

Photos Sandermann.

Fig. 1. — Bois de Cativo.

A gauche : bois de cœur.

A droite : écoulement de résine après séchage artificiel (24 h à 40°C).

# BOIS TROPICAUX A RÉSINE (\*)

par W. SANDERMANN, R. C. EHLERS et F. FEHT,

de l'Institut de Chimie du Bois et de Technologie Chimique du Bois  
de la Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft à Reinbeck.

## SUMMARY

### RESINOUS TROPICAL WOODS

Certain tropical broad leaf trees whose high resin content causes difficulty when they come to be shaped, are considered here : Cativo, Wataba, Tchitola, Tola, Ogea, Faro, Sepeltir, Yang, Meranti, Ntangan, Bossé and Cedrela. The content, composition and distribution of the resin in the trunk are discussed. The phenomena of aging of resinous woods depend on the amount and on the nature of the resinous non-crystallisable constituents as well as on the tendency to auto-oxidation of the resins. Cativo, Wataba and Tchitola woods aged very little ; that is to say that they kept a greasy appearance for a long time. The surface grease of Cativo was eliminated by favouring auto-oxidation with cobalt secatives. After various trials with different varnishes it was found that, as far as Cativo is concerned, varnishes with an oil base are not suitable, and that these polyester varnishes were efficient only after the surfaces were treated with cobalt secatives. All the other kinds of varnishes (D. D. varnish, varnishes with different nitrous combinations, urea-formaldehyde etc.) give satisfactory surface protection, even under the effects of heat. For practical purposes, the best method would seem to be to bring the maximum of resin to the surface layer of the wood by the mean of an ad-hoc drying out, and then to eliminate this layer when finishing off and to colg up the surface using an appropriate formula of varnish

## RESUMEN

### MADERAS TROPICALES RESINOSAS

Algunas maderas frondosas tropicales, cuyo elevado porcentaje de resina dan lugar a ciertas dificultades en el momento de la elaboración, son objeto de examen en este artículo. Dichas especies son : Cativo, Waleba, Tchitola, Tola, Ogea, Sepeltir, Yang, Meranti, Niangea, Bousa y Codrala. El porcentaje, la composición y la distribución de la resina en el tronco son indicadas en este estudio. Los fenómenos de envejecimiento de las maderas resinosas dependen del porcentaje y del género de componentes resinosos no cristalizables, así como a la tendencia a la autooxidación de las resinas. Las maderas de Cativo, Wataba y Tchitola envejecer poco, es decir, que conservan durante largo tiempo su aspecto grasoso. Por lo que se refiere a la madera de Cativo, se ha podido disminuir este fenómeno en superficie favoreciendo la oxidación con secantes al cobalto. Ciertos ensayos con distintos barnices en la madera de Cativo, han servido para demostrar que los barnices compuestos de aceite no son convenientes y que los barnices poliestéres no eran eficaces sino previo tratamiento de las superficies con secantes al cobalto y que todas las demás fórmulas de barnices. (barniz D. D., barniz de combinaciones nitradas, urea-formaldehído) formaban en superficie una barrera suficiente, incluso bajo el efecto del calor. En la práctica, sería de desear llevar la mayor cantidad posible de resina hacia la superficie de la madera por medio de un secado adecuado, y, acto seguido, eliminar esta capa en el momento del acabado y de entarquinar la superficie por una fórmula de barniz apropiada.

(\*) Cette étude reprend en grande partie les travaux de W. SANDERMANN et F. FEHT Holz als Roh und Werkst. 13

(1955), 292 et de R. C. EHLERS und W. SANDERMANN, Holz als Roh und Werkst. 19 (1961), 187.

## Bois tropicaux commerciaux à résine

On admet souvent qu'une haute teneur en résine constitue une caractéristique particulière des conifères, et que les feuillus en sont pratiquement exempts. Cette opinion est valable en général pour les climats tempérés, par ex. si l'on pense aux résines terpéniques. La situation est tout à fait différente sous les tropiques, où beaucoup de feuillus, par suite d'une végétation exubérante, sont riches en résines et en baume, ces deux substances appartenant surtout à la classe des terpénoïdes. Certaines espèces sont d'ailleurs moins connues par leur bois que par leurs résines. Elles étaient souvent et sont encore aujourd'hui objets de transaction sous l'appellation de « résines nobles » (1).

Si la teneur en résine dépasse un certain taux, des difficultés peuvent apparaître au moment du travail, par exemple : encrassement des machines et des outils, exsudation de résine au cours du séchage, et sur les meubles après finition, dégâts dans les vernis, etc... Certains bois conservent leur caractère gras pendant des années, tandis que d'autres le perdent, par exemple par évaporation d'éléments volatils, ou par autooxydation des résines. Le comportement des résines étant par conséquent très important pour les propriétés de ces bois, nous en étudierons quelques-uns ainsi que leurs résines.

**Cativo** (*Prioria copaifera* Grisel. Légumineuse Césalpinioïdée).

Cet arbre se rencontre en peuplements purs dans les forêts humides des côtes de la mer des Caraïbes, de Costa Rica jusqu'en Colombie. En coupes longi-

tudinales et transversales, le bois présente de nombreux canaux axiaux à résine.

Comme beaucoup de bois de légumineuses, le Cativo est riche en résines. Par blessure ou à l'abatage de l'arbre, la résine s'écoule immédiatement en grande quantité. Autrefois, ces résines furent recueillies par gemmage : un grand arbre en fournissait de 4 à 11 litres. La résine fortement visqueuse n'est plus commercialisée depuis environ 50 ans. Autrefois on l'employait pour son grand pouvoir adhésif, dans la fabrication des attrape-mouches, du papier et du savon de résine (7). Cette résine gêne considérablement par contre l'usinage du bois. C'est ainsi que les faces de coupes des outils sont encrassées et émoussées, et avec le séchage artificiel, la résine exsude et provoque des taches sombres (fig. 1). D'après K. G. DAHMS (4) et R. KELWERTH (6), cet inconvénient devrait pouvoir être évité par trempage prolongé du bois dans l'eau salée.

**Walaba** (*Eperua falcata* Aubl., légumineuse Césalpinioïdée).

Le Walaba se rencontre surtout en Guyane britannique, en peuplements denses et assez purs ; on le trouve aussi au Venezuela et au Brésil. Le bois renferme de nombreux canaux à résine disposés en bandes, qui influent sur l'aspect du bois, par écoulement de substances huileuses sombres. De ce fait, la surface montre des stries et des taches typiques d'exsudation résineuses (2, 5, 9) (fig. 2). Le bois, de droit fil et à faible retrait se travaille facilement ; il faut cependant compter avec un encrassement des outils. Les surfaces fraîchement rabotées ont un brillant mat. Même après des années de séchage, la surface reste encore mate et légèrement grasse. La haute teneur en résine se fait sentir défavorablement dans l'attaque chimique. D'un autre côté, il semble que la haute teneur en résine et sa nature chimique soient à l'origine de la grande résistance aux termites. C'est ainsi que des poteaux télégraphiques en Walaba non traités atteindraient 30 à 40 ans (10).

**Tchitola.**

Cette essence appartient aux espèces dominantes des forêts denses de l'Afrique équatoriale. Comme le Cativo et le Walaba, le Tchitola est très riche en résines. La résine vert jaunâtre à rougeâtre, est particulièrement abondante dans l'aubier (13). Après abatage, elle s'écoule abondamment et recouvre souvent la section d'un film continu et poisseux (2, 15). Cet écoulement a encore lieu longtemps après la coupe.



Fig. 2. — Bois de cœur de Walaba.

Photo Sandermann.

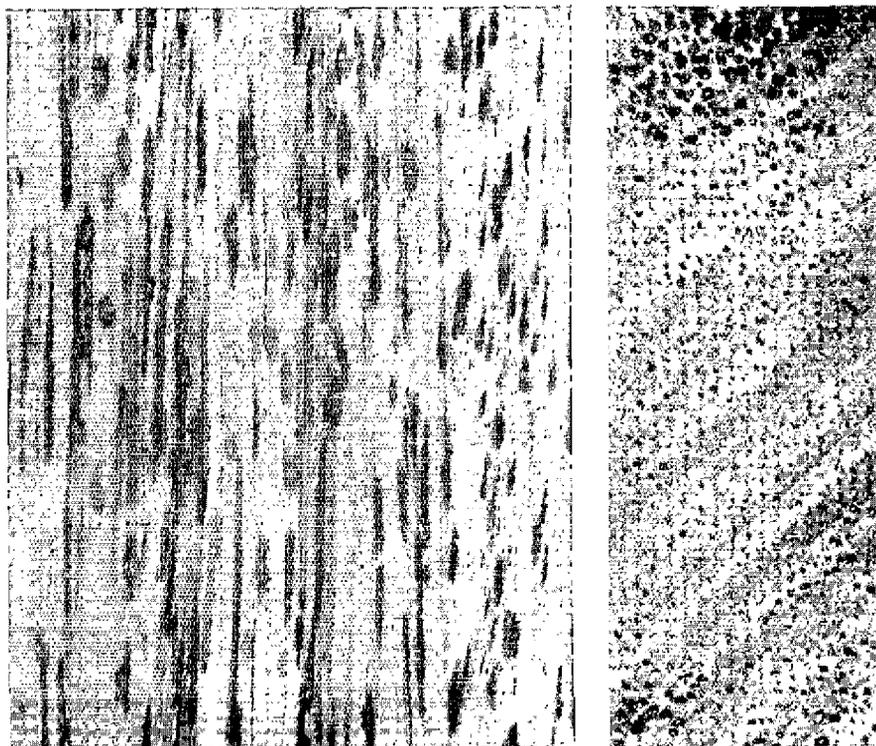
A l'air, après stockage prolongé, la résine sèche en couche brun sombre à noire que l'on peut enlever (14). Le séchage artificiel serait possible. D'après les renseignements fournis par le Centre Technique Forestier Tropical la résine durcit à 70° C par élimination des éléments volatils et aucun écoulement n'est plus à craindre. Le bois se laisse travailler facilement, bien que sa richesse en résine provoque un désaffûtage prématuré et l'encrassement des outils. La résine ne semble pas gêner le collage. En tous cas, on a eu de bons résultats avec l'emploi de colle à la caséine. La finition des surfaces ne donne pas de difficultés insurmontables. Toutefois, le Tchitola, malgré son aptitude au déroulage, semble peu indiqué pour la fabrication de placages décoratifs, parce que la résine provoque des colorations désagréables et des taches huileuses (fig. 3).

**Tola** (*Gosweilerodendron balsamiferum* Harms, Légumineuse Césalpinioïdée).

On trouve ce bois avant tout dans le Sud du Nigeria et au Congo, mais également dans d'autres régions de la zone des forêts denses humides ouest-africaines. Comme il est très riche en résines (fig. 4) (17), le sciage, le rabotage et le ponçage sont gênés par l'encrassement des outils. On conseille par conséquent d'employer des instruments bien affûtés, avec une humidité du bois de préférence au-dessous de 15 %. Après séchage artificiel, on obtient une amélioration par autooxydation des résines et évaporation des éléments volatils. Les surfaces alors moins collantes, se laissent poncer plus facilement.

J. SAVARD a trouvé 10,1 à 11,3 % de résines, valeur déjà élevée. On note même ailleurs 13,7 %. Nous mêmes avons trouvé sur de nombreux échantillons, de provenance diverse, la dispersion de valeur suivante : 9,9 ... 12,0 ... 16,3 %.

Le baume de Tola est visqueux, fortement collant et de couleur brun rougeâtre. Il a une fluorescence



Photos Sandermann.

Fig. 3. - Bois de Tchitola. A gauche, bois de cœur, à droite, écoulement de résine sur la coupe transversale (après 15 minutes à 80°C).

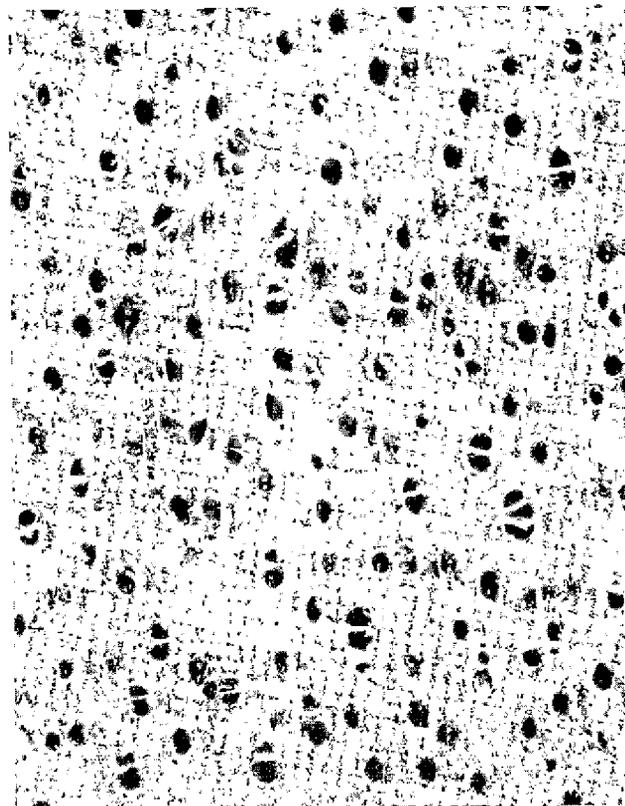


Fig. 4. — Coupe transversale de Tola mettant en évidence la présence de baume dans les canaux résinières (grossissement  $\times 15$ ).

Photo Sandermann.



Fig. 5. — Ecoulement de résine d'un Tola désaubié. Au débilage on a trouvé une poche de résine d'origine pathologique.

Photo Sandermann.

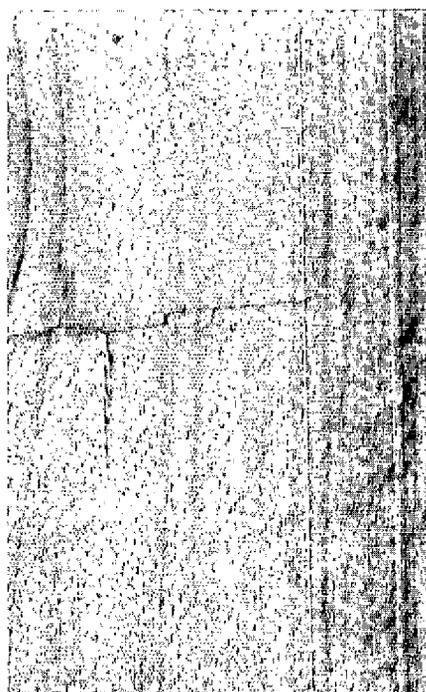
Des recherches entreprises à l'Institut de Chimie du Bois de Reinbeck, ont montré que le bois de Tola séché à l'air résiste bien aux termites, mais que, par contre, le bois séché artificiellement est attaqué par les termites, probablement du fait de la perte des huiles essentielles actives. Comme support de peinture, le bois parfait de Tola est meilleur que le pin.

Des difficultés apparaissent quand le bois contient des accumulations de résine d'origine pathologique. Ces dernières (fig. 5) se forment souvent aux endroits où se sont produites des fractures internes transversales, dites « coup de vent » (fig. 6). Ces fractures qui se produisent aussi chez d'autres bois (*Chlorophora excelsa*, *Aucoumea klaineana*, *Terminalia superba*, *Ceiba pentandra*), etc...) provoquent souvent des dépôts de substances inorganiques et organiques de nature très variée.

Il est conseillé de mettre à part ces débits riches en résine. Si on fait abstraction de ces cas particuliers, on peut dire après une expérience de plus de 10 ans en menuiserie extérieure (fenêtres, portes, etc...) que le bois de Tola a fait ses preuves (fig. 7). Ceci est valable aussi bien en

Fig. 6. — Fente transversale d'un tronc de Tola remplie de résine

Photo Sandermann.



verdâtre et possède une odeur fortement aromatique, rappelant celle du bois de cèdre.

Un échantillon montre un indice d'acide de 53 et un indice de saponification de 107. Avec de la vapeur d'eau, on a extrait de ce baume, 34,1 % d'huile étherée. La distillation fractionnée a donné les résultats suivants :

1. fraction P E <sub>9 mm</sub> - 127° C, 20 cm<sup>3</sup>
2. fraction P E <sub>9 mm</sub> - 132° C, 8,5 cm<sup>3</sup>
3. fraction P E <sub>10 mm</sub> - 132-180° C, 5,5 cm<sup>3</sup>
4. résidu, résine brune, cassante.

Au moyen de la réaction de GIBBS on a pu montrer dans un extrait alcool-benzène de Tola des combinaisons de phénol. D'après la couleur, l'odeur et les valeurs caractéristiques, la résine de Tola ressemble à celle de l'illurine dénommée baume de Copai-va ouest-africain, et qui provient également d'une plante de la famille des Césalpiniées.

Fig. 7. — Porte d'entrée en Tolu. Les parties inférieures et les recoins sensibles aux attaques des champignons sont indemnes (région côtière belge).

Photo Sandermann.

ce qui concerne sa stabilité que sa haute résistance aux champignons, et la solidité des collages.

#### Ogea.

L'aire principale de cette espèce ainsi que celle d'une autre espèce de *Daniellia* (*D. thurifera* Benn.), se situe au Nigeria. La résine se trouve dans l'aubier comme dans le bois parfait. Elle ne gêne pas trop le travail du bois. Toutefois, l'imprégnabilité serait amoindrie par la teneur en résine, comme l'ont montré des recherches entreprises au British Forest Products Research Laboratory (7), et il résiste peu aux intempéries.

#### Sepetir.

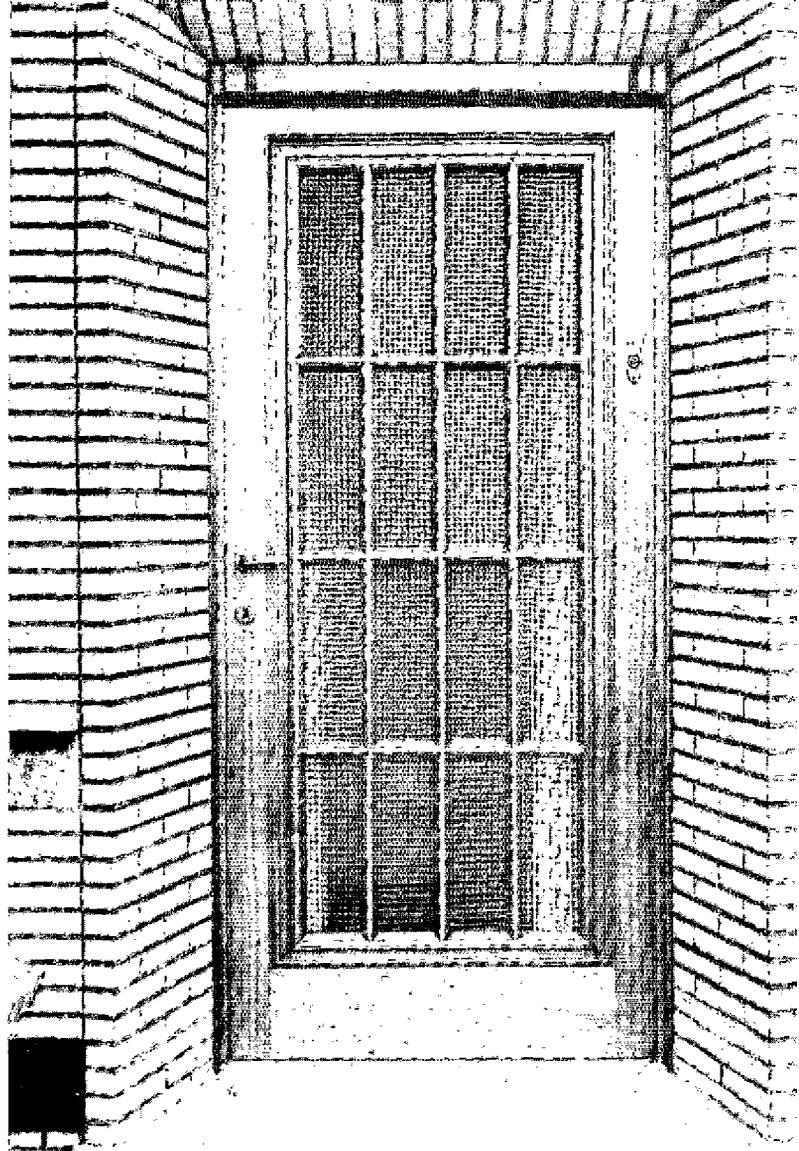
Le genre *Sindora* auquel appartient ce bois est représenté par deux espèces se trouvant aux Philippines. Le bois contient de nombreux canaux sécréteurs avec une résine foncée collante. Aux Philippines, cette résine provient des deux espèces de *Sindora*, elle est appelée « huile de Supa ». Dans la mesure où la résine n'est pas trop élevée, le Sepetir se laisse bien travailler.

#### Yang.

Le Yang est l'un des bois les plus importants de l'abondante famille des Diptérocarpacées ;

Fig. 8. — Yang avec taches de résine.

Photo Sandermann.



on le rencontre exclusivement dans le Sud-Est asiatique.

Comme d'autres Diptérocarpacées, le Yang possède des canaux résinifères et quelquefois des poches de résine, de grandeur variable. L'incision entraîne un écoulement de résine de formation secondaire. La résine ainsi obtenue est employée en Birmanie, en Thaïlande et en Assam à des fins médicinales, sous le nom de « huile de Yang », et pour l'imprégnation des bateaux (21). A l'usinage, et en particulier au sciage du bois frais, l'écoulement de résine collante provoque quelques difficultés, car elle suinte souvent en grande quantité aux surfaces de coupe (fig. 8). Après séchage soigné, ces difficultés disparaissent, car la résine vieillit et ne s'écoule plus. Mais il peut se produire que le Yang contienne des quantités appréciables de résine liquide. Dans ce cas, il est possible d'avoir, même après stockage prolongé, des difficultés dues à la résine. Pour diminuer le risque d'un écoulement ultérieur, G. S. CAMPBELL (22) propose d'intercaler, à la fin du séchage artificiel, une période de conditionnement en air

très humide, ou de traiter le bois peu de temps avec de la vapeur d'eau saturée. De cette façon, la résine s'écoulerait en si grande quantité, qu'un écoulement ultérieur ne serait plus à craindre (22).

#### Meranti.

Les Meranti, bois du genre Shorea que l'on trouve de l'Inde aux Philippines, en peuplements assez denses contiennent beaucoup moins de résine que le Yang, par exemple. Leur usinage présente donc de ce fait peu de difficultés.

#### Niangon.

Cette Sterculiacée à croissance rapide de l'Ouest africain a des teneurs en résine peut variables. L'échantillon que nous avons examiné en contenait 7%. La résine peut encrasser et émousser les outils. Il n'y a pas de difficulté de collage avec les colles à la caurite. D'après certains auteurs le bois est difficile à encoller et à vernir. Pour faciliter ces travaux on a préconisé un « dégraissage » à l'alcali. Des essais très importants réalisés par le CENTRE TECHNIQUE FORESTIER TROPICAL à Nogent s/Seine sur un grand nombre d'échantillons de diverses provenances et caractéristiques ont cependant établi sans contestation possible que le Niangon se vernit sans aucune difficulté (53).

#### Bossé.

Ce bois qui présente une agréable odeur de cèdre, contient quelquefois une quantité notable de résine. Il se produit facilement un encrassement des arêtes des outils. Le séchage artificiel doit être fait à basse température, pour éviter des gerces et l'écoulement

de grandes quantités de résine. De même le travail ultérieur des surfaces demande des précautions accrues, car la résine est encore fluide, et peut s'écouler, en particulier en atmosphère chaude.

#### Cedrela.

L'odeur des espèces de Cedrela, que l'on trouve en Amérique Centrale et du Sud, ressemble beaucoup à celle du cèdre véritable. L'abondance de résine gêne souvent le travail du bois. Des écoulements de résine collent les planches et rendent la finition délicate.

### Chimie des substances accessoires des bois étudiés

Sous le nom de résine on désignait autrefois une excrétion végétale à propriétés particulières telles que : pouvoir adhésif, insolubilité dans l'eau, résistance à la pourriture, formation d'un vernis. Avec l'apparition des résines artificielles, dans le sens plus large de produits synthétiques, la notion de résine se modifia sensiblement. Indépendamment de la constitution chimique, on comprit sous le nom de résines, des substances organiques dans un certain état physique; des substances ou des mélanges de substances incristallisables et se trouvant à l'état de solutions solides tel un verre organique, furent dénommées résines. Après une étude plus poussée des substances naturelles, il est apparu que l'on pouvait classer les résines végétales, malgré beaucoup de difficultés antérieures, dans un système cohérent. La plupart des résines appartiennent en effet au groupe des terpénoïdes (2). Le plus souvent

on est en présence de mélanges de combinaisons de mono-, sesqui-, di- et triterpènes dont les uns jouent le rôle de solvant par rapport aux autres et réciproquement. Quand il y a une forte proportion de combinaisons terpéniques volatiles, qui maintiennent en solution des combinaisons terpéniques d'un ordre plus élevé, par exemple l'acide résinique, on se trouve en présence de baumes. Si les terpènes volatils s'évaporent, il reste des résines plus dures. Il peut aussi intervenir un durcissement par autooxydation.

Malheureusement nous ne possédons que très peu de données scientifiques sur les résines des arbres tropicaux. Ceci provient en partie du fait que les résines commerciales (copal, dammare, baume de Gurjun, baume de Copaiba etc...) ont souvent été obtenues par gemmage d'arbres très différents, ce qui ne permet pas toujours une classification botanique nette. En général, on peut dire que les combinaisons mono et di-terpéniques prédominent chez les

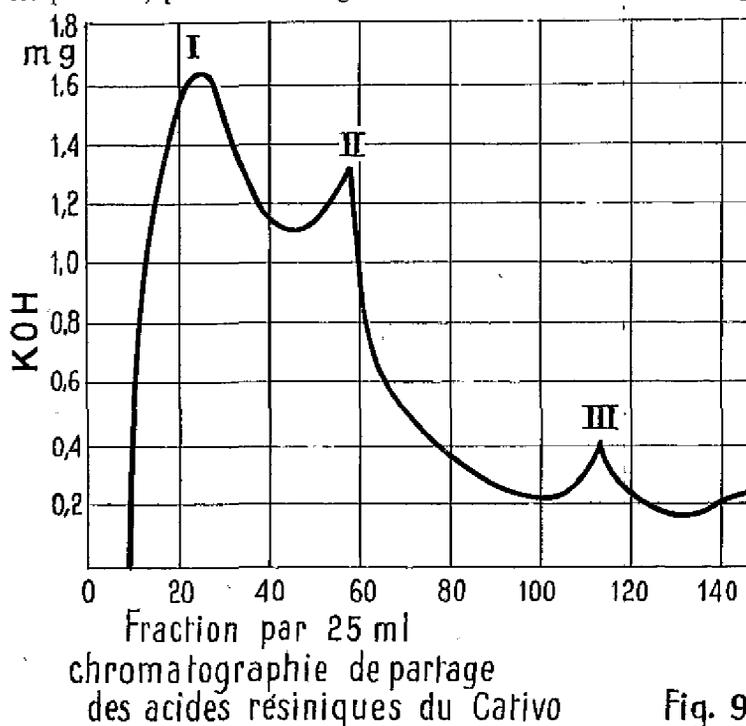
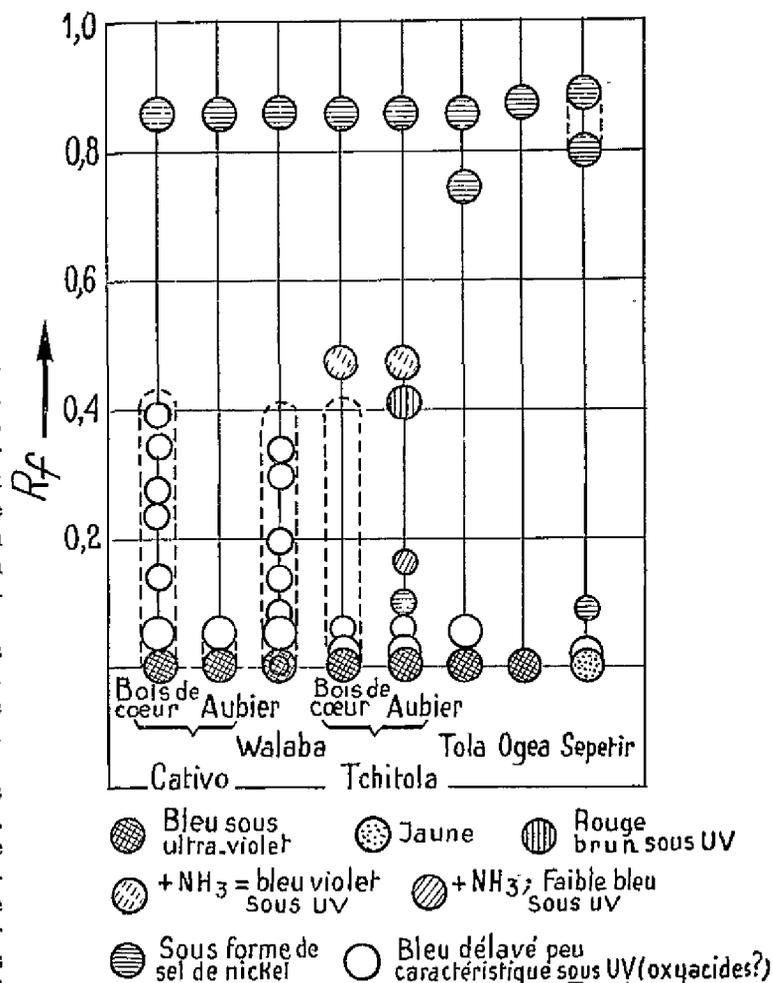


Fig. 9

conifères, et que chez les feuillus tropicaux, ce sont les combinaisons sesqui-, di- et tri-terpéniques.

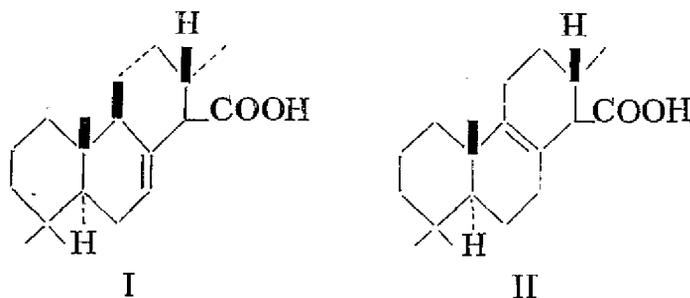
Le baume de Cativo fut étudié pour la première fois par N. L. KALMAN (30). Il décrit ce baume comme étant une substance très collante, capable de couler même à froid, avec les indices d'acides I. A. : 149,5 ; de saponification, I. S. : 169,2 ; d'ester, I. E. : 19,7. Le baume contenait 2 % d'huile volatile et comme constituant principal (plus de 95 %) de l'acide cativique ( $C_{20}H_{34}O_2$ ). En outre on a trouvé de petites quantités d'un ester (cativate de cativyle) ainsi que 0,4 % d'un acide, avec un indice de 373,6. Plus tard H. H. ZEISS et P. W. GRANT ont réussi à isoler à partir du baume frais de Cativo, et en passant par le sel de cyclohexylamine, un acide cativique cristallisé dont ils ont déterminé la constitution (31). Il semble cependant qu'un autre acide de constitution II, non cristallisable, figurait à côté du 1<sup>er</sup>.

Les expériences personnelles des auteurs ont mis en évidence un sel cristallisé de cyclohexylamine mais aucun acide cristallisé n'a pu être obtenu à partir de ce dernier. Comme en outre le pouvoir rotatoire  $\alpha_D = -135^\circ$  était différent de celui trouvé par ZEISS et GRANT pour l'acide cativique,  $\alpha_D = -2088$ , il semble que l'on soit en présence d'un autre acide ou d'un mélange d'acides. Déjà KALMANN avait cité un autre acide avec l'indice 373,6 (30). La chromatographie sur papier (fig. 10) ne donnait pour l'aubier et le bois de cœur qu'un acide. Mais comme il faut aussi envisager la possibilité de présence de plusieurs acides résiniques avec le même Rf, on a effectué aussi une chromatographie de partage. Malgré un certain manque de netteté des diagrammes (fig. 9), il apparaît que l'on est en présence



Chromatographie sur papier des substances accessoires de bois à résine Fig. 10

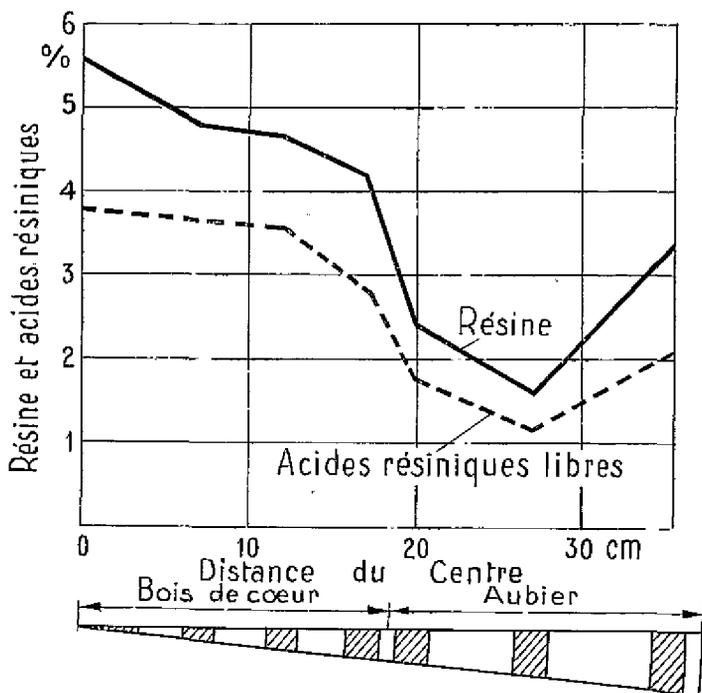
d'au moins trois acides, dont les deux premiers seraient l'acide cativique et son isomère.



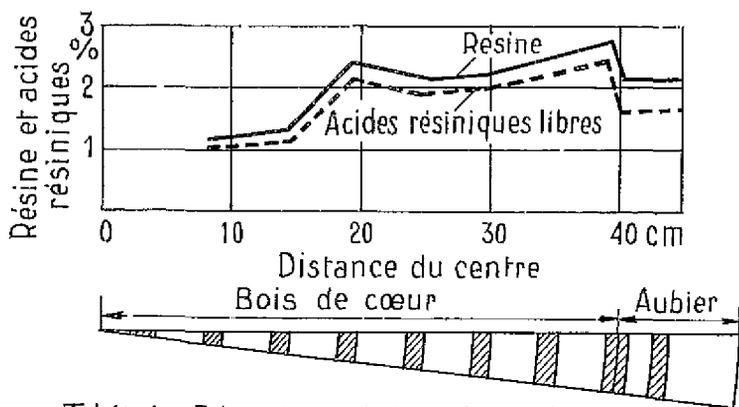
Recherche par chromatographie sur papier

On a employé comme solvant un mélange d'alcool méthylique et d'heptane (phase stationnaire : alcool méthylique saturé en heptane, phase mobile : heptane saturé en alcool méthylique). Le papier était le type n° 2043 b mg de la firme SCHLEICHER et

SCHUELL. Les substances accessoires des bois suivants furent étudiées : Cativo, Walaba, Tchitola, Tola, Ogea, Sepetir. Les solutions de base utilisées ainsi que les quantités mises en jeu sont consignées dans le tableau 3.



Cativo. Répartition de la résine et des acides résiniques sur la coupe transversale du tronc. Fig.11



Tchitola. Répartition de la résine et des acides résiniques sur la coupe transversale du tronc Fig.12

TABLEAU 1

Solutions de base et quantités mises en jeu pour la chromatographie sur papier

Substance étudiée	Quantités de la solution de base
a) extrait alcoolique . . . . .	15 mm <sup>3</sup> de la solution alcoolique (correspondant à 15 mg de copeaux).

b) résine brute . . . . .	15 mm <sup>3</sup> d'une solution de cette résine à 1...2 % dans l'éther.
c) fraction acide brute provenant de b. . . . .	15 mm <sup>3</sup> d'une solution de cette fraction à 1...2 % dans l'éther.
d) fraction neutre provenant de b . . . . .	15 mm <sup>3</sup> d'une solution de cette fraction à 1...2 % dans l'éther.
e) oxyacides (insolubles dans l'éther lourd de pétrole. . . . .	15 mm <sup>3</sup> d'une solution de ces acides à 1...2 % dans le chloroforme.

La révélation des acides résiniques sur le chromatogramme peut se faire à l'aide du bleu de bromothymol (40 mg dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau pH = 10). Une rapide immersion du papier dans la solution révèle des taches jaunes aux emplacements des acides résiniques, taches qui disparaissent toutefois rapidement. Il est plus sûr de former des sels de nickel et de les révéler par la mise en évidence de la diméthylglyoxime. A cet effet, on passe d'abord le papier plusieurs fois dans une solution aqueuse à 1 % d'acétate de nickel. Après une courte exposition à l'air du papier ainsi traité, on élimine l'excès du réactif par dix minutes de lavage à l'eau courante. On pulvérise alors sur le chromatogramme encore humide une solution à 1 % de diméthylglyoxime dans l'alcool. Les taches rouges persistantes révèlent les acides résiniques. Un exemple est représenté fig. 10.

### Chromatographie de partage des acides résiniques du Cativo

Le solvant employé fut le système Méthanol/éther lourd de pétrole (P<sub>R</sub> 80 à 100° C). On a d'abord déterminé le coefficient de partage de la fraction acide brute du Cativo, c'est-à-dire :

$$C_p = \frac{\text{concentration dans la phase mobile}}{\text{concentration dans la phase stationnaire}} = 0,21$$

La colonne (longueur 300 mm, diamètre 32 mm) est remplie par un mélange de 300 g de Silicagel et de 150 ml de méthanol. La prise d'essai (0,790 g de fraction acide brute dissous dans 2 ml d'éther lourd de pétrole) est déposée et lavée encore trois fois avec un peu de phase mobile, puis le collecteur de fraction est mis en marche (collecteur L. K. B. Radirac, type 3493 A). Des fractions de 25 ml chacune ont été recueillies et titrées par une solution N/100 de potasse dans l'alcool isopropylique. Les résultats sont reportés fig. 9.

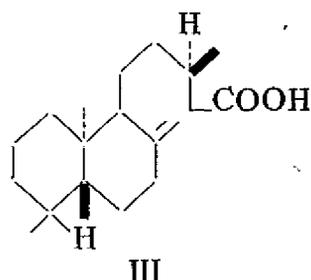
## Répartition des résines sur la coupe transversale du tronc

Des copeaux sont prélevés à intervalles déterminés dans une rondelle que l'on a séchée durant 15 heures à 80° C. 10 g de chaque prélèvement sont extraits durant 8 heures avec de l'éther lourd de pétrole (P<sub>E</sub> 80 à 110°C) dans un extracteur de TWISSELMANN. Les solutions obtenues sont débarrassées d'oxyacides par filtration et portées à 200 ml. 100 ml sont évaporés, et le résidu est pesé après un séchage de 2 heures dans une étuve à vide à 40° C. Les acides résiniques libres sont déterminés par titrage de 50 ml de la solution. De cette façon on a étudié la répartition en résines totales et acides résiniques pour le Cativo et le Tchitola (fig. 11 et 12).

FARMER et CAMPBELL ont obtenu à partir du bois de Walaba, par extraction alcoolique, 25 % de résines (32), KING et JONES en ont isolé par l'éther lourd de pétrole un acide qu'ils ont appelé acide éperuïque auquel ils ont attribué la constitution III.

Cet acide ne se distingue de l'acide cativique que par la position de la double liaison. Les auteurs ont obtenu à partir du bois de cœur 6 % d'extrait à l'alcool, et 3 % d'extrait à l'éther lourd de pétrole. Presque la moitié (42 %) de l'extrait à l'essence est constituée par des acides. Les acides ainsi que les extraits ont un pouvoir adhésif notable.

La résine de Tchitola (*Oxystigma oxyphyllum*) doit être grandement similaire à celle de *Oxystigma mannii* Harms, qui serait la plante mère du baume de Copaïva africain (baume d'illurine) (33). Pour le baume d'illurine, les caractéristiques suivantes ont été données (34) : indice d'acide 55 à 61, indice de saponification de 66 à 68, indice d'iode 167, teneur en huile étherée 43 ... 48 % (P<sub>E</sub> 226 à 276° C). On n'a que peu d'indications sur la nature de ces substances. Jusqu'ici on a trouvé : du bêta-caryophyllène du D- et L- cadinène (IV) du Copaène (V) de l'acide illurique (C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>) de l'acide de Copaïva et sa forme méta (1,34). Les données relatives aux acides résiniques ne sont pas encore certaines. Les auteurs ont trouvé dans le bois de cœur de Tchitola, avec de l'éther lourd de pétrole, seulement 2 % d'extrait visqueux, contenant 79 % d'acides. D'autres indications se trouvent dans le tableau 2. Le chromatogramme sur papier permet de reconnaître un acide résineux qui a le même R<sub>f</sub> que les acides du Cativo et du Walaba.



En ce qui concerne la résine de Tola (Agba) on ne dispose que de quelques données établies par SANDERMANN et FEHT (17), après que SAVARD eût déjà fait une analyse du bois et donné les chiffres suivants: extrait alcool-benzène 10,1 % à 11,3 % (36). Des recherches précédentes de l'auteur ont donné une teneur moyenne de 12 %. La résine contenait 34,1 % d'huiles étherées ; il s'agit ici probablement de combinaisons sesqui-terpéniques. L'extrait de résine (I. A. 53, I. S. 107) rappelle dans ses propriétés le baume de Copaïva ouest africain. Une forte réaction de GRIBBS indique une teneur en phénols. A côté d'oxyacides non solubles dans l'éther lourd de pétrole, la résine de Tola contient un acide résinique avec le même R<sub>f</sub> que l'acide cativique. La distillation fractionnée sous vide de la résine donne les résultats suivants :

1. fraction P E<sub>0</sub> 125-127° C, 20 cm<sup>3</sup>
2. fraction P E<sub>0</sub> 127-132° C, 8,5 cm<sup>3</sup>
3. fraction P E<sub>10</sub> 132-180° C, 5,5 cm<sup>3</sup>
4. résidu, résine brune, cassante.

Le bois d'Ogea est l'une des plantes-mères des copals ouest-africains, c'est-à-dire du copal d'Ogea ou du Bénin (37). La résine s'écoulant de l'écorce durcit par perte des huiles étherées et par auto-oxydation à l'air, elle tombe à terre tout en continuant à vieillir. Les données (I. A. 101, I. S. : 149,8, indice d'iode 61, huile étherée 3 %) laissent supposer qu'aucun baume frais ne fut jamais étudié, mais un produit qui avait déjà vieilli. La chimie des copals n'est encore qu'à ses débuts (1). Les résultats obtenus par FOURNIER et PETIT (38) semblent jusqu'ici les plus dignes de foi. Il en découle que la partie acide du copal du Congo contient 21,8% d'acide de Congo (C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>) 28,9% d'un acide oxy-

TABLEAU 2. — Comparaison des extraits à l'éther lourd de pétrole de quelques bois

Essence	Extrait à l'essence du bois de cœur					Fraction acide		Fraction neutre		
	%	I. A.	I. S.	I. E.	Pouvoir adhésif	%	I. A.	%	I. S.	Pouvoir adhésif
Cativo .....	3,2	131	141	10	très fort	75	174	23,2		très fort
Tchitola .....	2	142	168	26	—	79	171	17	118	—
Walaba .....	3				—	43		43		—
Tola .....	3,8				—	5		63		—

triterpénique ( $C_{30}H_{48}O_3$ ) et 39,3 % d'un polyester de la formule  $(C_{30}H_{48}O_3)_n$  avec une masse moléculaire d'environ 5.000.

De la résine de Sepetir on sait seulement qu'elle contient du Copaène (V). L'arbre donne par gemmage un baume connu en Asie du Sud-Est sous le nom de « huile de Supa » (39).

Le Yang est un des Dipterocarpaceés les plus riches en résine, d'où on tire le baume de Gurjun (I. A. 5 à 15 ; I. S. 9 à 32 ; huile étherée environ 40 %). Après incision l'arbre donne d'appréciables quantités de baume, environ 130 à 180 litres par an. On a mis en évidence la présence de  $\alpha$  et  $\beta$ -gurjunène (IV), un gurjuresène, un gurjuresinol (1,40) et 3 % d'acides résiniques. Sauf pour le Gurjunène, on n'a pas encore d'indications exactes sur la constitution de ces produits.

Nous sommes mieux renseignés sur la résine des espèces de Shorea auxquelles appartiennent les Meranti. Ces espèces donnent certains dammars indonésiens et malais, par exemple le dammar de Meranti, le dammar de Batavia. Cependant il faut souligner que beaucoup d'autres bois — probablement au total plus de 50 espèces — sont employés pour l'obtention des dammars (1, 41). Comme le dammar est une résine très complexe, son étude présente de grandes difficultés. À ce sujet, nous renvoyons à la bibliographie en ce qui concerne les données anciennes (1, 41). Les recherches chromatographiques de MILLS et WERNER ont fait progresser ces études ; leurs résultats sont consignés dans le tableau 2. Entre temps on a pu élucider la constitution d'une série de ces combinaisons, comme par exemple le dammarène-diol (IX) (42), le dammadiène-ol (VIII) (42), l'hydroxyhopanone (XI) (43, 44), l'acide-alcool de dammarène (X) (45, 46), le maniladiol (XII) (47, 48) et le dérivé sesquiterpénique : dammardicetone (VII) (49).

Aucune étude à notre connaissance n'a été entreprise jusqu'ici sur les résines du Niangon et du Bossé. Dans le baume de Cedrela on n'a mis jusqu'ici en évidence qu'un 1-Cadinol et du Copaène (V) (50).

## Sur l'écoulement de résine et son inhibition

Durant le travail du bois, la présence de résine provoque des difficultés, en particulier quand cette dernière a une viscosité peu élevée et qu'elle conserve cet état assez longtemps. Des températures élevées favorisent l'écoulement de résine avant tout par suite de l'abaissement de la viscosité (bois exposé au soleil, séchage artificiel). Chez certains bois, par exemple, chez les conifères, la résine liquide tout d'abord fortement collante, après stockage prolongé du bois à l'air, se transforme en un produit d'oxydation à peine collant. Les acides résiniques initialement solubles dans l'éther lourd de pétrole, se sont transformés en oxyacides insolubles. Des bois ainsi vieillis ne donnent pas les mêmes difficultés que les bois frais au cours de leur transformation en pâte à papier. Le vieillissement peut avoir des causes diverses, qui agissent souvent simultanément :

a) les fractions du baume à faible point d'ébullition (Terpènes, sesqui-terpènes) se volatilisent, laissant une résine solide et peu adhésive ;

b) les constituants de la résine s'oxydent à l'air pour donner des produits à point de fusion plus élevé. Les peroxydes qui se forment ainsi peuvent agir comme autocatalyseurs.

Si une résine, même après stockage prolongé, reste liquide et collante, cela peut être dû aux faits suivants :

— une fraction anormalement élevée et incristallisable de sesqui- et de diterpènes peu volatils, maintient les acides résiniques en solution ;

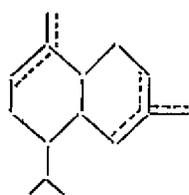
— les constituants de la résine sont stables vis-à-vis de l'autooxydation parce qu'ils sont trop saturés ;

— l'autooxydation peut être inhibée par des constituants propres, par exemple des phénols.

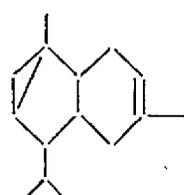
Au sujet des acides résiniques de conifères on sait seulement que des combinaisons non saturées, particulièrement celles avec doubles liaisons éthyléni-

TABLEAU 3. — Constituants de la résine de Dammar d'après I. S. MILLS et A. E. A. WERNER (42)

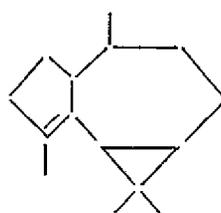
Constituant	Formule	Point de fusion C°
<i>Fractions neutres</i>		
1. $\beta$ -résène soluble dans l'éther .....		160...210
2. — insoluble .....		210...240
3. dammadiène - one .....	$C_{30}H_{48}O$	72... 75
4. dammadiène - ol .....	$C_{30}H_{50}O$	136...138
5. hydroxydammarène - one I .....	$C_{30}H_{50}O_2$	145...147
6. hydroxydammarène - one II .....	$C_{30}H_{50}O_2$	134...136
7. hydroxyhopanone .....	$C_{30}H_{50}O_2$	252...256
8. dammarène - diol I .....	$C_{30}H_{52}O_2$	142...144
9. dammarène - diol II .....	$C_{30}H_{52}O_2$	131...133
<i>Fractions acides</i>		
10. acide - alcool de dammar .....	$C_{30}H_{48-50}O_6$	315 (détruit)
11. acide - alcool de dammarène .....	$C_{30}H_{50}O_3$	138...142
12. acide ursonique .....	$C_{30}H_{46}O_3$	270...275



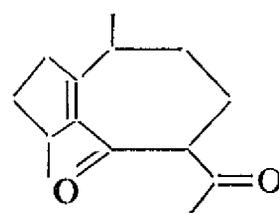
IV



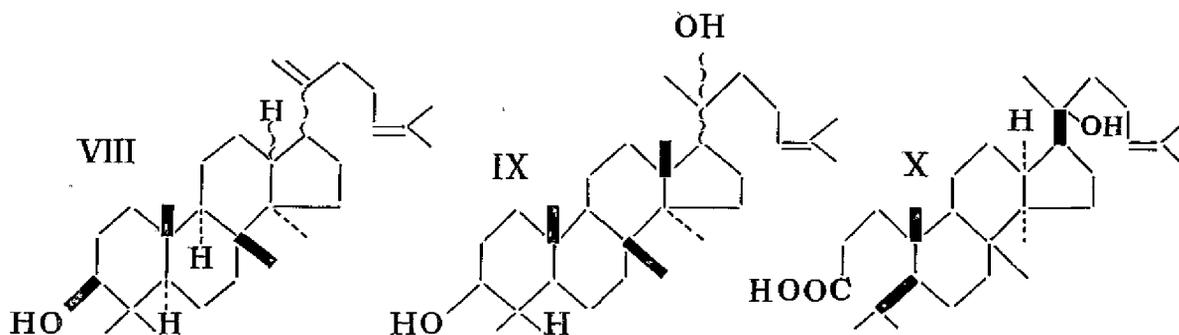
V



VI



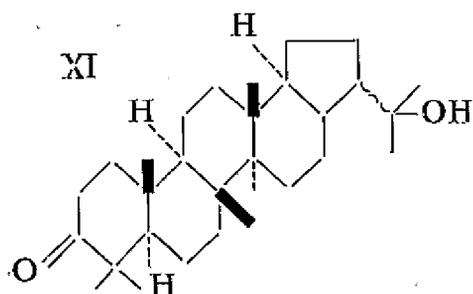
VII



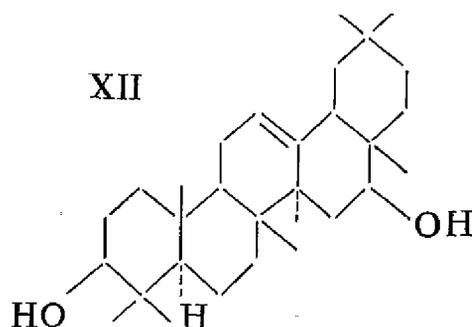
VIII

IX

X



XI



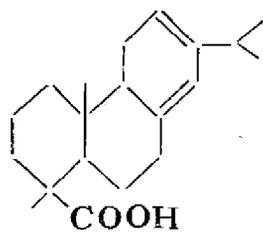
XII

ques (par exemple l'acide levopimarique XIII) s'oxydent très facilement. En revanche des combinaisons dont le degré de non saturation est moindre : acide dihydroabiétique (XIV) ou l'acide dextropimarique (XV) dont les liaisons éthyléniques ne sont point conjuguées ne s'oxydent pas facilement. Un tel comportement lié à la structure, peut naturellement jouer un rôle dans les bois étudiés.

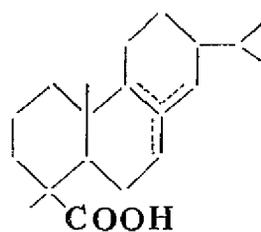
Pour être éclairé sur la capacité de vieillissement des bois étudiés, on a déterminé le pouvoir adhésif de leur extrait alcoolique, immédiatement et après un laps de temps de 2 mois 1/2.

Il s'est avéré que les résines de Cativo, Walaba, Tchitola, Niangon, ainsi que l'aubier de Tola vieillissent peu, c'est-à-dire restent adhésives. Les résines d'Ogea (bois de cœur), Sepetir, Yang et Bossé ont durci.

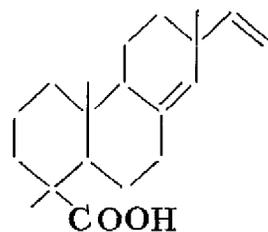
Le comportement particulier de Cativo et Walaba peut être expliqué par le fait que leurs acides résiniques (acide cativique et épéruïque) avec une seule double liaison, ont un degré de saturation semblable à ceux des acides dihydroabiétiques qui ne s'auto-oxydent pas. Même après un séchage de 5 jours, à 80° C, les résines de Cativo et Tchitola n'ont pas



XIII



XIV



XV

TABLEAU 4. — Comportement des extraits à l'éther de bois riches en résine

N°.	Espèce	%	Couleur	Extrait à l'éther Pouvoir adhésif	
				à l'état frais	après 2 mois 1/2
1	Cativo :				
	aubier .....	3,4	brun clair	++	++
	bois de cœur .....	11,1	brun sombre	++	++
2	Walaba, bois de cœur .....	6,6	brun sombre à noir	++	++
3	Tchitola :				
	aubier .....	4,5	brun clair	++	++
	bois de cœur .....	5,5	brun sombre	++	++
4	Tola, aubier .....	3,2	brun clair	++	++
	(Agba) bois de cœur .....	8,5	brun	++	+
5	Ogea :				
	aubier .....	1,8	brun clair	+	+
	bois de cœur .....	3,1	brun	+	-
6	Sepetir, bois de cœur .....	20,1	brun sombre	+	-
7	Yang, bois de cœur .....	4,6	brun rouge	++	-
8	Red Meranti, bois de cœur .....	2,7	rouge	-	-
9	Thingan, bois de cœur .....	17,3	rouge sombre	-	-
10	Niangon, bois de cœur .....	7,0	brun sombre	++	++
11	Bossé, bois de cœur .....	8,5	rouge	+++	+
12	Cedrela, bois de cœur .....	2,0	brun jaunâtre	++	+

+++ très collant, ++ collant, + peu collant, - non collant.

perdu leur caractéristique primitive, tandis que celles de Tola et de Yang ont perdu tout pouvoir adhésif. La technique des vernis nous a enseigné que des substances, normalement non autooxydables durcissent en présence de siccatifs. Les essais sur résines de Cativo et de Tchitola ont montré qu'un durcissement pouvait être obtenu par siccatifs au cobalt, tel que le cobalt Soligen ou le cobalt cativat. Si on peint avec soin des échantillons débités de Cativo riches en résine, avec une solution à 0,05 % de cobalt Soligen dans l'éther lourd de pétrole et si on les abandonne quelques jours à l'air, on constate qu'un traitement de 20 heures à 50° C, ou d'une heure à 100° C ne provoque aucun suintement de résine. Des échantillons témoins présentent après un traitement de contrôle, des taches de résine. En revanche avec le Tchitola, le traitement au siccatif n'a entraîné aucun arrêt de l'écoulement. Le résul-

tat obtenu avec le Cativo se limite à une petite profondeur car après rabotage intensif, il peut se produire, dans les conditions défavorables, un nouvel écoulement de résine. Un moyen commode en pratique pour éviter les difficultés ultérieures provoquées par les résines, semble consister en un séchage du bois conduit de manière à provoquer la plus grande montée possible de résine à la surface, de polir ou éventuellement de poncer ensuite cette surface et de la vernir par une méthode appropriée.

Un traitement semblable est conseillé pour le Cedrela. Pour déterminer si le Cativo, employé comme bois de décoration, peut être verni avec les produits actuels sans qu'il y ait d'écoulement ultérieur de résine, on a entrepris des essais, consignés dans le tableau 5. En un premier temps, on a enduit une surface témoin du bois, en un deuxième temps,

TABLEAU 5. — Comportement de différents vernis vis-à-vis du Cativo

Types de vernis	Comportement	
	à temps ordinaire	après chauffage (20 H à 50 °C)
verniss « Schellack » N	entière satisfaction	gerçures
	»	»
verniss à l'huile N	inhibition et formation de rides	inhibition et formation de rides
	»	»
verniss polyester N	inhibition	apparition de taches de résine
	entière satisfaction	entière satisfaction
verniss combiné N	entière satisfaction	entière satisfaction
nitrocellulosique S	»	»
verniss urée-formol-déhyde N	»	»
durcissant anti-acides S	»	»
verniss D. D.	»	»

N = surface du bois non traitée, S = surface du bois traitée avec une solution de 0,05 % de cobalt Solingen.

la surface siccative par le cobalt de Soligen. Le Cativo ne supporte pas les vernis à l'huile. Mais il supporte les vernis au polyester après traitement

du bois et tous les autres vernis, pour lesquels aucune tache de résine n'apparaît malgré un traitement à la chaleur.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. SANDERMANN, W. : Naturharze, Terpentinöl, Tallöl, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960 : Springer.
2. GOTTFWALD, H. : Handelshölzer. Hamburg 1958 : Holzmann.
3. BARBOUR, W. H. : Cativo. *J. of Forestry* Bd. 50 (1952) S. 96/99.
4. DAHMS, K. G. : Forst und Holz in Mittel- und Südamerika. Stuttgart 1956 : Holz-Zentralblatt-Verlag.
5. REGORD, J. S., et R. W. HESS : Timbers of the New World. New Haven 1949 : Yale University Press.
6. KEYLWERTH, R. : Cativo. Holz als Roh- u. Werkstoff Bd. 11 (1953) S. 455/456.
7. TSCHIRCH, A., et E. STOCK : Die Harze. II. Bd., S. 1424. Berlin 1936 : Bornträger.
8. DUCKE, A. : Notes on the Wallaba Trees. *Tropical Woods* Bd. 02 (1940) S. 21/28.
9. DEPARTMENT OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH, British Forest Products Research Laboratory : A Handbook of Hardwoods. London 1956.
10. FARMER, R. H., et W. G. CAMPBELL : *J. Soc. Chem. Ind.* Bd. 67 (1948) S. 233/234.
11. ARMSTRONG, F. H. : Resistance to Wear of Wallaba as Flooring. *Wood* Bd. 16 (1951) S. 380.
12. NORMAND, D. : Vrais et faux Tchitola du Mayombe. *Bois et Forêts des Tropiques* Jg. 1948, Nr. 6, S. 145/157.
13. ANONYME : *Tschitola-Pterygopodium oxyphyllum*. Holz-Zentralblatt Bd. 78 (1952) S. 1467.
14. ANONYME : *Tschitola*. *La Revue du Bois* Bd. 19 (1955) S. 37.
15. ANONYME : *Wood* (London) Bd. 20 (1955) 2. Beilage : Specimen Woods Nr. 230 : *Tschitola-Pterygopodium oxyphyllum*.
16. KEYLWERTH, R. : Agba. *Holz als Roh- und Werkstoff* Bd. 9 (1951) S. 119.
17. SANDERMANN, W., et F. FEHT : Einige chemisch-technische Untersuchungen über das Holz von Tola Branca. Holz als Roh- und Werkstoff Bd. 13 (1955) S. 292/301.
18. DEPARTMENT OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH, British Forest Products Research Laboratory : Timber Leaflets : *Ogea-Daniella*, *Ogea* and *Daniella thurifera*. London.
19. ANONYME : *Daniellia-Daniella* sp. *Holz-Zentralblatt* Bd. 77 (1951) S. 1621/1622.
20. ANONYME : Specimen Woods Nr. 228 : *Sepetir-Sindora* sp. *Wood* (London) Bd. 19 (1954) 12. Beilage. Vgl. : *Foreign Woods* : *Sepetir-Sindora* sp., *Supa-Sindora supra*. *Wood* (Chicago) Bd. 56 (1951) H. 12, S. 44/45.
21. JUTTE, S. M. : Yang — eine Holzart mit vielen Vorzügen. *Holz-Zentralblatt* Bd. 82 (1956) S. 1517.
22. CAMPBELL, G. S. : Keruing (*Dipterocarpus* sp.). C.S.I.R.O. Forest Product. Newsletter, Melbourne Bd. 220 (1953) S. 3/4.
23. TIMBER DEVELOPMENT ASSOCIATION LIMITED, London : Timber Information : Meranti. Ref. Nr. 38, S. 1/5.
24. KADAMBI, K. : *Hopea parviflora*, its Silviculture and Management. *India Forester* (Dehra Dun), Bd. 80 (1954) S. 390/408.
25. RAO, J. B., Y. NYAUDAMMA et B. M. DAS : The Indigenous Tanning Materials of the Madras State. II. *Hopea parviflora* (Ironwood of Malabar). *Chem. Abstracts* Vol. 49 (1955) S. 5013.
26. ANONYME : Le Niangon. *Bois et Forêts des Tropiques* Bd. 13 (1950) S. 47/52.
27. ANONYME : *Niangon-Tarrietta utilis* *Guarea-Guarea* sp. *Holz-Zentralblatt* Bd. 80 (1954) S. 31/32.
28. KRYN, J. M. : Spanish Cedar-Cedrela sp. U.S. For. Prod. Lab. Rep. 1948, Madison, Wisc. (revised) 1957.
29. ANONYME. *Wood* (London) Bd. 8 (1943) 12. Beilage : Specimen Woods Nr. 97 : *Cedro-Cedrela* sp.
30. KALMAN, N. L. : *J. Amer. chem. Soc.* Bd. 60 (1938) S. 1423/1425 ; vgl. *Chem. Zentralbl.* Jg. 1939, II, S. 2478.
31. ZEISS, H. H., et F. W. GRANT : *J. Amer. chem. Soc.* Bd. 79 (1957) S. 1201/1205.
32. FARMER, R. H., et W. G. CAMPBELL : *J. Soc. chem. Ind.* Bd. 67 (1948) S. 233.
33. GUENTHER, E. : *The Essential Oils*. Vol. V, S. 211. New York 1952 ; D. van Nostrand Company, Inc.
34. Vgl. (7), S. 1408.
35. SIMONSEN, J., et D. H. R. BARTON : *The Terpenes*, Vol. III, S. 88. Cambridge 1952 : University-Press.
36. SAVARD, J. : *Analyse Chimique des Bois Tropicaux*. Nogent-sur-Marne 1954 : Centre Technique Forestier Tropical.
37. Vgl. (34) Bd. II, S. 1291.
38. FOURNIER, P., et J. PETIT : *J. Rech. Centre nat. Rech. sci.* Jg. 1952, Nr. 17.
39. HENDERSON, G. G., W. M. NAB, et J. M. ROBERTSON : *J. chem. Soc. (London)* Jg. 1926, S. 3077.
40. Vgl. (34) Bd. II, S. 430.
41. Vgl. (34) Bd. II, S. 388 ff.
42. MILLS, J. S., et A. E. A. WERNER : *J. chem. Soc. (London)* Jg. 1955, S. 3132.
43. ARIGONI, D. : in CIBA Foundation Symposium on the Biosynthesis of Terpenes and Sterols S. 233. London 1959 : J. & A. Churchill Ltd.
44. FAZAKERLEY, H., T. G. HALSALL, et E. R. H. JONES : *J. chem. Soc.* Jg. 1959, S. 1877.
45. COX, J. S. G., F. E. KING et T. J. KING : *J. chem. Soc.* Jg. 1956, S. 1384.
46. ARIGONI, D., D. H. R. BARTON, R. BERNASCONI, C. DJERASSI, J. S. MILLS et R. WOLFF : *Proc. chem. Soc.* Jg. 1959, S. 1334.
47. BISCHOFF, B., O. JEGER, et L. RUZICKA : *Helv. chim. Acta* Bd. 32 (1949) S. 1911.
48. DJERASSI, C., A. BOWERS, S. BURSTEIN, H. ESTRADA, J. GROSSMAN, J. HERRAN, A. J. LEMIN, A. MANJARREZ, et S. C. PAKRASHI : *J. Amer. chem. Soc.* Bd. 78 (1956) S. 2312.
49. VASITH, R. C., et M. S. MUTHANA : *J. sci. ind. Res. (New Delhi)* Sect. B 15 (1956).
50. PILLAI, P. P., et B. S. RAO : *Nach Chem. Zentralbl.* Jg. 1931, II, S. 2670.
51. KOLJO, B. : Untersuchungen über den Harzaustritt bei Hölzern bei der Holz Trocknung. Holz als Roh- und Werkstoff Bd. 14 (1956) S. 172.
52. BROWN, F. L., et R. C. RIETZ : *US. For. Prod. Lab., Rep. Nr. 1735*, S. 8. Madison, Wisc. 1953.
53. Centre Technique Forestier Tropical : Inf. technique n° 11 : Peinture du Niangon Nogent/Marne juin 1959 ».

