tirant parti de l'amidon « en excès » de la pomme de terre comme source de carbone. Ces deux produits, comme d'autres préparations microbiennes, contiennent des quantités d'acides nucléiques qui sont trop élevées pour les aliments destinés à l'homme. Ils semblent donc destinés aux animaux.

peu connues) qu'on a étudié intensivement depuis dix ans. Deux espèces, la baie serendipity (*Dioscoreophyllum comminsii*) et le *katemfe* (*Thaumatococcus daniellii*), toutes deux natives d'Afrique, ont été choisies pour l'exploitation commerciale. Elles contiennent des protéines qui sont de 3 000 à 10 000 fois plus sucrées que la saccharose. L'un des objectifs est de mettre au point des édulcorants sûrs et commodes ayant une très faible teneur en calories. Les chances de succès et le marché prévu pour un tel produit ont encouragé Tate and Lyle à investir près d'un million de livres dans le projet « katemfe ». D'autres recherches connexes tendent actuellement à établir la structure moléculaire de ces protéines sucrées. Ces travaux permettront peut-être de découvrir certaines caractéristiques de structure communes à l'origine de leur saveur sucrée et de laisser entrevoir de nouvelles manières de synthétiser l'avenir des édulcorants à faible poids moléculaire.



Des fruits tropicaux (*Thaumatooccus danielli*, à gauche) et *Dioscoreophyllum comminsii*, à droite), sources de protéines qui sont de puissants édulcorants (Photographies communiquées par Tate and Lyle Ltd, Reading).

Produits médicinaux

L'homme utilise les plantes en médecine depuis des milliers d'années, en les broyant ou en faisant des infusions, comme moyens prophylactiques ou comme analgésiques. Ce n'est que depuis quelques années que nous sommes à même d'expliquer leur pouvoir curatif en termes de constituants identifiables. Il y a déjà longtemps que les alcaloïdes ont été reconnus comme étant le groupe principal de composés ayant une activité physiologique et l'industrie pharmaceutique a largement tiré parti des plantes qui les fournissent. Dernièrement on a effectué de nombreux travaux sur les stéroïdes des plantes en raison de la demande mondiale accrue de corticostéroïdes, d'hormones sexuelles, d'agents de contrôle de la fertilité et de stéroïdes anaboliques.

Différents stéroïdes végétaux, notamment la diosgénine provenant de l'igname mexicain (espèce *Dioscorea*), fournissent presque toute la matière première stéroïdale requise pour ces préparations pharmaceutiques. On craint que la demande, tout particulièrement pour la fabrication des contraceptifs oraux n'exécède éventuellement le pouvoir régénératif des espèces native *Dioscorea* et le genre n'est pas encore bien adapté à la culture. C'est pour ces raisons que l'on continue à rechercher de nouvelles sources végétales de stéroïdes.

Pendant des années, le Royaume-Uni a tiré une partie des stéroïdes dont il avait besoin du sisal (*Agave sisalana*) que lui fournissait la Tanzanie. Il fournit de l'héco-

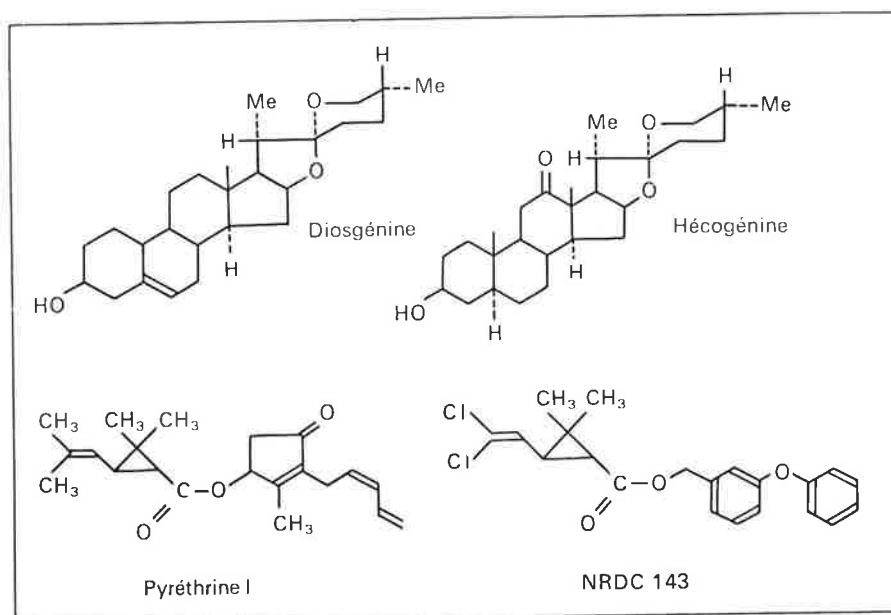
génine. Sa chimie fondamentale a été étudiée par un groupe de chercheurs de l'Institut national pour la recherche médicale dirigé par J. W. Cornforth (l'un des prix Nobel de chimie pour 1975), qui a fourni l'information de base nécessaire à sa mise en œuvre pharmaceutique par les laboratoires Glaxo comme autre stéroïde précurseur de la diosgénine. La graine de la légumineuse fenugrec (*Trigonella foenum-graecum*), déjà très utilisée dans les épices, contient des quantités appréciables de diosgénine. R. Hardman de l'Université de Bath considère qu'un programme de sélection pour améliorer le rendement de la graine et de sa teneur en diosgénine pourrait faire de cette plante une source des plus utiles de matière première de stéroïde.

Les plantes et la mise au point des insecticides

Il existe de nombreuses interactions entre les plantes et les insectes. Certaines d'entre elles sont mutuellement profitables, l'exemple



Fleurs de pyrèthre (*Chrysanthemum cinerariaefolium*), sources d'insecticides sûrs.



Quelques-unes des structures chimiques des stéroïdes végétaux et d'insecticides de type pyrèthrine.

le plus évident étant la relation entre la pollinisation et le ramassage du nectar. Ce n'est certainement pas le cas pour d'autres en ce qui concerne les insectes : les espèces *Drosera* (népenthès) et *Dionaea* (dionée gobe-mouches) par exemple, attirent les mouches et les digèrent. Certaines plantes produisent des produits chimiques qui repoussent les insectes ou sont toxiques pour eux. Des Japonais ont montré que le champignon tue-mouches (*Amanita muscaria*) contient une série d'acides aminés qui ont une forte activité létale pour les mouches. Mais la seule plante que l'on cultive intensément de nos jours, en grande partie en Afrique Orientale, comme source naturelle d'insecticide est le pyrèthre, *Chrysanthemum cinerariaefolium*, dont les fleurs contiennent plusieurs esters insecticides dont la pyrèthrine L est le plus important. La pyrèthrine est un puissant insecticide, qui est cependant très sûr et sans danger pour les mammifères lorsqu'elle est employée

normalement. Bien qu'elle soit plus puissante que le DDT contre de nombreuses espèces d'insectes, son emploi tend à être limité aux maisons ou aux entrepôts de produits alimentaires sombres parce que sa molécule est sensible à la lumière et qu'elle est rapidement dégradée en composés inactifs sous la lumière du soleil.

Espérant trouver des composés apparentés aux pyrèthrines pouvant être utilisées efficacement et en toute sécurité en agriculture et en horticulture, des chimistes du Centre expérimental de Rothamsted, dirigés par M. Elliott, ont commencé à étudier les rapports entre la structure moléculaire et l'activité insecticide chez des composés similaires aux pyrèthrines. Le programme de synthèse chimique conjointement aux analyses biologiques ont permis de reconnaître certaines caractéristiques de structure de la molécule associées à une haute activité, une sensibilité à la lumière ou une dégradation par oxydation chez les insectes. Ces

connaissances ont conduit à la composition, la synthèse et l'essai d'une série de nouveaux pyrèthroïdes dont beaucoup ont été brevetés en association avec l'Office national de développement pour la recherche (The National Research Development Corporation - NRDC) et quelques-uns sont employés avec succès dans le commerce bien que comme la pyrèthrine I, ils soient instables à la lumière. Un composé synthétisé récemment (perméthrine NRDC 143), breveté par le NRDC pour la production commerciale aux États-Unis, en France, en Grande-Bretagne et au Japon est beaucoup plus puissant que la pyrèthrine I et suffisamment stable à la lumière solaire pour être utilisé contre les insectes nuisibles en agriculture. Il est actuellement soumis à des essais pour lutter contre toute une gamme d'insectes s'attaquant aux cultures et les premiers résultats laissent entrevoir d'intéressantes perspectives pour son emploi éventuel sur une grande échelle.

Règles de nomenclature pour la chimie organique

Section D : Composés organiques contenant des éléments qui ne sont pas exclusivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le soufre, le sélénium et le tellure.

Section E : Stéréochimie.

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Membres de la S.C.F. 50 F

Non membres de la S.C.F. 80 F

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280.28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France. Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Un livre édité par la Société Chimique de France