

IMPORTANCE DES CONSTITUANTS DES BOIS POUR LEUR UTILISATION

par H. H. DIETRICH, S.

Institut de Chimie et de Technologie chimique du Bois,
de l'Institut Fédéral de Recherches Forestières et du Bois, Reinbek.

ZUSAMMENFASSUNG

Die akzessorischen Bestandteile des Holzes — die in Mengen von durchschnittlich 1-6 %, auftreten aber auch Werte von 25 % und mehr erreichen — können für manche Verwendungszwecke bestimmter Holzarten von entscheidender Bedeutung sein.

So bewirken bei verschiedenen pH-Werten durchgeführte Verleimungen, Lackierungen und Beizvorgänge Farbänderungen der Hölzer, die auf dessen Inhaltsstoffe zurückzuführen sind. Die Anwesenheit von Gerbstoffen in manchen Holzarten gibt bei Kontakt mit Eisen Anlass zu den unerwünschten Blauverfärbungen. Ultraviolettlicht führt bei den meisten Hölzern zu dunklen oder « vergrauten » Farbtönen.

Die Inhaltsstoffe verschiedener Holzarten sind auch die Ursache dafür, dass die Trocknung von Lacken stark verzögert wird und die Anstriche schlechte Witterungsbeständigkeit aufweisen. Als Inhibitoren von Leinöllacken treten Phenole auf, während Polyesteranstriche auch durch nichtphenolische Verbindungen — wahrscheinlich chinoider Struktur — teilweise stark geschädigt werden. Als verantwortlicher Inhaltsstoff des Iroko-Holzes konnte Chlorophorin identifiziert werden.

Verschiedene Holzarten sind zur Herstellung zementgebundener Holzplatteplatten ungeeignet, da ihre Inhaltsstoffe — insbesondere Zucker und Gerbstoffe — das Abbinden des Zements inhibieren. Interessant ist die Tatsache, dass kleine Zuckermengen die Festigkeit des Zements zunächst erhöhen, um bei steigender Konzentration die Abbindung völlig zu inhibieren. Die durch Hydrierung der Zucker entstandenen Zuckeralkohole führten erst in wesentlich höheren Konzentrationen zu Schädigungen. Die analogen Polyalkohole Glycerin und Pentaerythrit bewirkten sogar eine Vergütung des Zements. Neben den Zuckern erwiesen sich einige aromatische Verbindungen wie Pinosybin, Conidendrin und Pentachlorphenol als « Zementgifte ».

Naher Kontakt mit verschiedenen Hölzern, vor allem mit ihrem Schleifstaub, kann zu Gesundheitsschädigungen führen. Dabei nehmen den grössten Anteil Haut- und Schleimhauterkrankungen ein, die meist auf einer allergischen Disposition der Betroffenen beruhen. Es treten jedoch auch Fälle von echten Vergiftungen auf, die Lähmungserscheinungen, Seh- und Gleichgewichtsstörungen, Funktionsbeeinträchtigungen des Verdauungstraktes sowie andere Symptome hervorrufen können. Als verantwortliche Inhaltsstoffe sind bisher eine Reihe von Alkaloiden, herzwirksamen Glykosiden, Chinonen, Polyphenolen, Stilbenen, Pyrandrivaten u. a. erkannt worden.

Unter der grossen Zahl der vorkommenden Holzarten sind etwa 200 Arten bekannt, die von Termiten nicht oder nur in geringem Umfang zerstört werden. Die Ursache dieser « natürlichen Resistenz » beruht auf der Anwesenheit von bestimmten Holzinhaltsstoffen. Vor allem erwiesen sich Verbindungen aus den chemischen Stoffklassen der Stilbene, Chinone und Pyrandrivats als stark wirksam. Die Wirkung einiger dieser Substanzen scheint sich gegen die Darmsymbionten der Termiten, insbesondere gegen einige Bacillus-Arten, zu richten.

Die auf Grund der Anwesenheit von Inhaltsstoffen durch ein Holz bedingten Auswirkungen — sei es auf die Verfärbung oder Termitenresistenz von Hölzern oder die Inhibierung der Lacktrocknung und Zementabbindung — treten bei verschiedenen Proben der gleichen botanischen Art, ja desselben Stammes, meist in unterschiedlicher Stärke auf. Der Grund hierfür liegt in der verschiedenen Verteilung der Inhaltsstoffe über den Stammquerschnitt. Um in vergleichenden Betrachtungen den Einfluss von Inhaltsstoffen genau zu untersuchen, ist dieser Faktor auf jeden Fall zu beachten.

SUMMARY

THE IMPORTANCE OF THE COMPONENTS OF WOOD AS REGARDS ITS USE

The accessory components which account on an average for 1 to 6 % of the wood may be of prime importance as regards many applications of given species.

Thus, gluing, varnishing and mordanting carried out at various pH values result in variations in the colour of woods, due to their accessory components. Tannins in certain species cause an undesirable blueing by contact with iron. Exposure to ultraviolet radiation changes the colour of most woods to dark or greyish tints. The accessory components of various species are definitely responsible for the slow drying of varnishes and the poor resistance of paints to weathering agents.

Some species are unsuitable for the making of panels of wood-fibre with cement binding because their accessory components, sugars and tannins in particular, tend to inhibit the setting of cement.

Contact with various woods, especially with the dust produced in pumeling, is liable to cause certain diseases. Prominent among these are skin and mucous membrane diseases, ascribable in most cases to allergic tendencies of the victims.

Of the whole of the ligneous species, some 200 species are known for their partial or complete resistance to termites. The reason for this natural resistance is found in the presence of certain accessory components of wood.

RESUMEN

LA IMPORTANCIA DE LOS CONSTITUYENTES DE LA MADERA PARA SU UTILIZACION

Los constituyentes accesorios de la madera, que representan por término medio de 1 a 6 % de la madera, pueden ser de una importancia capital para innumerables usos de determinadas especies.

De tal manera que encoladuras, barnizajes y mordientes efectuados con diferentes valores de pH tienen como consecuencia variaciones de color de las maderas, debidas a sus constituyentes accesorios. La presencia de taninos en ciertas especies provoca al contacto del hierro azulamientos indeseables. Los rayos ultra violetas hacen virar la mayor parte de las maderas hacia tonos oscuros o grisáceos. Los constituyentes accesorios de diferentes especies constituyen igualmente la razón de una patente lentitud de secado de los barnices y de la mala resistencia de las capas de pintura a la intemperie.

Diferentes especies no son aptas para la fabricación de paneles de lana de madera ligadas con cemento, toda vez que sus constituyentes accesorios, en particular azúcares y taninos, ejercen una acción inhibidora en la solidificación del cemento.

El contacto con diferentes maderas y, sobre todo, con su polvo de pulmentación puede originar enfermedades. A este respecto, conviene citar en particular las afecciones de la piel y de las mucosas, que en la mayoría de los casos tienen por causa las disposiciones alérgicas de los interesados.

En el conjunto de las especies leñosas, unas 200 son conocidas por sus propiedades de resistencia total o parcial a los termites. La razón de esta resistencia natural se debe a la presencia de ciertos constituyentes accesorios en la madera.

La structure des plantes ligneuses, en ce qui concerne leur constitution, est caractérisée par trois composés principaux : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. La nature et la composition de ces constituants de la paroi cellulaire, déterminent dans une grande mesure les caractéristiques physiques d'un bois. En outre, tous les bois contiennent des constituants accessoires en quantités plus ou moins grandes, et qui peuvent être d'une importance décisive pour l'utilisation d'un bois. Ces composés chimiques sont désignés collectivement sous le terme de « constituants accessoires » ou plus simplement de « contenu cellulaire ». L'appellation d' « extraits » ne rend compte totalement de la particularité de ces substances : d'une part, certaines hémicelluloses par exemple, classées parmi les constituants de la paroi cellulaire, sont extractibles et, d'autre part, les matières minérales qui font partie des constituants accessoires, ne peuvent être extraites que partiellement.

En opposition avec l'uniformité de la structure chimique des constituants de la paroi cellulaire du bois, c'est-à-dire polyoses et lignine, les constituants accessoires appartiennent à des classes chimiques très variées, comme les substances protéiques, l'amidon, les sucres et les polyalcools (cyclitols), les lipides, les résines, les huiles essentielles, les stérols, les tanins, les matières colorantes, les alcaloïdes et les substances minérales. Ces constituants existent en moyenne dans la proportion de 1 à 6 %, mais leur teneur peut atteindre 25 % et davantage

(voir Fig. 1). Le bois de cœur fortement coloré dans la plupart des cas est particulièrement riche en substances accessoires. La genèse de ces constituants du bois de cœur s'effectue pendant le phénomène de duraminisation propre aux bois, en conséquence d'une transformation chimique et physique des parties centrales du tronc. Parmi ces substances spécifiques du bois de cœur, on trouve entre autres des tanins, des phénols, des quinones, des substances flavoniques, des alcaloïdes et des lignanes ; leur localisation en section transversale peut se présenter de façon uniforme (I), en anneaux concentriques (II) ou au centre du cœur (III). L'aubier, partie extérieure vivante, contient, par contre, surtout les substances nécessaires au maintien des fonctions vitales comme les protéides, les phosphates et les lipides, telles qu'elles se présentent dans tous les organismes. En ce qui concerne leurs extraits du bois de cœur, les plantes ligneuses occupent donc dans le règne végétal une position particulière.

Ce n'est qu'au cours des vingt dernières années que la recherche chimique s'est intéressée plus intensément aux constituants du bois, et en particulier aux extraits du bois de cœur. Malgré les importantes lacunes de nos connaissances, les résultats montrent que ces substances jouent un rôle qu'il ne faut pas sous-estimer dans l'appréciation des propriétés chimiques, biologiques et mécaniques (41) d'un bois. Ces constituants déterminent principalement les propriétés remarquables de beaucoup de bois comme la couleur, le dessin, l'odeur, le goût, la toxicité et la résistance aux attaques de champignons et d'insectes. Certaines essences, comme par exemple le ginkgo du Japon, en raison de leur teneur en acides formique et acétique libres, provoquent la corrosion des métaux. La cuisson au sulfite de divers résineux est bloquée parce que leur bois de cœur contient certaines substances telles que la pinsylvine et la taxifoline ; d'autre part, ces composés conditionnent la stabilité de ces bois vis-à-vis de la pourriture et de l'attaque des insectes (12). Les inconvénients résultant de ces substances au cours de la mise en œuvre du bois, sont principalement les changements de couleur, l'inhibition du séchage des vernis et de la prise des colles et des ciments, l'apparition de maladies chez les ouvriers en contact avec les poussières de certaines essences (48).

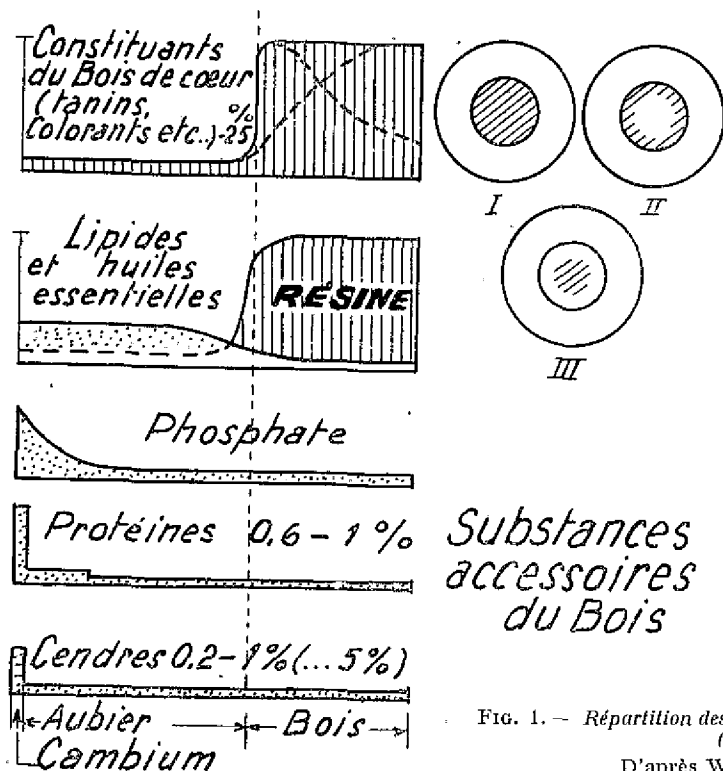


FIG. 1. — Répartition des substances accessoires du bois en section transversale (représentation schématique).

D'après W. SANDERMANN et E. SCHWARZ (56).

Pour diverses raisons, les recherches sur la dépendance des propriétés du bois vis à vis des substances accessoires ont été avant tout limitées aux bois tropicaux. Comme pratiquement seul leur bois de cœur, riche en extraits (cf. Fig. 1), est utilisé industriellement, l'influence de ces substances se fait particulièrement sentir. A cela, vient s'ajouter que les bois d'importation ont pris dans certaines branches de l'industrie travaillant le bois, une importance grandissante depuis la fin de la guerre, (fig. 2), et la proportion des essences tropicales a dépassé en moyenne 95 % des importations totales.

ÉTUDE DU CHANGEMENT DE COULEUR DES BOIS

Les changements de couleur des bois peuvent être dus à des causes chimiques ou biologiques ; les premières sont des phénomènes occasionnés dans la majorité des cas par le contact avec des métaux, l'oxydation, la variation du pH ou l'influence de la lumière. F. KOLLMANN, R. KEYLWERTH et H. KÜBLER (30) ont rassemblé ce qui a été publié sur les changements de couleur du bois massif et des placages. W. SANDERMANN et M. LÜTHGENS (55) ont effectué en 1953 des recherches sur l'influence du temps, de la température, de la concentration en fer, de la valeur du pH et de la lumière sur le changement de couleur de divers bois.

La mesure des variations de brillance a été faite au moyen d'un dispositif comprenant une cellule photo-électrique et le galvanomètre multiflex Lange. Comme étalon, on avait choisi le pouvoir réfléchissant de la barytine pour laquelle le galvanomètre avait été réglé à la valeur 100. La différence entre les valeurs déterminées avant d'immerger les éprouvettes dans la solution et après les avoir enlevées et séchées, a permis de déterminer l'augmentation ou la diminution de la brillance. Pour comparer les différentes essences, les différences ont été rapportées à la brillance initiale et indiquées en pour cent.

Des solutions-tampon d'après SÖRENSEN et CLARK, ont été utilisées pour la mesure des changements de couleur de 13 espèces différentes de bois, avec et sans addition de 0,01 % de fer (Fig. 3). On a pu ainsi confirmer le fait déjà connu selon lequel même en l'absence de fer, en milieu alcalin, le bois a tendance à foncer. On pourrait expliquer ce fait par des phénomènes oxydants comme ceux qui se produisent avec des solutions alcalines de corps phénoliques qui, par oxydation, se transforment en substances brunes. Ce brunissement est particulièrement remarquable avec le makoré, le hêtre, le bouleau et l'okoumé. Comme ces dernières essences ne contiennent que peu de tannin,

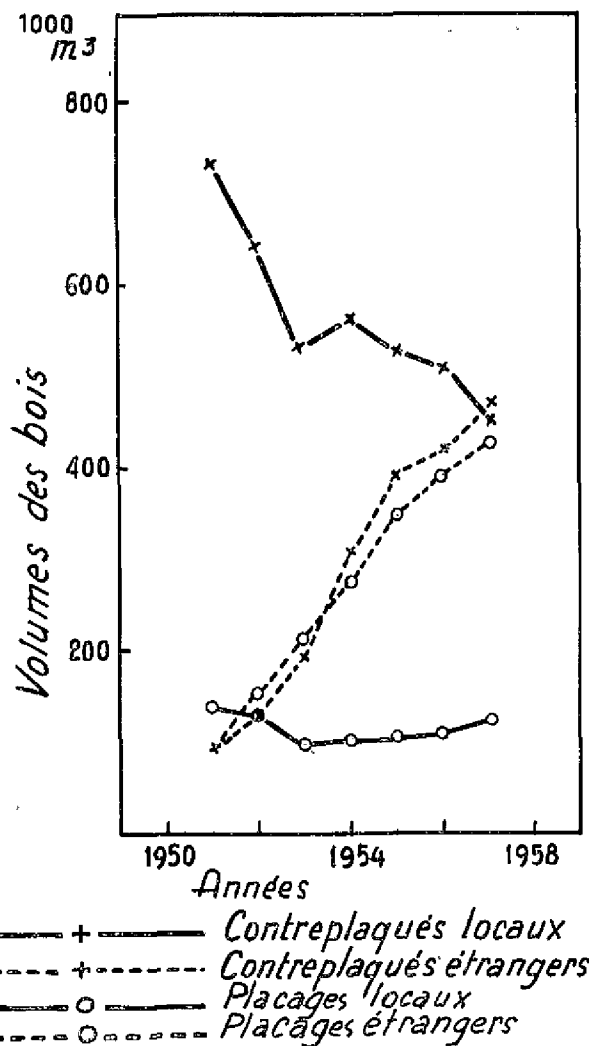


FIG. 2. — Volume des bois locaux et étrangers dans l'industrie des placages et des contreplaqués de la République Fédérale allemande (chiffres d'après D^r C. H. DENIG, chaire d'économie du bois à l'Université de Hambourg).

ce brunissement doit pouvoir être provoqué par d'autres substances.

Dans la pratique, les courbes de brillance en fonction du pH possèdent dans certains cas une grande signification. On peut ainsi par exemple obtenir l'assombrissement de couleur désiré par traitement de mordantage alcalin avec eau de chaux ou ammoniacale. Les colles habituelles à la caséine provoquent du fait de leur réaction alcaline un brunissement de certains bois, entre autres le makoré et l'okoumé. Ces colles sont donc contre-indiquées pour les placages minces ou pour les joints de ces bois. De leur côté, les colles acides, comme les résines synthétiques à base d'urée ou de phénol, dont le pH descend jusqu'à 3, peuvent provoquer de faibles changements de couleur.

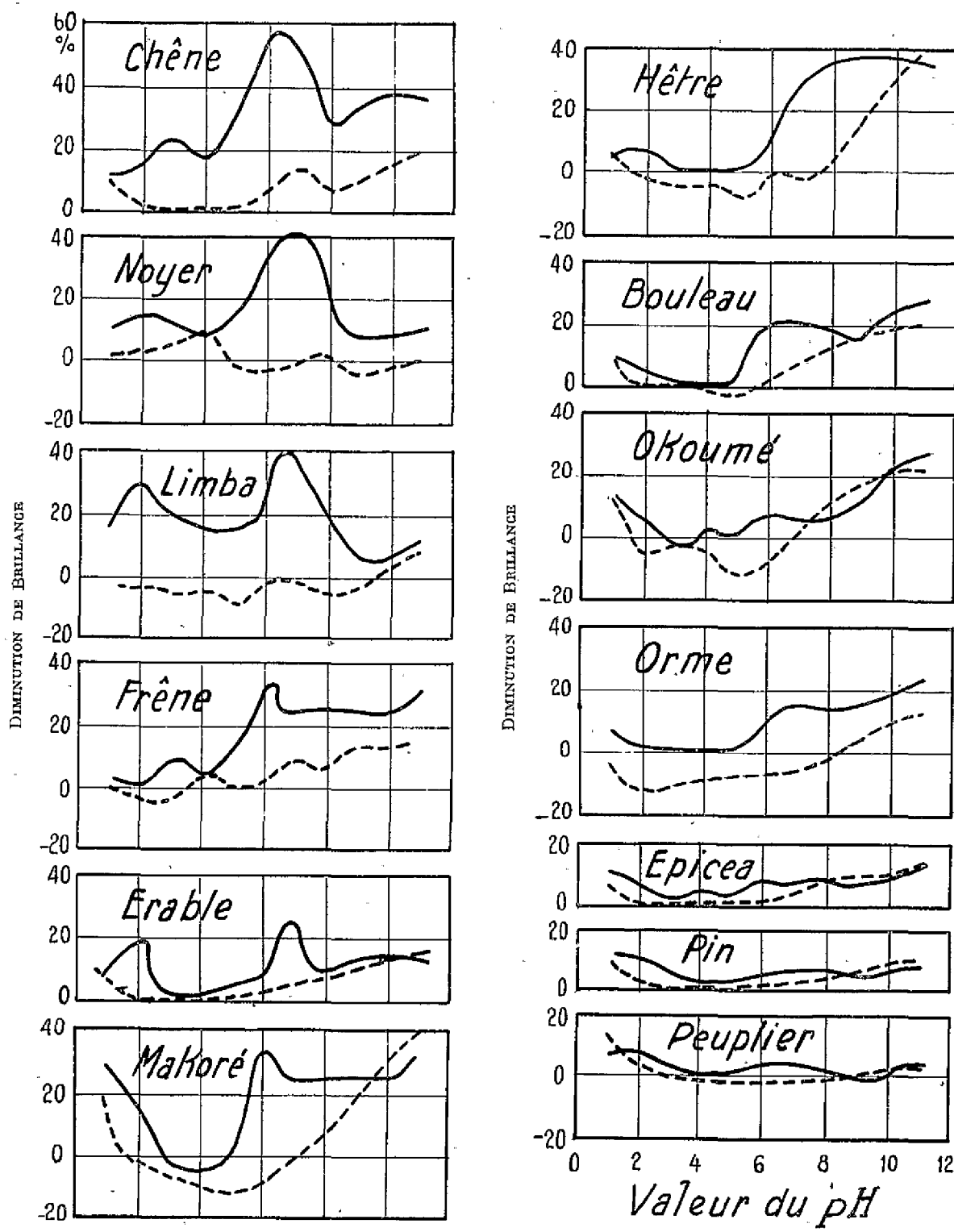


FIG. 3. — Changement de couleur de différentes essences en fonction de la valeur du pH et de la teneur en fer des solutions-tampons. ----- 0,01 % Fe, — 0 % Fe. D'après W. SANDERMANN et M. LUETHIGENS (55).

De plus grands dommages sont provoqués indirectement par des colles acides, parce qu'elles contribuent en présence de fer, à développer la

réaction tannin-fer. L'action d'une solution acide de fer à 0,005 %, à pH 4, provoque déjà sur une éprouvette de chêne une forte coloration bleue. Il

faut éviter tout contact avec le fer lors du façonnage de certains bois ; c'est une condition absolue pour l'obtention de produits impeccables c'est-à-dire sans altération de la couleur. Ce n'est que pour un petit nombre d'essences comme le pin, l'épicéa et le peuplier, que les changements de couleur dus aux variations du pH, que ce soit ou non en présence de fer, sont pratiquement sans importance.

Les essais relatifs à l'influence des différentes longueurs d'onde de la lumière sur les changements de couleur de bois non traités ont révélé que les rayons infrarouges ne provoquaient aucune variation de couleur, contrairement aux rayons ultraviolets. Les essais ont été effectués au moyen d'une

lampe Osram ultra-Vitalux GUR 31 reproduisant la lumière solaire naturelle, et les variations de brillance des bois ont été déterminées selon la méthode exposée plus haut. Les bois tropicaux foncés en particulier présentent un maximum caractéristique de la diminution de brillance (fig. 4). La majorité des bois locaux foncent lentement avec le temps. Le noyer fait preuve d'un comportement différent de celui de tous les autres bois examinés : sous l'influence de la lumière il devient de plus en plus clair. La raison profonde de ces changements de couleur ne pourra être élucidée que lorsqu'on connaîtra la nature des constituants accessoires correspondants présents dans le bois.

INFLUENCE DES CONSTITUANTS ACCESSOIRES DU BOIS SUR LE SÉCHAGE DES VERNIS ET LEUR RÉSISTANCE AUX INTEMPÉRIES.

Les défauts des couches de vernis, tels que les différences d'adhérence, la formation de gerçures et de cloques, le ralentissement du séchage et la faible résistance aux intempéries, peuvent souvent être attribués aux particularités physico-anatomiques des bois (structure des fibres, densité et humidité). L'attaque par les champignons peut aussi être à l'origine de ces effets indésirables. Dans bien des cas, par contre, l'effet nuisible peut être attribué à des causes purement chimiques, c'est-à-dire à l'influence des constituants accessoires présents dans le bois. La littérature publiée jusqu'à présent à ce sujet est assez maigre. F.L. BROWNE (5) a étudié en 1936, l'influence de divers extraits de résineux sur la résistance aux intempéries, en les incorporant dans des vernis à huile, sans pouvoir constater d'effet inhibiteur particulier. Ces résultats sont, dans une certaine mesure, compréhensibles car seuls ont été utilisés les extraits solubles dans l'eau qui ne comprenaient pas les phénols, quinones et autres substances hydrophobes contenues dans le bois et auxquels nous attribuons aujourd'hui l'effet inhibiteur. En 1953, B. SCHMUECKER (59) a rapporté les résultats d'essais des Chemins de fer allemands avec des peintures nouvelles d'émulsions de résine synthétique à base d'acétate, de polyvinyle et d'esters d'acide poly-

acrylique. Au bout de 10 ans d'observations, on a pu constater sur les résineux des résultats satisfaisants : par contre l'adhérence sur le bois de chêne avait été très mauvaise. Sans aucun doute, la forte teneur du bois de chêne en tanins phénoliques joue ici un rôle.

W. SANDERMANN et E. SCHWARZ (56) ont étudié en 1956 l'influence des substances accessoires du bois, sur la résistance aux intempéries et sur le séchage des vernis à l'huile et aux polyesters. Les essais ont été faits sur des bois contenant des groupes différents de substances accessoires, comme les résines (épicéa, pin), les tanins (chêne) et différents composés phénoliques (Redwood, Iroko, Palissandre de Rio). Les détails relatifs aux éprou-

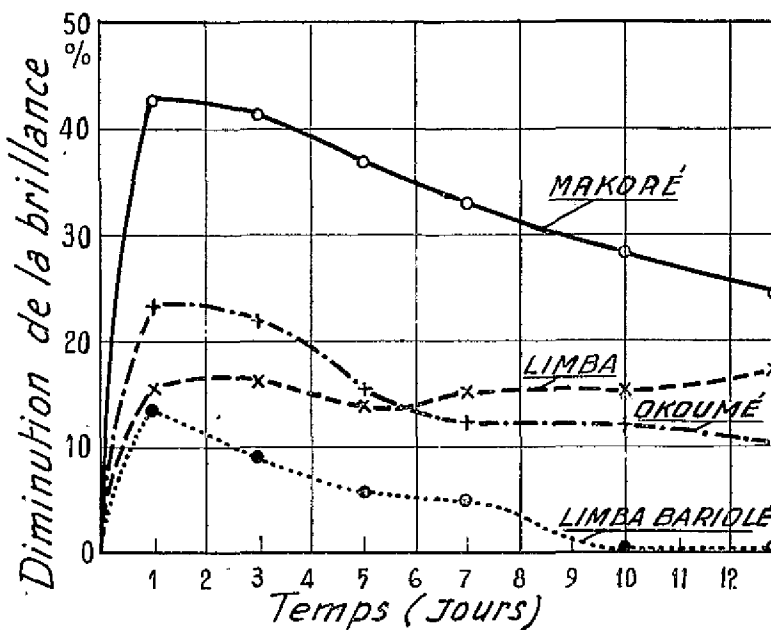


FIG. 4. — Diminution de la brillance de bois tropicaux sous l'effet de rayons ultraviolets en fonction du temps d'exposition.

D'après W. SANDERMANN et M. LUETHGENS (55).

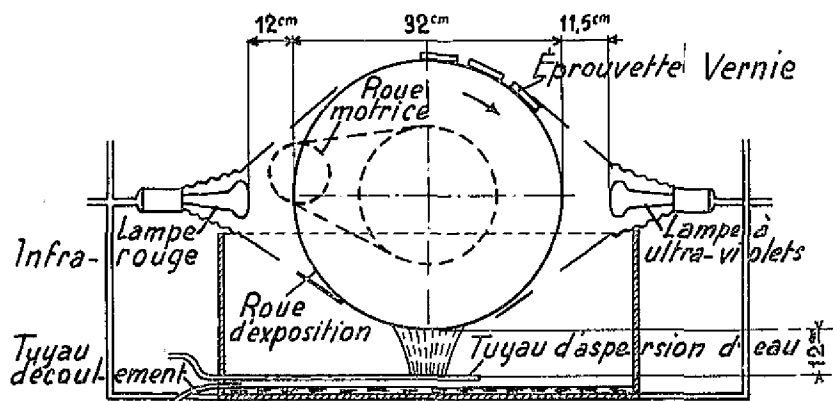


FIG. 5. — Schéma de la roue de Gardner.
D'après W. SANDERMANN et F. FEHT (54).

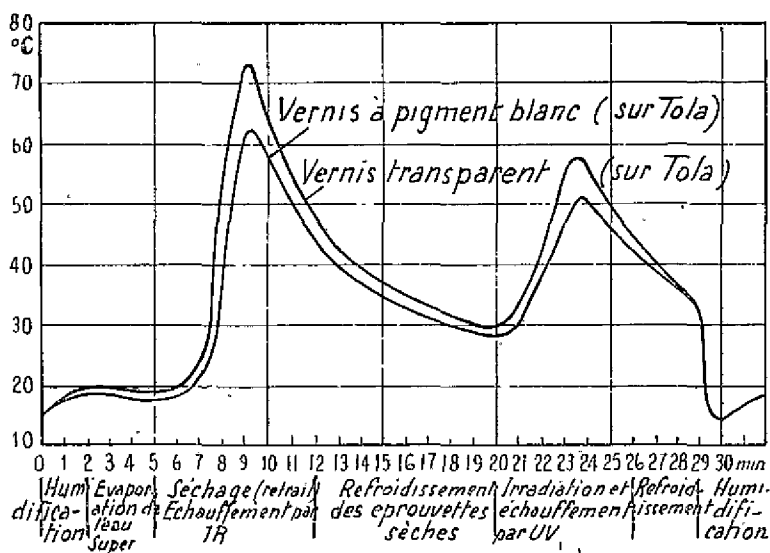


FIG. 6. — Variation de la température à l'intérieur des pellicules de revêtement pendant un cycle d'exposition aux facteurs atmosphériques.
D'après W. SANDERMANN et F. FEHT (54).

vettes correspondantes sont résumés dans le Tableau 1. On a utilisé 2 vernis gras, l'un à base d'huile synthétique, l'autre à base d'huile de lin (Spangenberg-Werke G. m. b. H.) additionnés ou non d'un colorant (oxyde de titane, cérule, oxyde de zinc), ainsi qu'un vernis aux polyesters VS 2224 (Reichhold Chemie G. m. b. H.). Les essais accélérés de résistance aux intempéries ont été effectués sur la roue de Gardner (Fig. 5) avec comme sources de radiations, une lampe infra-rouge (Phillips, Type 13 352, EJ 99) et une lampe Ultra-Vitalux (Osram GUR 31). La variation de température à l'intérieur des films de peinture mesurée sur un bois moyennement coloré (Tola branca) est représentée fig. 6. Avec un vernis à huile transparent, et pendant une durée d'exposition d'un mois environ, seul le pin a exercé une influence sur le badiageon. Au bout de 10 jours d'exposition, on a décelé sur les éprouvettes de petites cloques qui se sont agrandies avec le temps. L'apparition de cloques se limitait exclusivement aux zones de bois d'été et était provoquée par la résine qui, sous l'effet de la chaleur et du retrait du bois, ramollit le film à ces endroits, le soulève, ou même finit par le rompre. Sur les zones de bois de printemps moins riches en résine, le vernis reste impeccable. Ces phénomènes ont déjà été confirmés par

TABLEAU 1

TENEUR EN EXTRAITS ET CONSTITUANTS ACCESSOIRES DES ÉPROUVETTES

Essences	Nom botanique	Constituants accessoires	Teneur en extrait, à l'alcool-benzéique en % 1 : 1
Epicéa	<i>Picea excelsa</i>	Tanin (env. 1 %). Acides résiniques, huile de térébenthine.	3,21
Pin	<i>Pinus silvestris</i>	Substances phénol. du bois de cœur en part. Pinosylvine (11), résines, lipides, acides gras, essence de térébenthine.	5,26 3,51
Pin du Brésil	<i>Araucaria angustifolia</i>	Résines, essence de térébenthine	Diverses éprouvettes :
Chêne pédonculé	<i>Quercus pedunculata</i>	Tanins (8-13 %)	3,82-10,27
Iroko	<i>Chlorophora excelsa</i>	Chlorophorine (3-8 %) (29,43)	11,3
Redwood	<i>Sequoia sempervirens</i>	Phénols, tanins, terpènes, résines, pinitols, séquoïte, séquoïtol, séquoïyine (61,62)	23,7
Palissandre de Rio	<i>Dalbergia nigra</i>	Phénols	21,9

des observations antérieures (54) et sont connus des praticiens, par exemple sur les châssis de fenêtres exposés au soleil.

Si le pin, avec un taux d'extrait de 5,26 %, alors que le taux correspondant du Redwood est plus de quatre fois plus élevé, fait subir ces dommages aux vernis, il y a à cela plusieurs raisons. D'une part, l'extrait de pin contient de nombreuses fractions liquides sous la forme de terpènes et d'huiles, qui sont mobiles, peuvent dissoudre le vernis et exsuder. Par contre, la majeure partie des extraits du Redwood se présente sous forme de poudre et ne peut migrer. En outre, la valeur de 5,26 % pour le taux d'extrait du pin induit en erreur dans la mesure où on le rapporte à l'ensemble du bois, alors que pour les dégâts observés, c'est le taux d'extrait du bois d'été qui est décisif. Au cours d'essais antérieurs, nous avons constaté des pourcentages de résine de 24 %, pouvant atteindre 38 % dans du bois fortement duraminisé. Ces chiffres montrent d'une façon convaincante que les zones de bois d'été du pin constituent de véritables dépôts de résine. Ainsi, il n'est pas surprenant qu'en ces zones se produisent des exsudations de résine.

En utilisant les mêmes vernis, mais additionnés d'un colorant, des résultats totalement différents ont été obtenus. Avec le pin, à côté de fortes exsudations résineuses sur le bois d'été, sont apparues aussi de petites cloques sur le bois de printemps. Après 10 jours d'exposition aux intempéries, on a constaté chez le Redwood l'apparition sur le bois d'été de cloques qui augmentaient rapidement. Le vernis d'éprouvettes de chêne contenant environ 4 % d'extraits présentait des cloques au bout de 15 jours, celui d'éprouvettes à environ 10 % d'extraits, au bout de 10 jours déjà. Sur les éprouvettes de chêne riches en extraits, la couche de vernis s'écaillait en grande partie à la fin de l'essai. Les extraits de l'Iroko se dissolvaient tellement dans les vernis à huile, que même après une troisième couche de vernis coloré on distinguait encore les bandes brun-jaune du bois. Déjà après une courte exposition apparaissaient des cloques brun foncé, disposées en bandes. C'est seulement avec l'épicéa et le pin du Brésil que les couches sont restées parfaites au bout de 28 jours d'exposition.

L'influence nuisible des extraits du bois a été tout particulièrement impressionnante sur les couches de vernis aux polyesters, qui, en particulier sur le palissandre de Rio, l'Iroko et le Redwood ont été complètement détruites. Des essais parallèles effectués sur les mêmes essences vernies après extraction au solvant : alcool benzène, prouvent que dans les essais en question les constituants accessoires du bois sont bien responsables des dégâts causés aux vernis. Dans ce cas, les vernis aux polyesters et les vernis à l'huile dont les éprouvettes ont été recouvertes n'ont pas été endommagés de façon sensible.

En dehors de leur influence sur la résistance des

peintures et vernis aux intempéries, les constituants accessoires de certains bois exercent un effet inhibiteur sur le séchage des vernis. De tels phénomènes sont connus des praticiens pour les essences suivantes : palissandre, macassar, teck, noyer, wengé et bété : ils jouent un rôle particulièrement important avec les vernis à base de polyesters destinés à donner un très beau poli, dans l'industrie du meuble.

Afin de déterminer l'action inhibitrice des constituants accessoires du bois, il faut mesurer de manière continue le degré de siccité des peintures et vernis. Dans ces études, on a utilisé, pour les essais de dureté, le pendule de Zeidler-Hérzog décrit en détail par G. ZEIDLER et W. HEYNE (76). Afin de déterminer avec netteté si ce sont les constituants accessoires ou certaines propriétés physico-anatomiques d'un bois qui sont responsables de l'influence inhibitrice, des essais comparatifs ont été effectués sur des éprouvettes extraites et des éprouvettes non extraites pour mesurer la dureté des vernis appliqués. De plus, on a fait des essais sur support homogène, c'est-à-dire indépendant de la dureté propre des bois : d'une part des vernis normaux, et d'autre part des vernis additionnés d'extraits de bois, sur plaque de verre.

D'importantes influences retardatrices du séchage des vernis à l'huile ont été observées avec le chêne, l'Iroko et le redwood (Fig. 7 et 8) ; on a pu ainsi déterminer que c'est la chlorophorine qui est le constituant accessoire responsable dans le cas de l'Iroko. Lorsque les extraits d'Iroko, de chêne et de redwood ont été modifiés par le diazométhane, c'est-à-dire que les phénols ont été éthérifiés, il n'y avait plus de retard au séchage. L'intense effet inhibiteur de la substance phénolique qu'est la chlorophorine et les essais de méthylation constituent une confirmation des résultats des essais de K. MEIER et K. MEBES (36) d'après lesquels l'effet des inhibiteurs du séchage de l'huile de lin est en grande partie lié à l'existence des groupes phénoliques OH.

Contrairement à ce qui se produit pour l'Iroko séché à l'air, des éprouvettes de ces bois séchées artificiellement ont manifesté un effet inhibiteur sensiblement plus faible. La raison pourrait en être dans une évaporation ou dans une transformation chimique des constituants accessoires responsables. On sait que les stilbènes, groupe chimique auquel appartient la chlorophorine s'oxydent facilement (64).

A cause de certaines de leurs propriétés, comme leur compacité, leur dureté et leur résistance à la lumière, les vernis à base de polyesters sont utilisés de façon croissante, depuis un certain nombre d'années, dans l'industrie du meuble, quoiqu'il ait fallu surmonter certaines difficultés dans l'application des couches. Les vernis aux polyesters sont formés d'une part du système polyester polymérisable, par exemple ester glycolique d'acide maléique et styrène, et d'autre part du catalyseur de polymé-

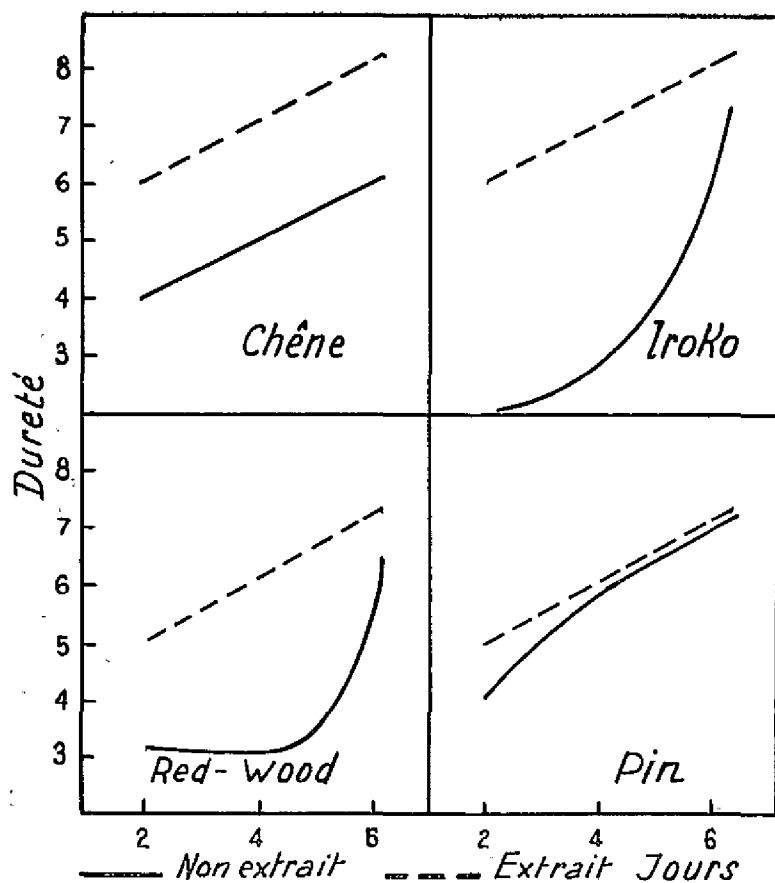


FIG. 7. — Séchage de vernis à l'huile synthétique sur différents bois.
D'après W. SANDERMANN et E. SCHWARTZ (56).

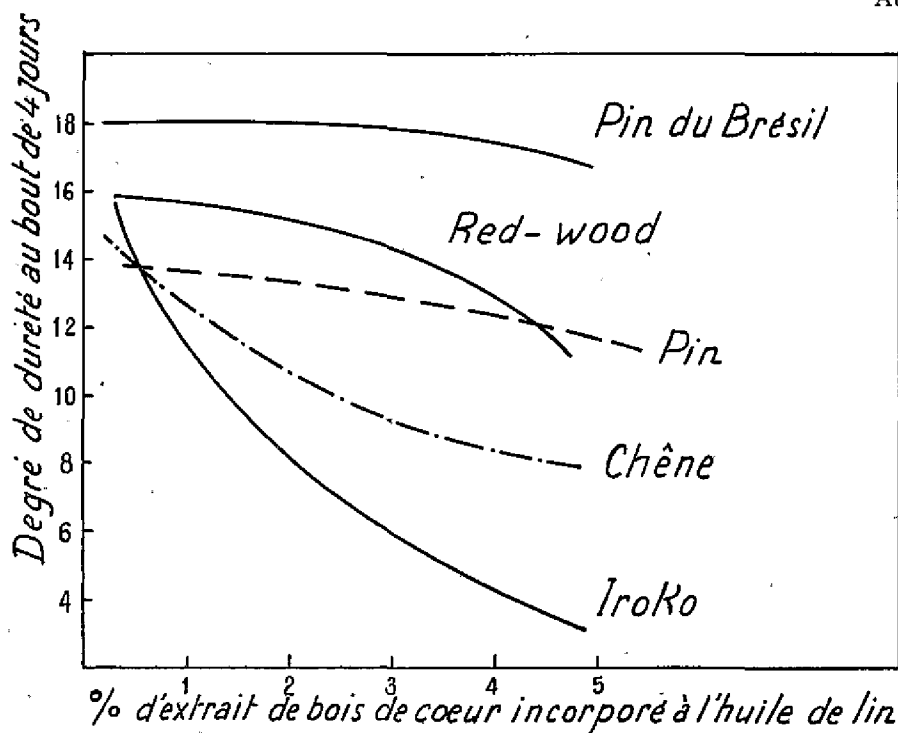


FIG. 8. — Retard au séchage d'un vernis à huile par addition d'extraits de bois de cœur de différentes essences (sur verre).

D'après W. SANDERMANN et E. SCHWARTZ (56).

risation, un peroxyde. Le mélange, une fois préparé, doit être utilisé rapidement. Même en cas d'application impeccable, on peut rencontrer d'autres difficultés lors de l'application de vernis sur certains bois.

F. A. BOVEY et J. M. KOLTHOFF (3) signalent comme inhibiteurs de polymérisation les corps suivants : soufre, cuivre, nitrites, hydroquinone, pyrocatechine, butyl (tertiaire) -pyrocatechine, pyrogallol, benzoquinone, naphthoquinone, quinone phénanthrénique, dinitrobenzène, trinitrotoluène, acide picrique et phényl- β -naphtylamine-pyridine. D'après I. W. BRETTENBACH et ses collaborateurs (4) l'inhibition de la polymérisation styrénique par les corps phénoliques n'a lieu qu'en présence d'oxygène.

W. E. CASS et R. E. BURNETT (7) ont constaté que ce n'était pas l'hydroquinone le véritable inhibiteur, mais la quinone qui provient de l'action du catalyseur peroxyde. Comme dans les bois il existe à la fois des phénols et des quinones, l'effet inhibiteur de certaines essences devient compréhensible.

Au cours d'essais analogues à ceux dont il a été question pour les vernis à l'huile, ce sont avant tout le palissandre de Rio, l'iroko et le chêne qui ont manifesté d'importants effets inhibiteurs. Le pin de Parana et l'épicéa n'ont nullement, le redwood à peine ralenti le séchage des vernis aux polyesters (Fig. 9 et 10). Avec les essences les plus inhibitrices, le palissandre et l'iroko, des essais ont été ensuite entrepris afin de déterminer de façon

plus précise la nature chimique des inhibiteurs. On a trouvé que pour ces deux essences le facteur déterminant réside principalement dans la fraction de leurs extraits soluble aux alcalis. Cette solubilité faisait penser d'abord aux groupes phénoliques. Par l'inclusion de diaométhane dans la solution à l'éther de l'extrait alcalin, les phénols ont été étherifiés. Les extraits partiels ainsi traités, en particulier ceux du palissandre, ont manifesté, après comme avant étherification, un net effet ralentisseur. L'inhibition semble par conséquent liée à d'autres groupes que les seuls groupes phénoliques.

Une méthode élégante pour déterminer les inhibiteurs consiste à fractionner par chromatographie sur carton les extraits solubles aux alcalis et à pulvériser ensuite un vernis aux polyesters sur les chromatogrammes développés. Pour l'iroko, l'influence inhibitrice était causée uniquement par la chlorophorine que nous avons isolée et introduite comme témoin sur le chromatogramme avec le palissandre ; 3 zones fortement inhibitrices sont apparues (Fig. 11). Deux des inhibiteurs ont nettement présenté avec le réactif de Gibbs la réaction des fonctions phénoliques.

INFLUENCE NOCIVE DES CONSTITUANTS ACCESSOIRES DU BOIS SUR LES CEMENTS

D'après les recherches faites par W. SANDERMANN et U. v. DEHN (52) ainsi que par W. SANDERMANN et M. BRENDEL (51) les caractéristiques de résistance des panneaux de laine de bois liée au ciment dépendent beaucoup de l'essence utilisée

FIG. 10. — Retard au séchage de vernis aux polyesters par addition d'extraits de bois de cœur.

D'après W. SANDERMANN et E. SCHWARZ (56).

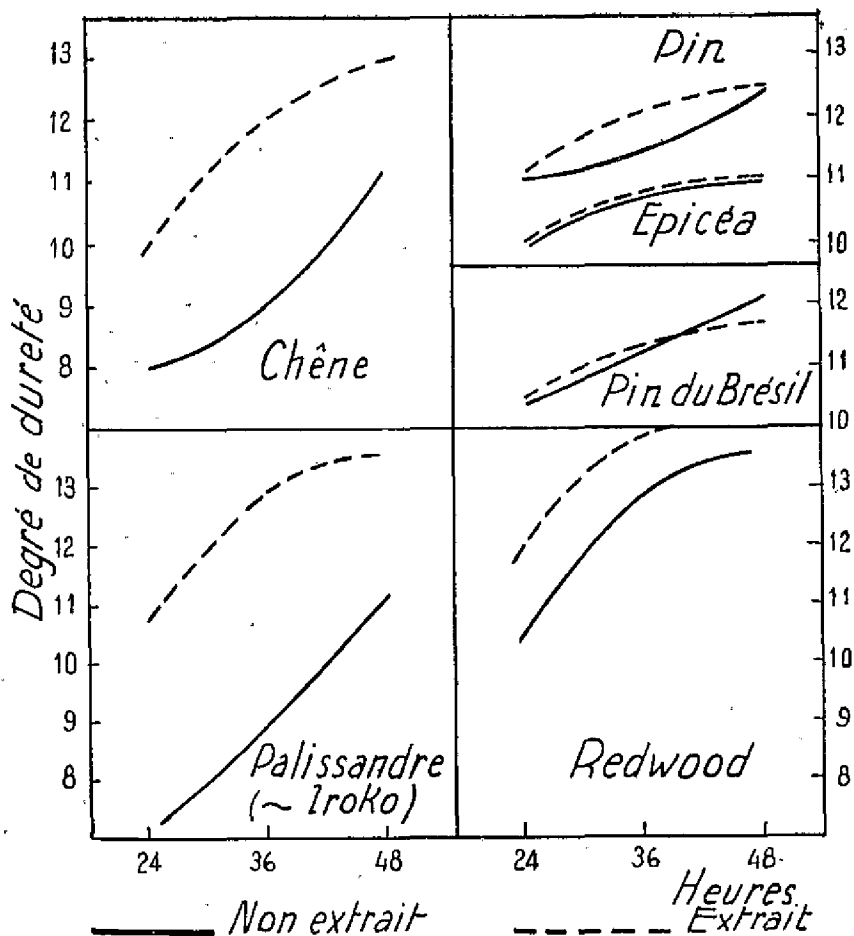
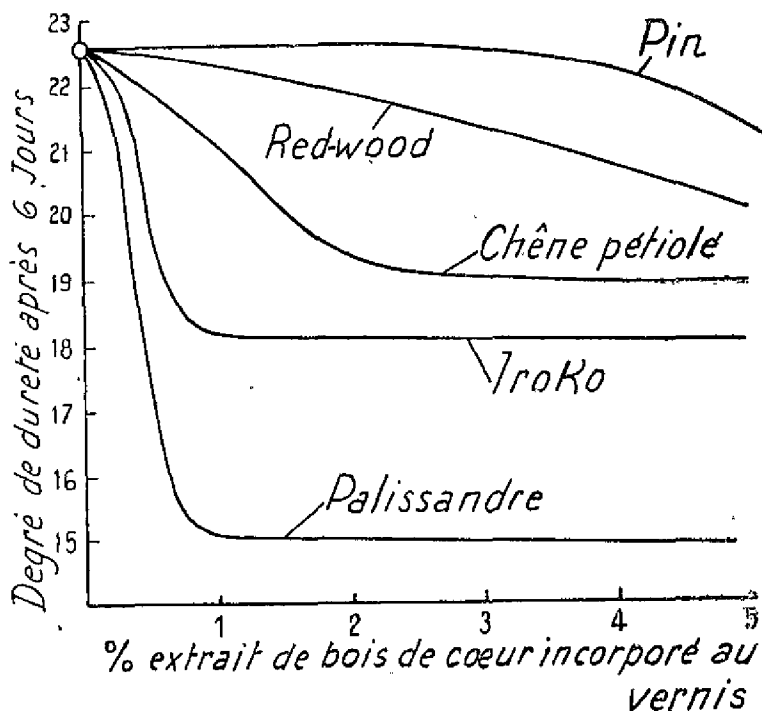


FIG. 9. — Séchage de vernis aux polyesters sur différents bois. D'après W. SANDERMANN et E. SCHWARZ (56).



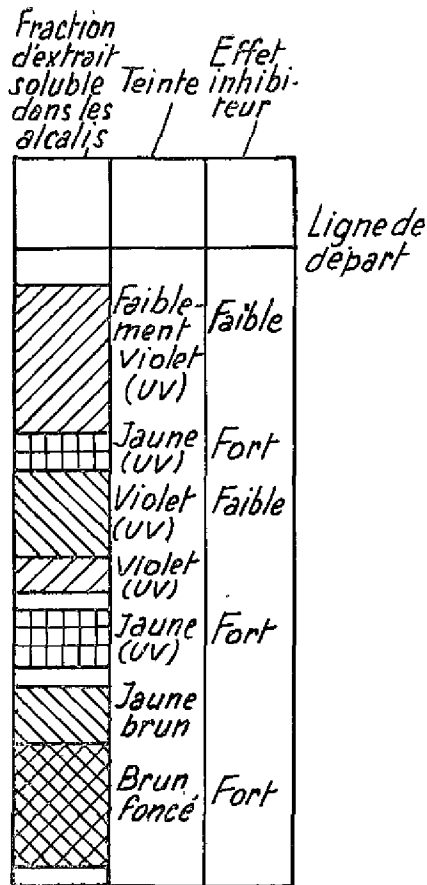


FIG. 11. — Chromatogramme sur carton d'extrait de pallsandre (solvant eau-butanol-acide acétique glacial). L'aspersion des zones au moyen de vernis aux polyesters permet de discerner nettement les substances inhibitrices.

D'après W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (52 bis).

et sont particulièrement réduites par certains constituants accessoires de ces bois, tels que les sucres et les tanins (Fig. 12).

La fabrication et l'examen de panneaux d'essais, pour déterminer l'aptitude de diverses essences à la fabrication de panneaux de laine de bois, se sont révélés assez compliqués ; en outre, les propriétés physiques des divers bois exercent également une influence sur les résistances. C'est pourquoi l'étude de l'influence des constituants accessoires et d'autres facteurs entrant en jeu, a été faite directement, en mélangeant ces constituants en quantités déterminées au ciment (ciment Portland). Comme éprouvettes, on a utilisé des cylindres de ciment d'environ 6 cm de long et de 16 mm de diamètre, obtenus avec ces mélanges. Les essais ont été effectués au moyen d'un dispositif spécial simple en vue de la détermination de la résistance à la flexion (Fig. 13). Pour le calcul exact de cette résistance à partir des résultats d'essais, nous renvoyons à l'étude originale.

Les sucres manifestent des influences intéressantes sur la résistance à la flexion du ciment. Un fait est particulièrement surprenant : les teneurs en sucres d'environ 0,125 % améliorent sensiblement la résistance du ciment, mais par contre des teneurs de 0,25 % suffisent déjà pour inhiber complètement sa prise (Fig. 14). Seuls le fructose et le raffinose ont fait exception ; leur comportement particulier dépend sans aucun doute d'une configuration différente. On sait que le fructose forme avec la chaux le pro-

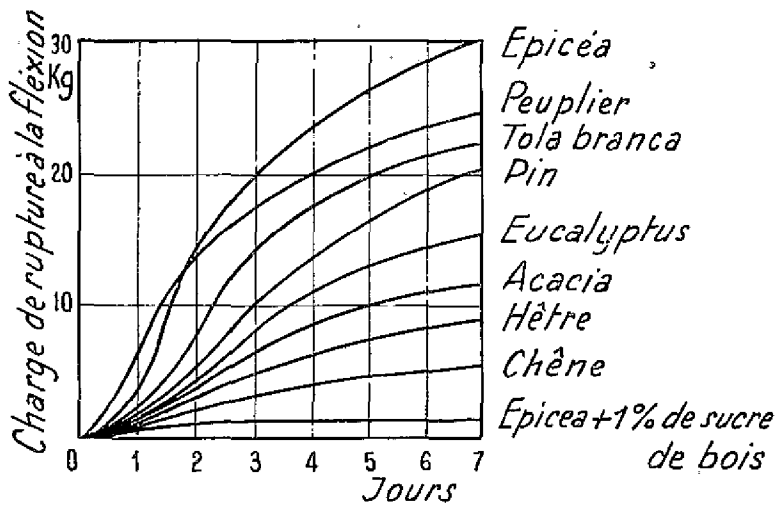
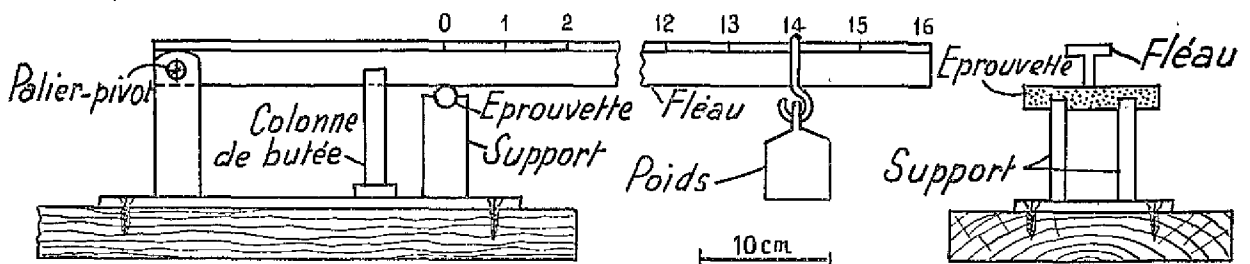


FIG. 12. — Aptitude de divers bois à la fabrication de panneaux de laine de bois liée au ciment.

FIG. 13. — Représentation schématique de l'appareil d'essai de résistance à la flexion de cylindres de ciment.

D'après W. SANDERMANN et M. BRENDDEL (51).



duit $C_6H_{12}O_6 + CaO + 6 H_2O$ difficilement soluble. La formation de ce composé du calcium pendant la préparation du ciment, est très vraisemblable, car à ce stade il existe de la chaux hydratée. Par suite de la formation de la combinaison difficilement soluble, le sucre est probablement soustrait à de nouvelles réactions, de sorte que les taux inhibiteurs sont plus élevés qu'avec d'autres sucres.

Pour savoir si les sucres eux-mêmes ou les produits résultant de leur décomposition ou de leur transformation sous l'action de l'hydrate de calcium doivent être rendus responsables de l'« empoisonnement » du ciment, il faut avant tout considérer la décomposition des sucres en milieu alcalin. L'action des alcalis sur le sucre provoque des réactions en chaîne qui, en passant par une série de corps intermédiaires peu stables, aboutissent à des produits stables (2,65). Le glucose par exemple, en solution alcaline diluée, se transforme en mannose et fructose. Les réactions secondaires se compliquent au point qu'il est impossible de les interpréter. D'après J. U. NEF (42) l'action d'une base sur un hexose donne naissance au moins à 116 substances différentes. Nombre de sucres, tels que le glucose, le fructose et le saccharose donnent naissance dans l'eau de chaux entre autres, à des acides sacchariques à chaînes droites et ramifiées qui forment des sels de calcium difficilement solubles. L'acide glucuronique qui possède une formule analogue à celles de ces acides, agit comme puissant poison du ciment (cf. Fig. 14). L'action des bases fortes sur les sucres produit d'importantes quantités d'acide lactique qui, cependant, n'affaiblissent qu'insensiblement la prise.

Le fait que le sorbitol provenant de l'hydrogénation du glucose détériore bien moins le ciment que le fait le sucre, mérite d'être pris en considération. Les polyalcools analogues glycérol et pentaérythritol, provoquent même une amélioration du ciment (Fig. 15). Avec les monoses, la détérioration semble donc ainsi en rapport non seulement avec les fonctions OH, mais aussi avec la fonction aldéhydique réductrice. Les travaux de H. RICHTZENHAIN, H. O. LINDGREN et B. HOLMBERG (47) ont montré que seules les fonctions aldéhydiques en position terminale sont attaquées; par contre les alcools provenant de l'hydrogénation des sucres sont stables en milieu alcalin. Il semble ainsi exister un certain parallélisme entre l'attaque alcaline et la détérioration du ciment. D'après des travaux plus récents (15, 69) la décomposition alcaline des sucres donne des réductions comme produits intermédiaires. Comme, parmi les composés de ce

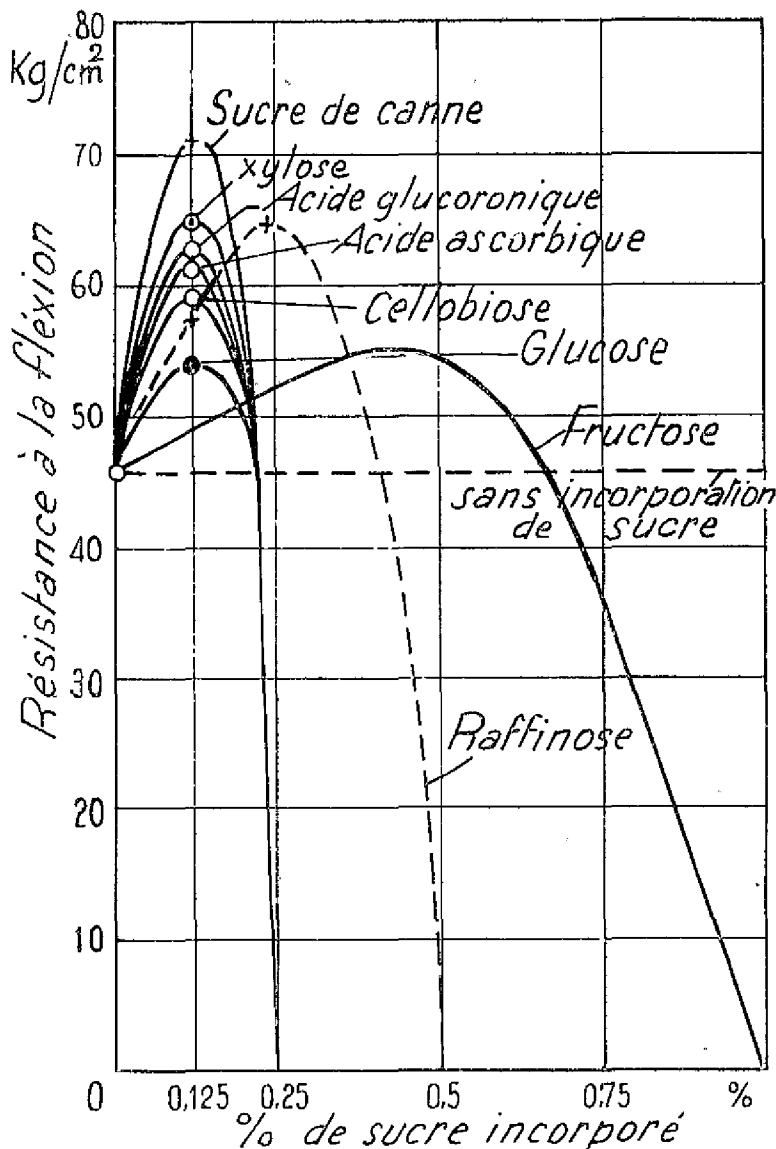


FIG. 14. - Influence des sucres et de leurs dérivés sur la résistance à la flexion du ciment.

D'après W. SANDERMANN et M. BRENDL (51).

groupe, on peut se procurer facilement la vitamine C (acide ascorbique), on l'a utilisée pour faire des essais et on a constaté qu'elle produisait une détérioration du ciment analogue à celle causée par le sucre (Fig. 14). Ceci n'explique toutefois pas l'influence inhibitrice marquée du sucre de canne, qui, d'après F. WEYGAND (69), en l'absence d'une fonction aldéhydique ne forme pas de réductone. Pour la même raison, le raffinose ne devrait pas non plus détériorer le ciment. Il convient en tout cas de remarquer que son effet est bien plus faible, en comparaison avec celui des autres sucres.

L'examen des composés aromatiques a montré que certains corps phénoliques comme les tanins, le pentachlorophénol et la condendrine, agissent aussi comme « poisons » du ciment (Fig. 16). Une solution concentrée de pinosylvine extraite du bois

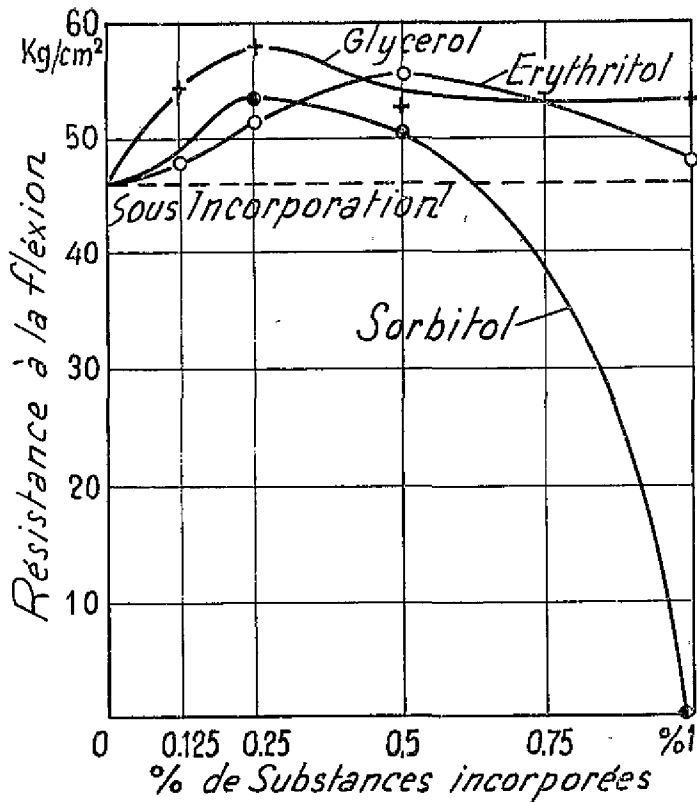
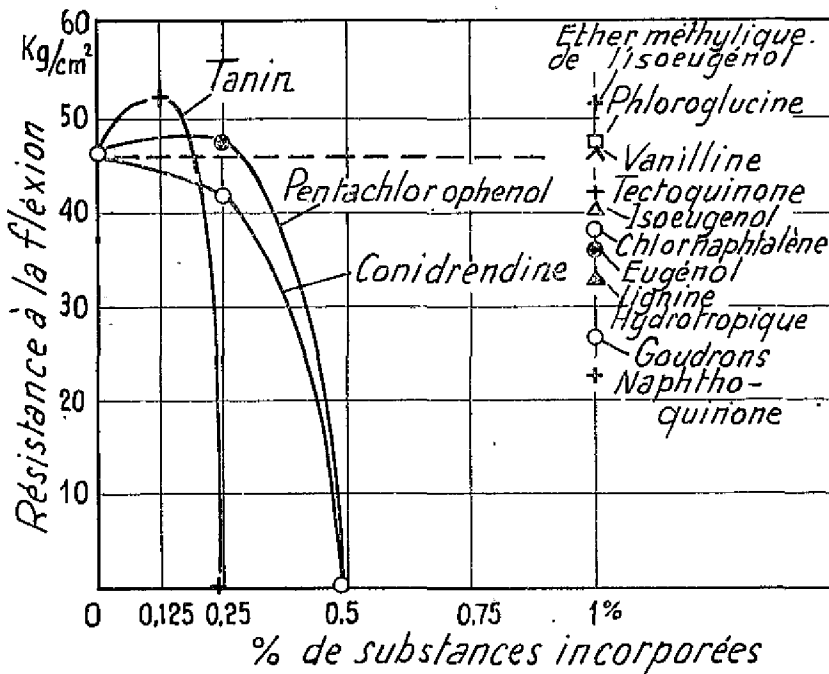


FIG. 15. — Influence des produits d'hydrogénation des sucres (sucres-alcools) sur la résistance à la flexion du ciment.

D'après W. SANDERMANN et M. BRENDÉL (51).

FIG. 16. — Influence de différentes substances accessoires des plantes et de quelques substances organiques de préservation du bois sur la résistance à la flexion du ciment.

D'après W. SANDERMANN et M. BRENDÉL (51).



de cœur du pin, a totalement empêché la prise. Cette constatation n'est pas en opposition avec les résultats antérieurs, d'après lesquels le bois de cœur du pin donne des panneaux de laine de bois bien plus solides que l'aubier. Car la pino-sylvine est si fortement incluse dans les tissus du bois, qu'elle n'est pas par exemple, quoique soluble dans l'éther, extractible par l'éther, et ne peut apparemment ainsi déployer son influence inhibitrice sur le ciment.

EFFETS TOXIQUES DES CONSTITUANTS ACCESSOIRES DU BOIS

Depuis l'utilisation accrue des bois exotiques dès la fin du siècle dernier, les cas de maladie de personnes qui travaillent le bois sont plus nombreux. Il s'agit surtout de maladies de la peau et des muqueuses pour lesquelles il faut incriminer dans la majorité des cas une disposition allergique des intéressés. Il existe cependant aussi des cas de véritables intoxications pouvant entraîner des symptômes de paralysie, des troubles de la vue ou de l'équilibre, des perturbations fonctionnelles du tube digestif, ainsi que d'autres symptômes.

L'introduction des substances toxiques se fait surtout par les coupures et les égratignures de la peau ainsi que par l'aspiration de poussière de bois, c'est-à-dire par une absorption par les muqueuses du nez, de la bouche et du pharynx. L'origine des dermatoses est en grande partie due au contact avec la poussière provoquée par l'usinage du bois et particulièrement la fine

poussière du polissage. Généralement, seul un petit nombre d'individus, parmi les personnes également exposées, sont atteints; une certaine réceptivité individuelle par rapport aux constituants accessoires du bois responsables d'une dermatite, est nécessaire. Ultérieurement, de nouveaux contacts, même avec des traces infimes des bois correspondants, provoquent dans la grande majorité des cas, de graves rechutes. Chez les allergiques, l'introduction de poussières de bois dans les voies respiratoires, peut conduire à des crises d'asthme. On n'a pas pu encore établir avec certitude si la poussière de bois était responsable de maladies pulmonaires analogues à la silicose.

Une liste des bois toxiques a été établie en 1956 par W. SANDERMANN et A. W. BARGHOORN (50). Presque tous ces bois sont d'origine tropicale. Parmi les bois locaux, on n'y

trouve que l'if (*Taxus baccata*), le génévrier sabbine (*Juniperus sabina*), l'aune (*Alnus glutinosa*), le cytise (*Cytisus laburnum*) et le buis (*Buxus sempervirens*).

Parmi les bois tropicaux, l'action toxique est le fait de certaines familles botaniques dont nous ne mentionnerons que les principales. Parmi les moracées, l'écorce du muirapenima (*Brosimum* sp.) et le bois de cœur de l'iroko (*Chlorophora excelsa*) provoquent des dermatoses. D'après des recherches faites par W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (53 a) en collaboration avec K. H. SCHULZ de la clinique dermatologique de l'Université de Hambourg-Eppendorf, l'origine des dermatites allergiques au contact du bois d'iroko est due à la chlorophorine qu'il contient (60). Nos observations ont porté sur trois ébénistes qui, au bout de 8 à 10 jours de travail sur l'iroko, ont été atteints d'eczéma aigu. Les affections cutanées étaient accompagnées de violentes démangeaisons et s'étendaient sur la figure, le cou, les avant-bras, les jambes, les aisselles et les organes génitaux. L'entreprise en question n'était pas équipée de dispositif d'aspiration des poussières de bois. Des tests effectués avec des éprouvettes de différentes essences connues pour leur action irritante sur la peau et avec leurs extraits isolés (entre autres avec la tectoquinone du teck, la lapachonone du *Paratecoma peroba*, le lapachol des *Tabebuia* sp.) n'ont abouti à des résultats positifs, qu'avec le bois d'iroko et la chlorophorine. Des tests témoins correspondants sur 12 autres eczémateux, ont tous été négatifs. Les tests positifs peuvent donc être considérés comme de véritables réactions allergiques.

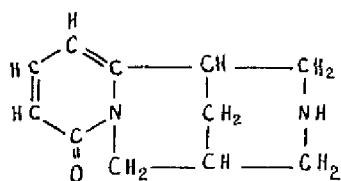
Plus d'un quart des bois toxiques appartient à la famille des légumineuses. En fait partie le cytise déjà mentionné, dont l'action (irritation des voies respiratoires, maux de tête, vomissements, inflammations cutanées) pourrait bien être imputable à un alcaloïde, la cytisine (39). Cette même substance, d'après F. W. FREISE (18), provoquerait des symptômes analogues, avec *Caesalpinia apuleia molaris* B. Différentes espèces de *Dalbergia* (*D. retusa*, *D. nigra*, *D. latifolia*, *D. melanoxydon*) provoquent des dermatoses violentes. M. RICHTER (46) incrimine des flavones et une substance rouge cristallisée du cocobolo, sur laquelle il ne donne pas de

détails, et qui, d'après des essais faits sur lui-même, a provoqué une violente brûlure de la peau. W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (53 a) ont récemment extrait du même bois, une substance analogue, de structure quinonique, qu'ils ont isolée ; par suite du manque de sujets d'expérience (réagissant allergiquement à ce bois, c'est-à-dire étant déjà tombés malades au contact du Cocobolo), cette substance n'a pu encore être testée.

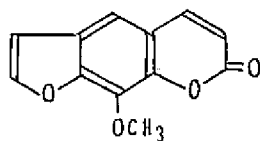
Parmi les bois provoquant des dermatites, il faut également citer diverses rutacées (des genres *Chloroxylon* et *Fagara*) qui jouissent d'une très grande faveur comme bois satinés. Selon les études faites par J. Th. CASH (6) et par F. W. FREISE (19), les substances actives sont un alcaloïde, la chloroxylonine $C_{22}H_{33}O_7N$ et un corps très toxique la xanthotoxine.

A la famille des anacardiées, appartient le redoutable sumac vénéneux (*Rhus toxicodendron*) qui, selon la croyance populaire est capable de contaminer tout son entourage. Les dermatoses très graves sont dues, selon F. PFAFF (45) à deux polyhydrophénols (toxicodendrol et lobinol) qui, d'après R. MAJIMA (34) et J. TOYAMA (66), sont également responsables de l'irritation provoquée par l'arbre à laque du Japon (*Rhus vernicifera*). Le bois d'*Anacardium* (*Anacardium occidentale*) contient le cardol, isomère du toxicodendrol, qui produit des maladies de peau analogues. Comme a pu le montrer J. TOYAMA par des essais sur des personnes hypersensibles au toxicodendrol, l'effet d'irritation de la substance extractible est lié aux groupes phénoliques OH et au radical alkyl non saturé. Après élimination des groupes OH et hydrogénation de la chaîne latérale, l'efficacité est réduite de 100 à 1.000 fois. K. H. SCHULZ (60) fait l'hypothèse intéressante suivante : en effectuant une coupure de la double liaison qui existe entre les deux noyaux de la chlorophorine, il naît dans l'organisme un dérivé phénolique ressemblant au toxicodendrol et possédant une chaîne latérale non saturée. La question de savoir dans quelle mesure il existe des relations d'allergie entre la chlorophorine et le toxicodendrol, ne peut être tranchée pour le moment.

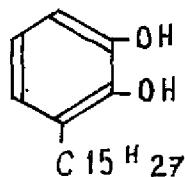
Le bois de Bété (*Mansonia altissima*) appartenant à la famille des sterculiacées, a été récemment la cause d'une certaine éruption : des dermatoses,



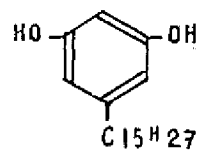
Cytisine



Xanthotoxine



Toxicodendrol



Cardol

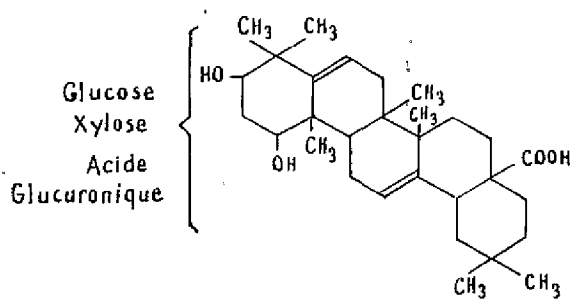
des saignements de nez ainsi que des vertiges et des envies de vomir, se sont manifestés chez de nombreux ouvriers occupés au polissage de ce bois. L'analyse chimique faite par W. SANDERMANN et H.H. DIETRICH (53 a) a révélé la présence de glyco-colle-bétaïne, de plusieurs glucosides cardioto-niques, d'une substance cristallisée presque noire, qui possède les caractères des azulènes et d'un composé cristallisé, rouge foncé, de structure qui-nonique. Des glucosides analogues à ceux que nous avons trouvés dans le bois, ont déjà été isolés de l'écorce par M. MASCRE et R. PARIS (33), M. FRÈRE-JACQUE (21) et A. UFFER (68) et qualifiés de cardioto-niques violents. Des travaux effectués en colla-boration avec K. H. SCHULZ ont montré que seule la quinone rouge du Bété provoquait des derma-tites. Le bois d'Obeche (*Triplochiton scleroxylon*) appartenant aussi aux sterculiacées, provoque rarement des crises d'asthme (70).

Diverses espèces de sapotacées (des genres *Mimusops*, *Lucuma* et *Chrysophyllum*) provoquent des eczéma plus ou moins violents. W. SANDERMANN et A. W. BARGHOORN (49) ont isolé du makoré (*Mimusops heckelii*) une saponine avec un rende-ment de 5,2 %. L'aglycone de ce composé s'est révé-lé identique à l'acide bassique dont la struc-ture a été élucidée par B. J. HEYWOOD, G. A. R. KON et L. L. WAVE (23). Dans la saponine, l'acide bassique est relié au glucose, au xylose et à l'acide glucuronique par une liaison glucosidique. Sur deux sujets d'essai, on n'a pu constater aucune influence de la saponine génératrice de dermatites.

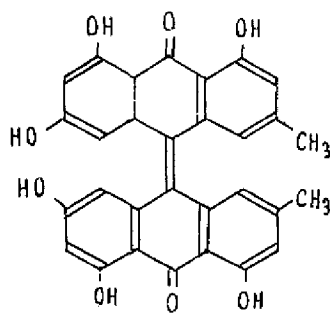
De très graves maladies telles que dermatoses, étourdissements et évanouissements, crampes et crises d'asthme cardiaque, sont provoquées par divers bois d'apocynacées. Il convient de citer en particulier ici le buis d'Afrique du Sud (*Gonioma kamassi*) et diverses espèces de Peroba (des genres *Rauwolfia* et *Aspidosperma*). Les agents respon-sables seraient divers alcaloïdes, certains du type curare (20, 22). En plus, les glucosides cardioto-niques qui existent en quantités importantes dans les apocynacées, pourraient également jouer un rôle.

Le bois de teck (*Tectona grandis*) de la famille des verbénacées, très apprécié, provoque assez souvent des dermatoses, accompagnées parfois de conjonctivites et d'une hypersensibilité à la lu-mière. Comme constituants accessoires généra-teurs de dermatites, H. MATTHES et E. SCHREI-BER (35) indiquent des résines contenant une forte proportion d'acides résiniques libres non saturés. En collaboration avec K. H. SCHULZ, nous avons fait, avec de la tectoquinone isolée du bois de teck, et qui a été identifiée par K. KAFUKU et SEBE (27) comme étant la β méthyl-anthraqui-none, des essais sur un ébéniste sensible à la pou-sière de teck. Alors que le bois de cœur donnait une réaction positive, ni la tectoquinone, ni le lapachol que nous avons trouvé présents dans le teck, n'ont produit d'effet. L'hypersensibilité à la lumière d'un tel malade est intéressante en ce sens que le composé responsable de cette affection (hyperic-isme), l'hypericine (58), présente des analogies avec la tectoquinone du bois de teck.

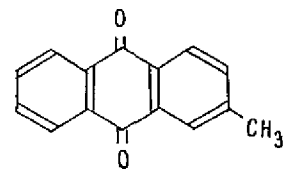
Les bois des genres *Tecoma* et *Tabebuia*, de la famille des bignoniacées, qu'on appelle « Lapa-cho » ou « Greenhearts », ainsi que le Peroba do Campos (*Paratecoma peroba*) provoquent surtout des irritations cutanées, et également des troubles respiratoires et visuels. De cette dernière essence, W. SANDERMANN et A. W. BARGHOORN (49) ont isolé la lapachonone, pour laquelle ils ont adopté comme formule de travail la structure du diméthyl-naphthopyrane ou celle de l'isopropyl-naphthofurane. La première hypothèse, celle de l'assi-milation au méthoxy-diméthyl-naphthopyrane, a été confirmée par la synthèse effectuée entre-temps par R. LIVINGSTONE et M. C. WHITING (40). L'action sur la peau de diverses bignoniacées avait été attribuée par H. MATTHES et E. SCHREIBER (35) au cours des travaux antérieurs, à leur teneur en résines, et par DEJONG et ses collaborateurs (26), à la présence de lapachonone. Les tests effectués par W. SANDERMANN et A. W. BARGHOORN ont montré qu'avec des personnes ainsi prédisposées, la lapachonone peut provoquer des eczéma aller-giques. A la suite d'une application renouvelée



Saponine du Makoré



Hypericine



Tectoquinone

du produit, on a pu constater un temps de latence abrégé et une action intensifiée, phénomène qui se révèle dans beaucoup de maladies allergiques.

En conclusion de ce chapitre, il est à noter que les maladies provoquées au contact de certains bois sont rares, en comparaison avec la plupart des autres maladies professionnelles. Dans la très grande majorité des cas, la toxicité est due à l'action de la poussière lors de l'usinage de ces bois. Le bois massif ne provoque d'accident que dans des cas extrêmement rares, avec des hyperallergiques. Dans la prophylaxie des dermatites provoquées par le contact par des bois irritants, le rôle principal revient donc à l'installation technique de l'entreprise. En premier lieu, il convient de veiller à une aération suffisante, d'assurer une bonne aspiration des poussières, et, à la fin du travail, de donner aux ouvriers la possibilité de bien se laver.

CAUSES DE LA RÉSISTANCE AUX TERMITES DE CERTAINS BOIS

Par résistance aux termites ou « durabilité naturelle » des bois, on entend la propriété de certaines

essences, de ne pas être détruites par les termites ou de ne l'être que dans une faible mesure. L'étude scientifique de tels bois n'a commencé qu'au début de notre siècle. Alors que les essais ont d'abord été effectués en milieu naturel en exposant des éprouvettes de formes et de dimensions différentes dans des régions à termites, des essais de laboratoire, permettant des conclusions nettement plus rapides, ont été effectués depuis 1930 environ. La littérature correspondante jusqu'en 1955 a été exploitée par W. BAVENDAMM (1) et récapitulée sous la forme de listes synoptiques (environ 200 essences). Le tableau 2 donne la liste des bois très résistants qui ont été étudiés en laboratoire et qui ainsi ont été d'un intérêt particulier pour notre étude.

Comme cause de la résistance aux termites, on a pendant longtemps envisagé des propriétés purement physiques, telles que les valeurs élevées de la densité ou de la dureté de tels bois. Ce n'est qu'en 1920 environ qu'une série de travaux a montré que la durabilité naturelle de certains bois est conditionnée par leur teneur en constituants accessoires toxiques ou à effet répulsif. Au début de cette évolution se trouvent les travaux de M. OSHIMA (44)

TABEAU 2

ESSENCES TRÈS RÉSISTANTES AUX TERMITES SELON DIFFÉRENTS AUTEURS, ÉTUDIÉES EN LABORATOIRE *

D'après G. N. Wolcott (71 a)	Valeur numérique	D'après L. Seffert (1)	D'après A. Herfs (1)	D'après nos essais (53)
<i>Amyris elemifera</i>	106*	<i>Azela</i> sp.	<i>Cynometra Hankei</i>	<i>Tabebuia flavescens</i>
<i>Callitris glauca</i>	103*	<i>Chlorophora excelsa</i>	<i>Dialium excelsum</i>	<i>Tabebuia ipé</i>
<i>Guajacum officinale</i>	100	<i>Diospyros</i> sp.	<i>Erythrophloeum guineense</i>	<i>Diospyros</i> sp.
<i>Taxodium distichum</i>	100	<i>Lophira proceru</i>		<i>Macassar</i>
<i>Brosimum paraense</i>	99			<i>Paralecoma peroba</i>
<i>Platymiscium</i>	98	<i>Mimusops</i> sp.	<i>Pachyelasma tesmannii</i>	
<i>Zollernia paraensis</i>	97	<i>Sarcocephalus trillesii</i>	<i>Tesmannia africana</i>	<i>Chlorophora tinctoria</i>
<i>Piralina gualanensis</i>	96	<i>Staudtia camerunensis</i>		<i>Madhuca betts</i>
<i>Tabebuia capitata</i>	95			<i>Markhamia stipulata</i>
<i>Aniba ovalifolia</i>	94			
<i>Licaria canella</i>	93			<i>Brosimum paraense</i>
<i>Pellogyne pubescens</i>	92			
<i>Ocotea Rodiaei</i>	91			<i>Vitex</i> sp.
<i>Chlorophora tinctoria</i>	90			<i>Cassia</i> sp.
<i>Maclura pomifera</i>	90			<i>Guajacum officinale</i>
<i>Hymenaea courbaril</i>	88			<i>Tectona grandis</i>
<i>Montezuma speciosissima</i>	87			
<i>Instia bijuga</i>	85			
<i>Eschweilera sagottiana</i>	83			
<i>Krugiodendron ferreum</i>	83			
<i>Mora gonggripit</i>	82			
<i>Erythroxylon areolatum</i>	81			
<i>Manilkara Huberi</i>	81			
<i>Swietenia mahagoni</i>	80			
<i>Tectona grandis</i>	80			

* Les valeurs indiquées s'appliquent toutes au bois de cœur. La méthode utilisée pour les études par G. N. WOLCOTT n'a pu être établie.

Explication des indices numériques de G. N. WOLCOTT :

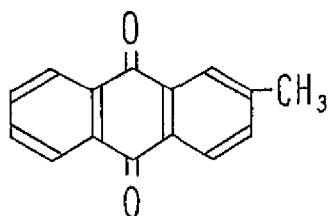
- 100 * : Bois avec net effet répulsif sur les termites.
- 100 — 80 : Bois très résistants (80 = indice de *Swietenia mahagoni*).
- 79 — 60 : Bois moins résistants (60 = indice de *Cordia alliodora*).
- 59 — 40 : Bois sensibles (40 = indice de *Magnolia splendens*).
- 39 — 20 : Bois très facilement attaqués.

qui, en collaboration avec K. KAFUKU, a isolé du *Callitris glauca* comme constituant actif une huile entraînable à la vapeur d'eau, qui après imprégnation communique à un bois sensible, une

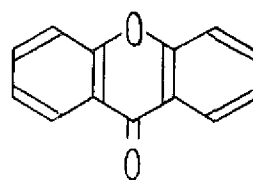
résistance efficace contre les termites. Le constituant efficace contenu dans l'huile a été plus tard identifié par V. M. TRJOKUS et D. E. WHITE (67) comme étant l'acide 1-citronellique.

TABLEAU 3. — SUBSTANCES ACCESSOIRES EFFICACES ET COMPOSÉS APPARENTÉS, D'APRÈS G. N. WOLCOTT

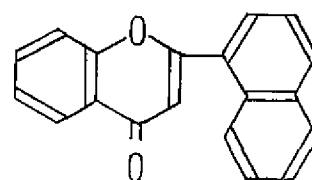
Essences	Substances accessoires isolées	Concentration (%)			
		0,01	0,1	0,5	1,0
<i>Tectona grandis</i> ...	Tectoquinone	3 jours	36 jours 36 jours	536 jours 16 mois	— 3 ans 1/4
—	Xanthone	10 jours	53 jours 53 jours	23 mois 16 mois	— —
—	α -Naphthaflavone	—	58 jours 58 jours	3 ans 1/4 2 ans	— —
—	Terpènes chlorés	—	296 jours 296 jours	3 ans 1/4 182 jours	— 484 jours
<i>Pinus</i> sp.	Pinosylvine	2 mois 565 jours	— 579 jours	— 670 jours	— 674 jours
<i>Pinus</i> sp.	Ether diméthylque de la Pinosylvine	147 jours	564 jours	—	—
	Stilbène	14 jours 330 jours	— 537 jours	— 826 jours	— 843 jours
	Benzalaniline	92 jours	389 jours	318 jours	—
	4-Chlorobenzol-aniline	325 jours	406 jours	447 jours	—
<i>Pseudotsuga taxifolia</i>	Taxifoline	150 jours	2 ans	—	—
<i>Chlorophora excelsa</i>	Chlorophorine	73 jours	147 jours	10 mois	—
<i>Maclura pomifera</i> .	Pomiférine	323 jours	—	—	—



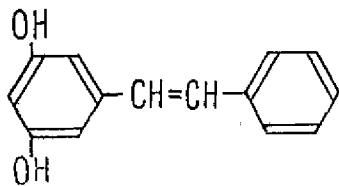
TECTOQUINONE



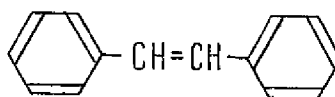
XANTHONE



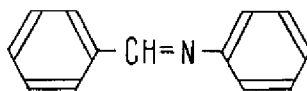
α NAPHTHAFLAVONE



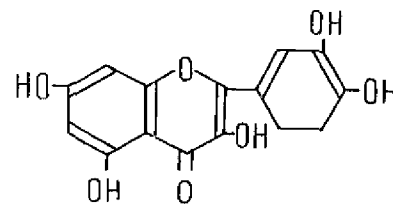
PINOSYLVINE



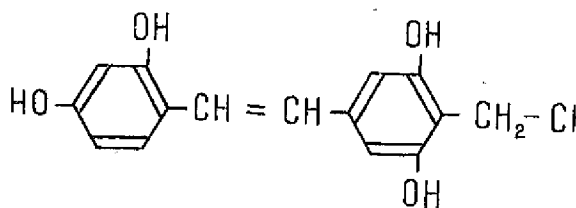
STILBÈNE



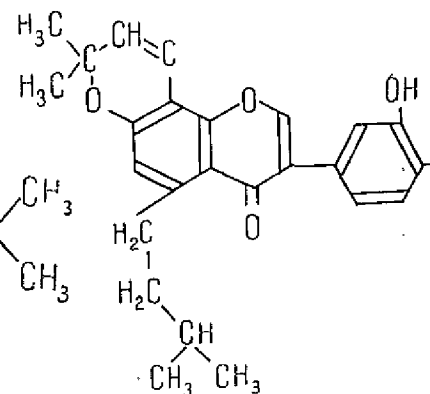
BENZALANILINE



TAXIFOLINE



CHLOROPHORINE



POMIFÉRINE

Un grand nombre de constituants accessoires et de composés synthétiques intéressants à ce point de vue, ont été étudiés en laboratoire par G. N. WOLCOTT (71, 72, 73, 74, 75), pour leur action contre les termites de bois sec, *Cryptotermes brevis* Walker. Les résultats dépendent en grande mesure de la constitution chimique de ces substances. Les agents les plus efficaces sont énumérés au tableau 3; les indications relatives aux concentrations se rapportent aux solutions d'imprégnation dans lesquelles les éprouvettes ne résistant pas aux termites avaient été trempées pendant 10 minutes. Les valeurs numériques donnent, en jours, le temps au bout duquel les bois n'ont révélé aucune trace d'attaque. Pour certains composés, des valeurs provenant de différentes séries d'essais ont été indiquées, ce qui permet d'apprécier les limites de validité du test.

Nos travaux personnels (53) ont eu pour objet l'isolement d'autres substances anti-termites à partir de bois résistants, la détermination dans la mesure du possible de leur structure chimique et la recherche des rapports entre leur constitution chimique et leur efficacité biologique. Les essais ont été effectués sur 25 essences sélectionnées d'après des points de vues déterminés et avec *Reticulitermes flavipes*, espèce de termites importée à Hambourg. Ces termites font partie dans leur pays d'origine, l'Amérique du Nord, des destructeurs de bois les plus actifs.

Le degré de résistance des bois examinés a été tout d'abord déterminé par des tests préliminaires effectués sur des éprouvettes, des copeaux et leurs extraits alcooliques (déposés sur du papier filtre), seul aliment proposé aux termites. Les bois résistants n'ont pas été attaqués, de sorte qu'au bout de quelque temps les insectes mouraient de faim. Les éprouvettes à résistance élevée ont même exercé un effet toxique. Les papiers filtres impré-

gnés d'extraits de bois se sont comportés d'une manière analogue.

La séparation des extraits a été faite par des procédés de chromatographie sur papier et carton. Sur les chromatogrammes sur papier, la caractérisation des constituants isolés a été faite d'après leurs valeurs de Rf et leurs réactions colorées spécifiques; la chromatographie sur carton a servi à l'isolement de très faibles quantités des diverses fractions d'extraits nécessaires aux tests anti-termites. Afin d'éviter une surcharge des chromatogrammes, si les substances séparées sont très nombreuses, les extraits ont été chromatographiés par fractions. Dans ce but, nous avons utilisé pour le premier isolement un mélange solvant hydrophobe (méthanolheptane), nous avons reporté les substances restées sur la ligne de départ de ces chromatogrammes, sur de nouveaux chromatogrammes et nous avons effectué alors la chromatographie avec un mélange hydrophile (butanol-acide acétique-eau). Les chromatogrammes de quelques extraits de bois sont représentés fig. 17 à 21.

Tous les constituants isolés par chromatographie sur carton ont été élués des chromatogrammes; des papiers filtres ont été imprégnés avec les solutions obtenues et ont été testés contre *Reticulitermes flavipes*. Contrairement aux extraits hydrophobes les composés hydrophiles se sont, dans ces conditions, révélés plus sensibles à la lumière et à l'oxygène de l'air. En outre, les fractions hydrophobes et hydrophiles se sont différenciées également par leur action sur les termites. Alors que les composés hydrophobes exerçaient une action nettement répulsive et que les termites se tenaient aussi loin que possible des éprouvettes, les papiers filtres imprégnés d'extraits hydrophiles n'ont pas été « boudés » et ont été en partie dévorés. De ce fait, on a pu constater avec différentes substances des symptômes typiques d'in-

Signification des légendes des figures 17 à 21 :

- | | |
|-----------|--------------------------------|
| b = bleu | r = rouge |
| br = brun | v = violet |
| g = jaune | F = fluorescence |
| gr = vert | dans la lumière ultraviolette. |

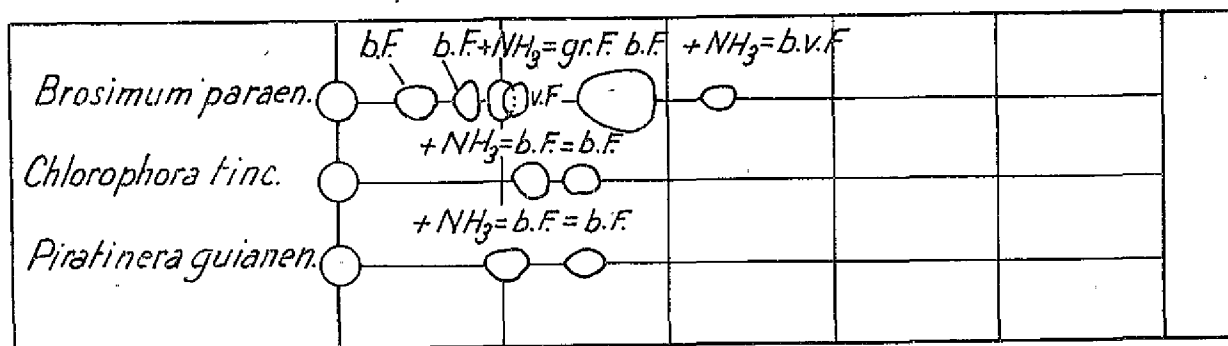


FIG. 17. — Séparation par chromatographie sur papier de substances accessoires hydrophobes (famille des moracées).

D'après W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (53).

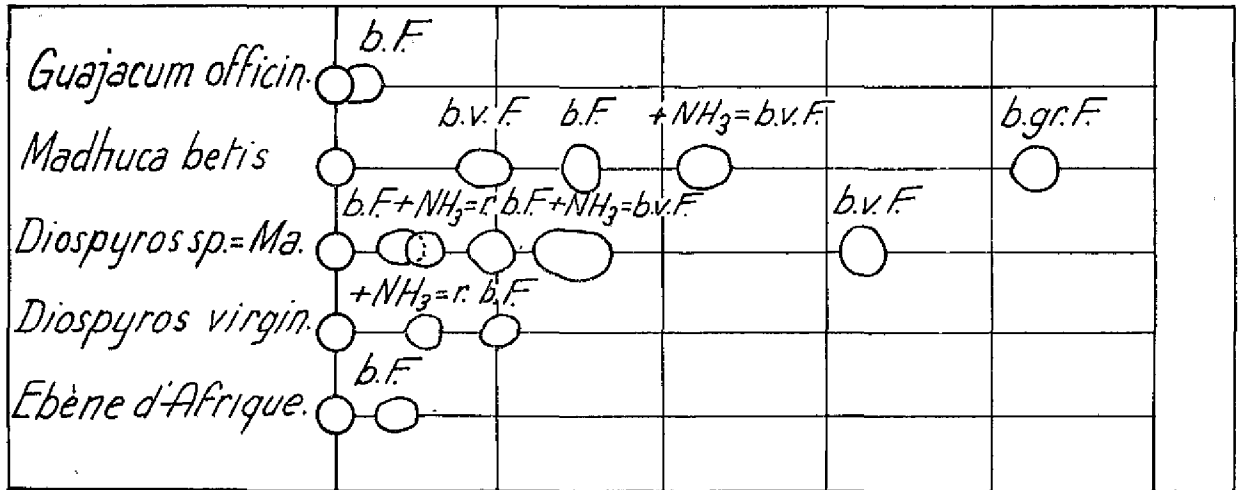


FIG. 18. — Séparation par chromatographie sur papier de substances accessoires hydrophobes (plus particulièrement genre *Diospyros*).
D'après W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (53).

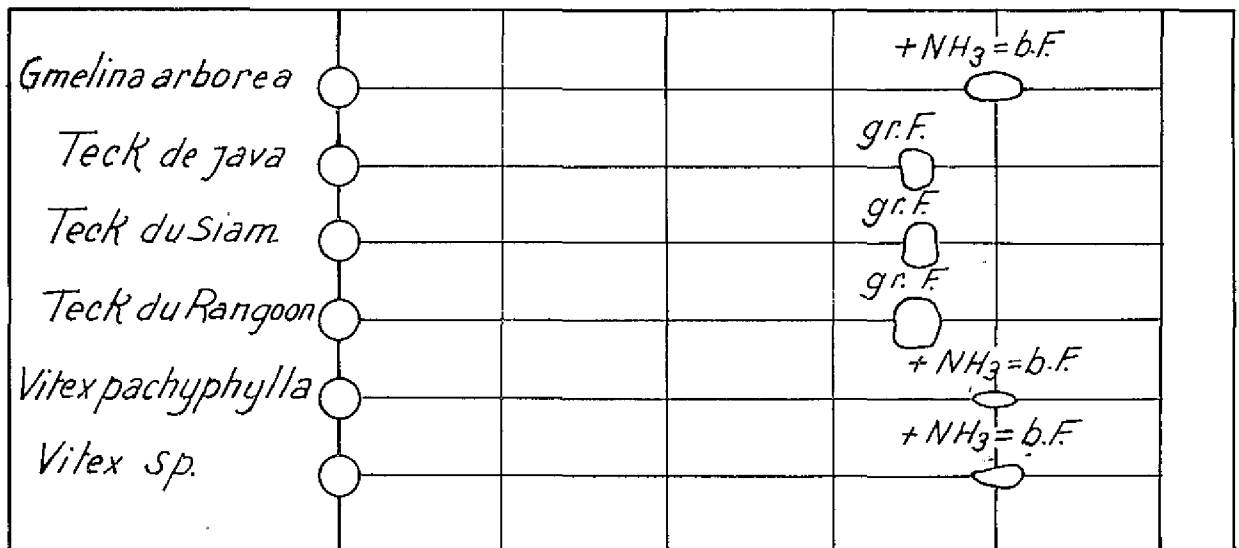


FIG. 19. — Séparation par chromatographie sur papier de substances accessoires hydrophobes (famille des *Verbénacées*).
D'après W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (53).

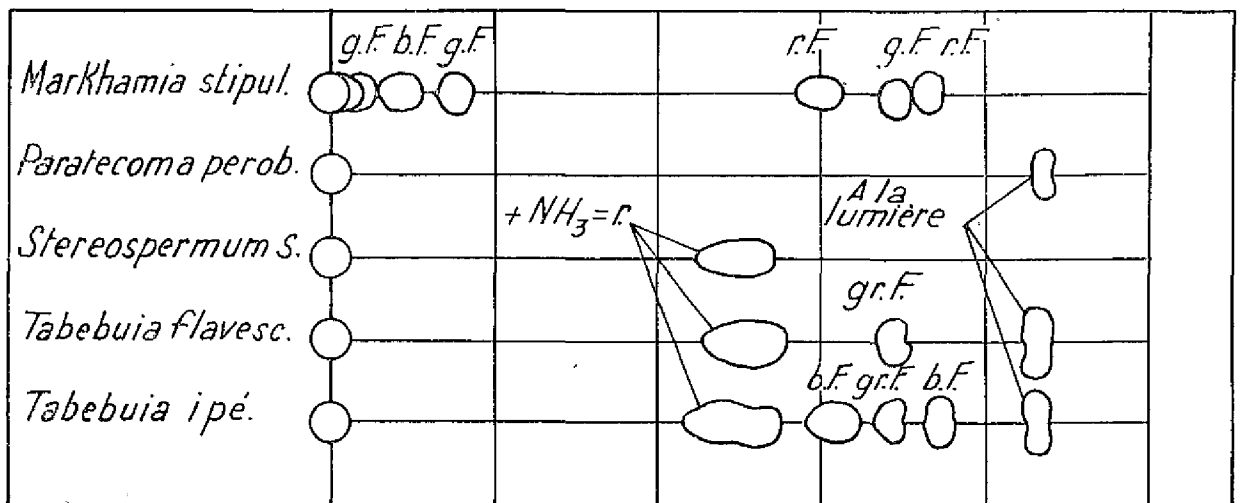


FIG. 20. — Séparation par chromatographie sur papier de substances accessoires hydrophobes (famille des *Bignoniacées*).
D'après W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (53).

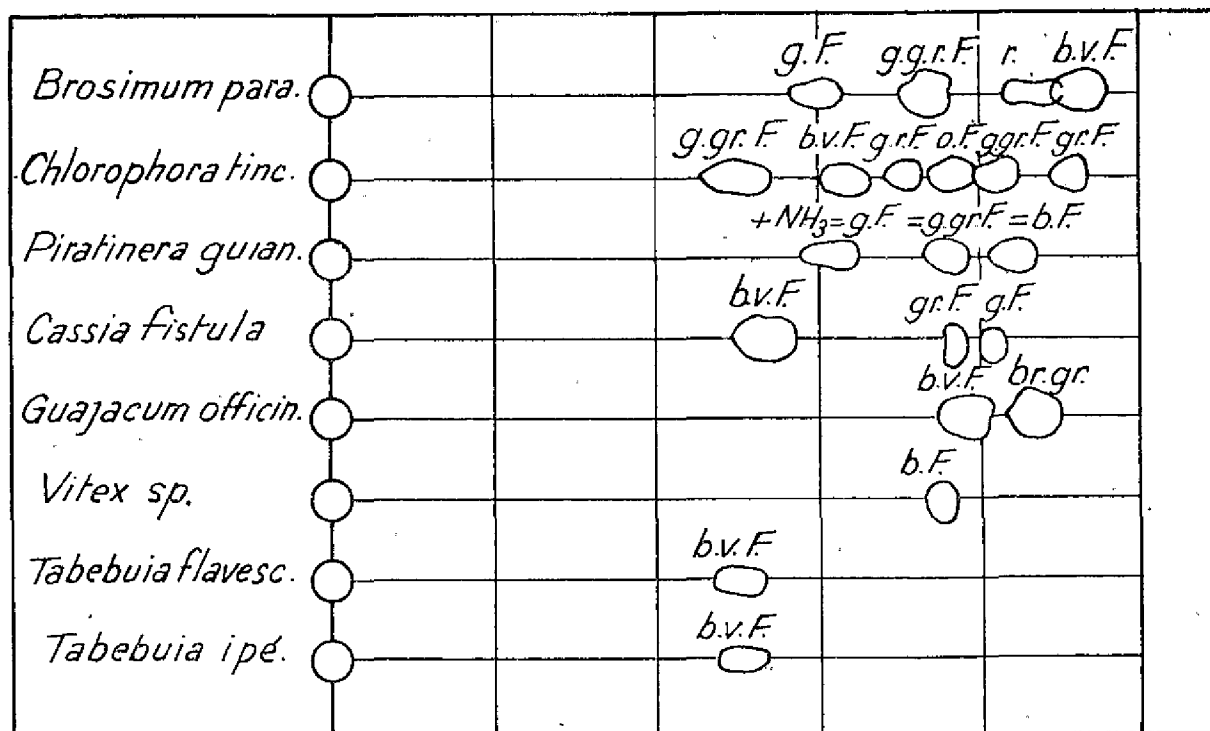


FIG. 21. — Séparation par chromatographie sur papier de substances accessoires hydrophobes (diverses familles).
D'après W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (53).

TABLEAU 4. — SUBSTANCES EXTRACTIBLES LES PLUS EFFICACES DES BOIS ÉTUDIÉS (LES VALEURS R_F CORRESPONDENT POUR LES SUBSTANCES HYDROPHOBES, AU MÉLANGE SOLVANT MÉTHANOL-HEPTANE, POUR LES SUBSTANCES HYDROPHILES, AU MÉLANGE SOLVANT EAU-ACIDE ACÉTIQUE BUTANOL).

Essence	Fraction de l'extraît	Valeur R _F	Colorations (UV = sous éclairage ultraviolet)
<i>Brosimum paraense</i>	hydrophobe	0,31	UV = bleu, renforcé par NH ₃
	hydrophile	0,92	UV = bleu-violet
<i>Chlorophora tinctoria</i>	hydrophile	0,77	UV = brun-orangé
<i>Guajacum officinale</i>	hydrophile	0,87	vert olive, à la lumière : vert-bleu
<i>Madhuca belts</i>	hydrophobe	0,35	UV = bleu-violet, renforcé par NH ₃
		0,86	UV = vert-bleu
<i>Diospyros sp. = macassar</i>	hydrophobe	0,20	UV = bleu-violet, renforcé par NH ₃
		0,61	UV = bleu-violet
<i>Tectona grandis</i> (Rangoon)	hydrophobe	0,71	UV = vert
<i>Tabebuia flavescens</i>	hydrophobe	0,86	
<i>Tabebuia ipé</i>	hydrophobe	0,86	
<i>Paratecoma peroba</i>	hydrophobe	0,86	À la lumière : brun ; au bout d'un temps prolongé à l'obscurité, à nouveau incolore

toxication et de paralysie, entraînant dans la majorité des cas la mort des insectes. Comme du point de vue pratique, pour la protection des bois, les substances exerçant une action répulsive, représentent un moyen préventif de grande importance et que ces substances se révèlent en outre comme étant plus stables, nous avons concentré notre attention, au cours des études ultérieures, sur les extraits hydrophobes.

Les tests sur les termites, effectués avec les substances enlevées des chromatogrammes sur carton, ont révélé la présence de composés très actifs dans plusieurs essences (tabl. 4). Certains de ces composés ont pu être isolés en quantités plus grandes. Par suite de manque de matière première,

nous n'avons pu préparer les composés actifs de *Brosimum paraense* et de *Madhuca belts* qu'en quantités tellement faibles, que seules quelques données physiques (points de fusion, spectres d'absorption) ont pu être établies.

Parmi les ébènes, seul le Macassar contient un composé très actif (R_f = 0,29 cf. fig. 18), qui a pu être obtenu sous forme cristallisée avec un rendement de 0,4 %. Le composé a un point de fusion de 105-105,5°C ; il forme un picrate couleur rouge-rouille (P_f = 129-130°). L'analyse élémentaire (C, H et méthoxyl) et la détermination du poids moléculaire font conclure à une formule brute C₁₁H₈O (C₆H₅)₂. La substance est soluble en milieu alcalin étendu, elle n'a pas réagi avec le dia-

zométhane et n'a pu être hydrogénée par l'hydrure de lithium et d'aluminium. Le second composé actif, moins efficace que le premier, du bois de Macassar (Rf = 0,64), présente par son spectre d'absorption, une grande analogie avec le composé précédent (fig. 22).

Comme composé actif du bois de teck, seule la tectoquinone déjà connue et qui existe dans le teck de Rangoon, du Siam et de Java (Rf = 0,71, cf. fig. 19), a pu être isolée. Comme il ressort du tableau 5, la résistance du bois, dans chaque cas, dépend de la teneur en composé actif. Dans le bois de teck de Rangoon et du Siam, nous avons pu, en outre, trouver du lapachol en quantité tellement faible qu'il n'était pas visible sur les chromatogrammes sur papier.

Les bois de bignoniacées, *Paratecoma peroba*, *Tabebuia flavescens* et *Tabebuia ipé*, contiennent tous le même composé très actif, la lapachonone (Rf = 0,86 cf. fig. 20). De ces trois espèces de bois, ainsi que du *Stereospermum suaveolens*, on a pu en outre isoler du lapachol (Rf = 0,50, cf. fig. 20), qui a exercé une action légèrement toxique sur *Reticulitermes flavipes*. Le Tableau 6 montre que comme pour les bois de teck, il existe une nette relation entre la résistance du bois et la teneur en composé actif. La présence simultanée de tectoquinone et de lapachol dans *Tectona grandis*, et de lapachonone et le lapachol dans les bois de bignoniacées, ainsi qu'un examen comparatif de la constitution de ces composés, permettent de supposer qu'il existe entre ces substances des relations biogénétiques (fig. 23).

Sur une éprouvette de bois de cœur de *Pterocarpus soyauzii* réputé résistant aux termites (1), conservée à l'abri de l'air pendant plusieurs années, sont apparus des cristaux en forme d'aiguilles

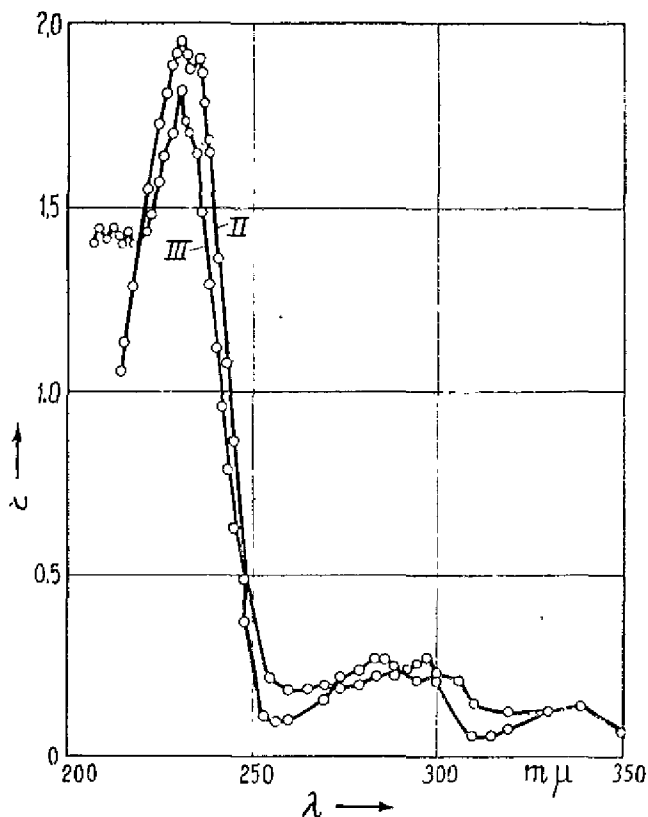


FIG. 22. — Spectre d'absorption des composés isolés de Macassar II et de Macassar III.

D'après W. SANDERMANN et H. FL. DIETRICH (53).

et ayant une action sur les termites. Les points de fusion de la substance et de son méthyl-ether, sont identiques à ceux donnés dans la littérature (9,57) pour le ptérostilbène contenu dans ce bois d'après F. E. King (28).

TABLEAU 5. — INDICATIONS RELATIVES A LA RÉSISTANCE AUX TERMITES DE VARIÉTÉS DE TECK

Variétés	Résistance aux termites		Teneur en tectoquinone (%)	Présence de lapachol
	D'après la littérature	D'après nos essais (53)		
Teck de Rangoon ...	Très résistant d'après G. N. WOLCOTT (71 a), I.-P. PFEIFFER (1) et M. OSHIMA (44)	Très résistant	0,88	oui
Teck du Siam	Comme ci-dessus	Résistant	0,56	oui
Teck du Java	Attaqué d'après I. P. PFEIFFER (1) et L. E. G. KALSHOVEN (1)	Moins résistant	0,36	Non, ou simplement des traces

TABLEAU 6. — TENEUR EN LAPACHOL ET EN LAPACHONONE DE QUELQUES BOIS ÉTUDIÉS

Essences	Résistance du bois (d'après nos essais)	Teneur en lapachonone %	Teneur en lapachol %
<i>Paratecoma peroba</i>	élevée très élevée élevée faible	0,52	0,08 (rendement)
<i>Tabebuia flavescens</i>		1,6	0,97
<i>Tabebuia ipé</i>		0,79	1,3
<i>Stereospermum suaveolens</i>			0,4 (rendement)

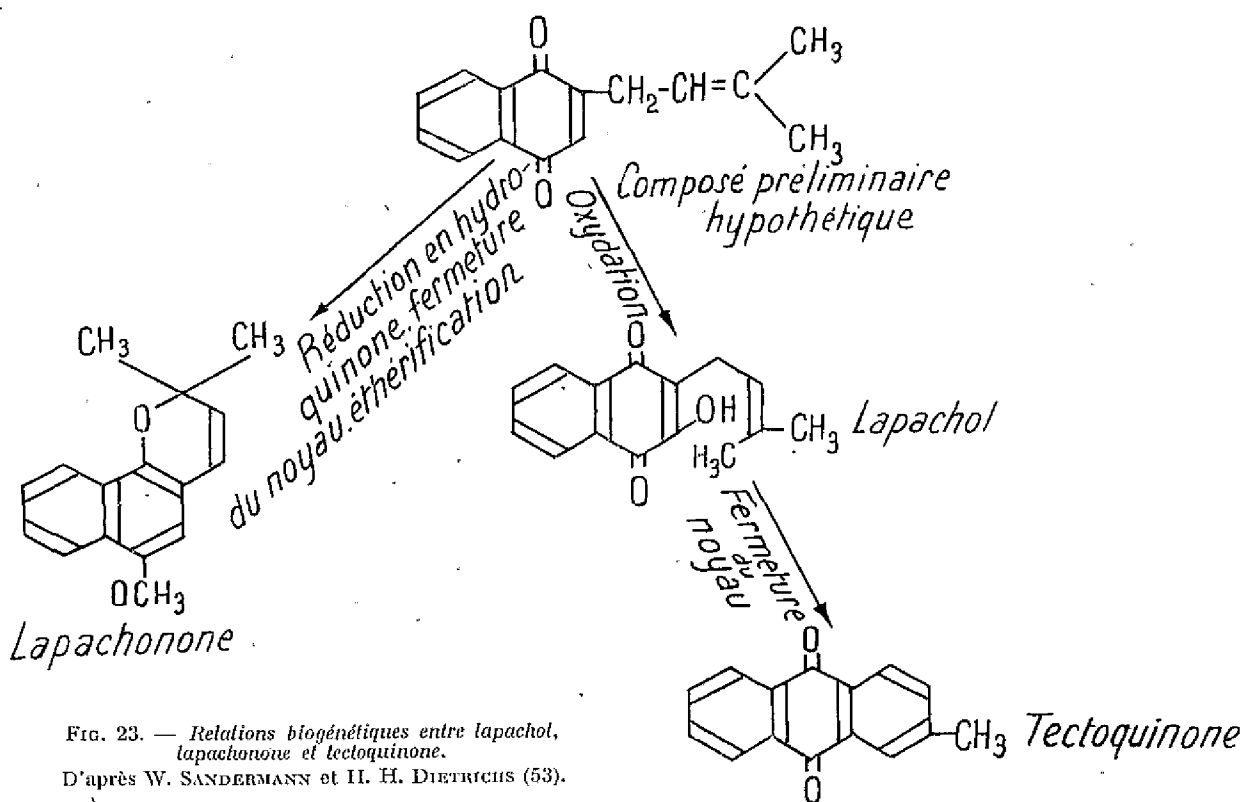


FIG. 23. — Relations biogénétiques entre lapachol, lapachonone et tectoquinone. D'après W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (53).

Il a été possible d'isoler de *Cassia siamea*, bois résistant aux termites (1), une faible quantité d'un dérivé de l'anthraquinone qui pourrait être identique à l'acide chrysophanique. K. IWA-KAWA (25) avait déjà trouvé dans la même essence de la chrysophan-hydroanthrone. Cette substance, ainsi que l'aloémodine isolée de l'aloès du Cap, ont été soumises aux essais, parce que ce sont des agents anti-termites puissants et chimiquement apparentés à la tectoquinone.

Dans des essais actuellement en cours, le *Mansonia altissima* s'est révélé comme exceptionnellement résistant aux termites. Le composé actif responsable est un glucoside cardiotonique, dont l'aglucone est vraisemblablement la strophanthidine.

Dans le but de vérifier comparativement l'efficacité des constituants accessoires responsables de la résistance naturelle des bois aux termites, nous avons fait des essais sur l'action contre *Reticulitermes flavipes* dans différentes limites de concentrations des composés actifs isolés. Parallèlement, nous avons fait une étude sur certains composés voisins des substances naturelles, pour servir de base à une comparaison entre constitution et efficacité de certaines classes de substances chimiques déterminées. Les résultats d'essais figurent aux tableaux 7 et 8 ; les indications relatives aux concentrations correspondent aux teneurs des solutions d'imprégnation dans lesquelles les papiers-filtre ont été trempés.

A l'exception de l'acide 1-citronellique et du glucoside cardiotonique (extrait du bété), tous les composés actifs déterminés jusqu'à présent aussi bien que les substances chimiques dont nous avons reconnu l'efficacité, appartiennent tous à trois familles chimiques : stilbènes, quinones et pyrones.

Le groupe des stilbènes avait déjà été étudié en détail par G. N. WOLCOTT (75). Alors qu'à de faibles concentrations (0,01 %), divers produits de substitution (hydroxylés, méthoxylés, nitrés et chlorés) se montrent plus efficaces que les stilbènes, le composé non substitué dépasse par son action tous les dérivés, lorsque la concentration augmente (0,5 %). On ne peut attribuer une influence nette de substituants déterminés sur le degré d'efficacité. Parmi les substances naturelles actives, à côté de la pinosylvine et de ses dérivés (dans les espèces de *Pinus*) et de la chlorophorine (dans *Chlorophora excelsa*), on a pu déterminer le ptérostilbène (dans les espèces de *Pterocarpus*).

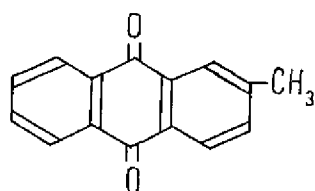
G. N. WOLCOTT (71) a également fait des essais anti-termites avec diverses quinones ; seule la tectoquinone s'est révélée efficace. Nos essais montrent que l'acide chrysophanique et l'aloémodine agissent fortement comme répulsifs et le lapachol comme toxique. Si l'on compare ces trois composés très actifs avec l'anthraquinone inefficace et avec ses deux dérivés oxygénés, l'alizarine et la purpurine, on constate que le principe actif du groupe quinone réside dans la présence d'un groupe méthyle ou oxyméthyle en position —2

TABLEAU 7

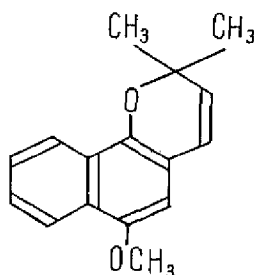
EFFICACITÉ DES CONSTITUANTS ACTIFS ISOLÉS, CONTRE RETICULITERMES FLAVIQUES

Substance	Concentration	Temps (jours)	Attaque	À la fin de l'essai	
				termites morts en %	termites malades en %
Extrait de <i>Brosimum paraense</i>	1	11	×	20	0
—	0,1	11	× ×	0	0
—	0,01	11	× × ×	0	0
Extrait du <i>Macassar</i>	1	11	—	10	60
—	0,1	14	×	0	0
—	0,01	14	× × ×	0	0
Tectoquinone	1	11	—	10	10
—	0,1	14	× ×	10	0
—	0,01	11	× × ×	0	0
Lapachonone	1	6	—	100	0
—	0,1	14	—	100	0
—	0,01	11	×	0	0
Lapachol	1	14	× ×	40	30
—	0,1	14	× × ×	10	0
—	0,01	14	× × ×	0	0
Acide chrysophanique	?	7	—	100	0
Alobémodine	?	9	× (?)	100	0
Pterostilbène	0,1	11	×	0	0
—	0,01	14	× ×	20	0

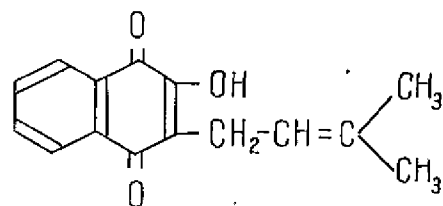
× × × = très forte, × × = forte, × = faible.



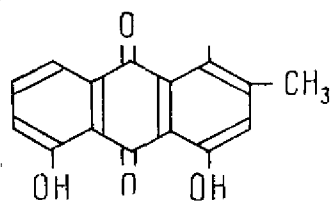
TECTOQUINONE



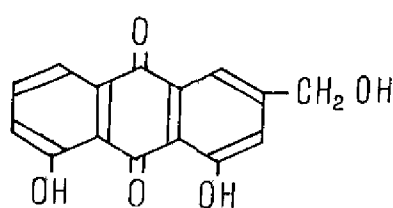
LAPACHONONE



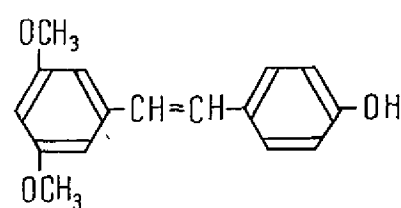
LAPACHOL



ACIDE CHRYSOPHANIQUE



ALOBÉMODINE



PTEROSTILBÈNE

sur le noyau anthraquinone. Le remplacement par du chlore de ce groupe en position -2, aboutit à nouveau à des composés inefficaces.

La lapachonone s'est révélée au cours de nos recherches comme la substance la plus efficace ;

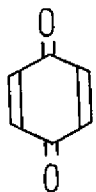
parallèlement, la coumarine et le naphthopyrane agissent comme de puissants répulsifs. En dehors des γ -pyrones (xanthone, α -naphthoflavone, taxifoline, pomiférine) testées par G. N. WOLCOTT, les α -pyrones se comporteront donc également comme

TABLEAU 8

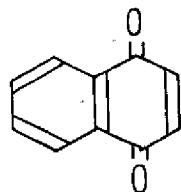
EFFICACITÉ CONTRE RETICULITERMES FLAVIPES DE COMPOSÉS APPARENTÉS AUX CONSTITUANTS ACTIFS ISOLÉS

Substance	Concentration %	Temps (jours)	Attaque	A la fin du test	
				termites morts en %	termites malades en %
p-benzoquinone	1	14	× ×	0	0
	0,1	14	× × ×	0	0
	0,01	14	× × ×	0	0
1,4-Naphthoquinone	1	14	×	0	0
	0,1	14	× ×	0	0
	0,01	14	× × ×	0	0
Anthraquinone	1	14	× ×	0	0
	0,1	14	× × ×	0	0
	0,01	14	× × ×	0	0
Alizarine	1	14	× ×	0	0
	0,1	14	× × ×	0	0
	0,01	14	× × ×	0	0
Purpurine	1	14	× /	0	0
	0,1	14	× × ×	0	0
	0,01	14	× × ×	0	0
Coumarine	1	14	—	70	30
	0,1	14	×	0	20
	0,01	14	× × ×	0	0
Naphthopyrone	1	13	—	100	0
	0,1	14	×	50	50
	0,01	14	× ×	0	0
Dicoumarol	1	5	×	100	0
	0,1	14	×	40	0
	0,01	14	×	40	0
Morine	1	14	× × ×	0	0
	0,1	14	× × ×	0	0
	0,01	14	× × ×	0	0
Kaeamphérol	1	14	× ×	0	0
	0,1	14	× × ×	0	0
	0,01	14	× × ×	0	0

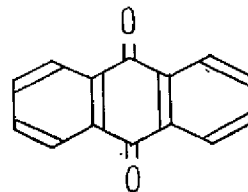
× × × = très forte, × × = forte, × = faible.



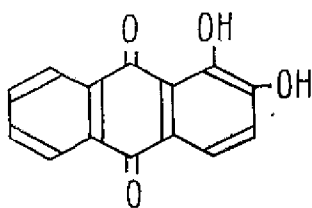
P-BENZOQUINONE



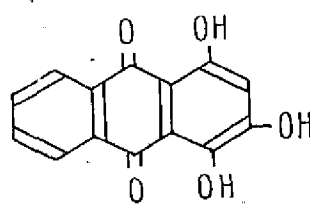
1,4-NAPHTHOQUINONE



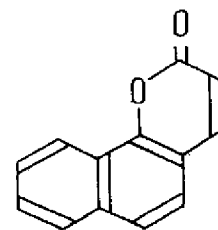
ANTHRAQUINONE



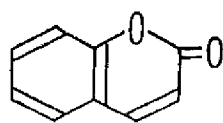
ALIZARINE



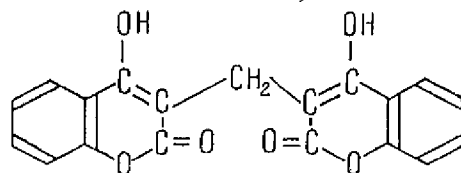
PURPURINE



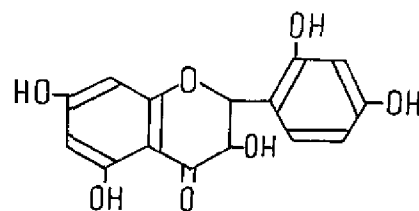
NAPHTHOPYRONE



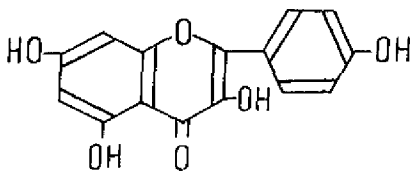
COUMARINE



DICOUMAROL



KAEAMPHEROL



MORINE

des composés actifs contre les termites. Cependant, la totalité du groupe des dérivés pyraniques ne peut être considérée comme efficace, car d'un autre côté plusieurs dérivés flavoniques et catéchiques (entre autres la catéchine, la morine et le kaempferol) se sont révélés totalement inefficaces. La proche parenté entre les dérivés pyraniques et les roténones, connus comme puissants insecticides, est intéressante (16).

La pinosylvine et certains de ses dérivés, la chlorophorine et la rhéine très proches des hydroxyméthylanthraquinones sont de puissants antibiotiques (63). Une hydroxyalkylnaphthoquinone analogue au lapachol, s'est révélée, d'après L. F. FISER (17) d'une efficacité surprenante contre le genre *Plasmodium*. D'une manière générale, le

groupe méthyle en position -2 de toutes les substances analogues à la vitamine K (naphthoquinone), semble avoir une importante efficacité biologique (38). Parallèlement, le groupe pyrane constitue un ensemble de composés biologiquement en liaison étroite avec la vitamine K. En particulier, quelques 4-hydroxycoumarines ont une puissante action antagoniste. (31, 37,8). Comme en outre parmi les micro-organismes produisant la vitamine K₂ (24), il existe des espèces identiques ou analogues à celles découvertes par S. ERGENE (14) dans l'intestin de *Calotermes flavicollis* (*Bacillus subtilis* et d'autres espèces de bacilles et de staphylocoques), un test a été effectué sur l'action anti-termites d'un puissant antagoniste de la vitamine K, le dicoumarol. Le produit ne s'est révélé que faiblement répulsif, mais extraordinairement toxique contre *Reticulitermes flavipes*.

S'il existe ainsi certains indices selon lesquels divers représentants de 3 classes de substances mentionnées exerceraient une action sur des micro-organismes analogues à ceux qui se trouvent dans l'intestin des termites, il semble qu'une explication de l'action répulsive ou toxique basée sur ces constatations, soit néanmoins prématurée.

LA RÉPARTITION DANS LE BOIS DES COMPOSÉS ACTIFS

Des éprouvettes de la même essence — voire du même tronc — se comportent souvent très différemment, par exemple en ce qui concerne la vitesse de séchage des vernis ou la résistance aux termites. La raison en réside dans la répartition irrégulière des constituants accessoires dans le bois, comme déjà indiqué schématiquement au tableau 1.

Ainsi H. ERDTMAN (10), ayant examiné 269 pins a trouvé chez environ 70 % d'entre eux, une forte accumulation de pinosylvine à la périphérie du bois de cœur. Cette substance s'est révélée répartie uniformément sur l'ensemble de la section du cœur de seulement 3 % des pins. Le même auteur (13) a prouvé que le thuya géant (*Thuja plicata*) fraîchement coupé présente une répartition uniforme de thujaplicine alors que des troncs ayant séjourné longtemps dans un plan d'eau à grumes, ont révélé

un fort accroissement de la teneur en composés actifs, à la limite cœur-aubier. On n'a pu constater de différences à diverses hauteurs de tronc.

Dans le cadre de leurs travaux, W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (9 a) ont déterminé la répartition de la lapachonone sur des sections transversales de *Tabebuia flavescens* (âgés d'environ 70 ans et stockés pendant 3 ans), et de la tectoquinone du teck du Siam, (âgés de 110 ans et stockés pendant 4 mois). Les résultats sont reproduits fig. 24 et 25. La répartition de la lapachonone correspond absolument aux idées de W. D. MACGREGOR (32), d'après lesquelles le maximum d'efficacité chez les bois résistant aux termites se trouve à la limite cœur-aubier. La répartition de la tectoquinone est à l'image, en sections transversales du teck du Siam, des dégradations causées par *Reticuli-*

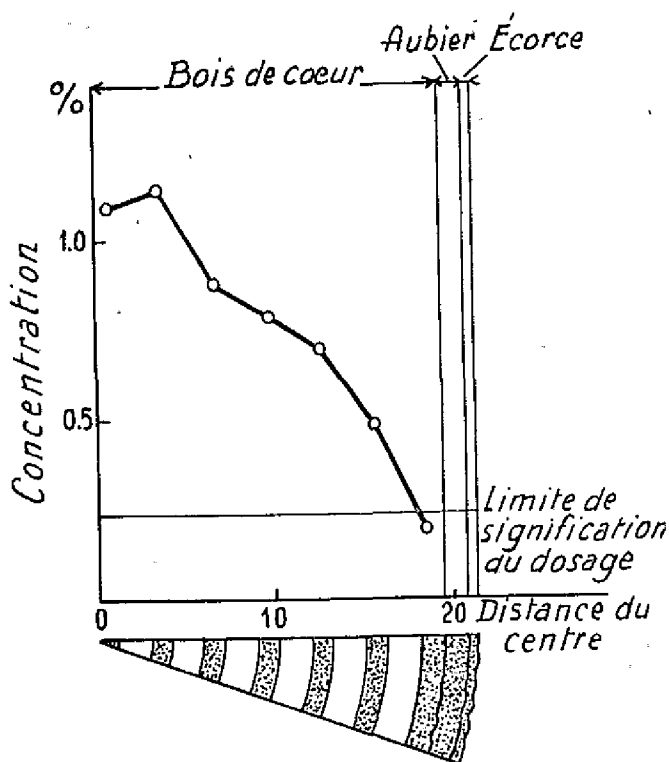
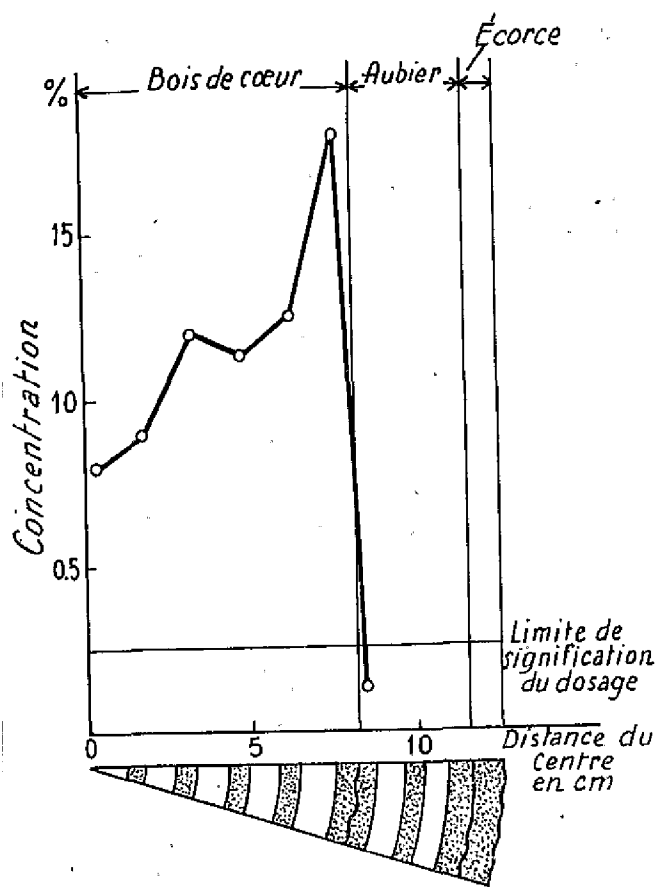


FIG. 24. — Répartition de la lapachonone en section transversale de *Tabebuia flavescens*.
D'après W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (52 bis).

FIG. 25. — Répartition de la tectoquinone en section transversale de teck du Siam.
D'après W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (52 bis).

termes lucifugus (fig. 26). Cette concordance confirme d'une part la validité des méthodes d'essais et de détermination, et d'autre part, la corrélation entre la résistance du bois de teck et la teneur en tectoquinone.

Des études sur la répartition en section transversale des constituants accessoires de *Mansonia altissima* ont montré que la bétaine aussi bien que le composé azulénique et la quinone sont surtout accumulés à la limite cœur aubier. La répartition des glucosides cardiotoniques semble approximativement uniforme (53 a).

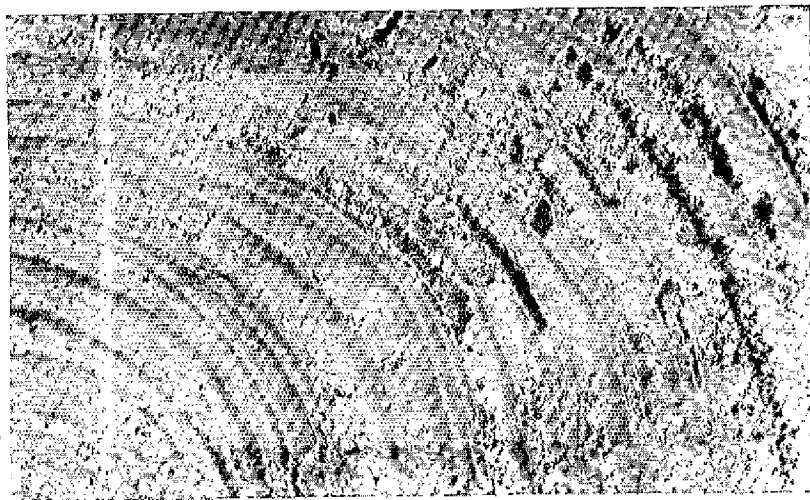


FIG. 26. — Traces d'attaque de *Reticulitermes lucifugus* sur la coupe transversale du teck du Siam.
D'après W. SANDERMANN et H. H. DIETRICH (52 bis).

RÉSUMÉ

Les constituants accessoires du bois qui représentent en moyenne de 1 à 6 % du bois, mais qui peuvent atteindre et dépasser 25 %, peuvent être

d'une importance capitale, pour maints usages d'essences déterminées.

Ainsi des collages, vernissages et mordançages

effectués à différentes valeurs du pH, entraînent des variations de couleur des bois, dues à leurs constituants accessoires. La présence des tanins dans certaines espèces provoque au contact du fer des bleuissements indésirables. Le rayonnement ultra-violet fait virer la plupart des bois vers des tons foncés ou grisâtres.

Les constituants accessoires de différentes essences sont également la raison d'un net ralentissement du séchage des vernis et de la mauvaise résistance aux intempéries des couches de peinture. Les phénols agissent comme inhibiteurs des vernis à l'huile de lin, alors que les peintures à base de polyesters sont également en partie fortement endommagées par des composés non phénoliques, probablement de structure quinonique. Comme constituant accessoire responsable on a pu identifier la chlorophorine dans le bois d'iroko.

Différentes essences sont inappropriées à la fabrication des panneaux à laine de bois liée au ciment, car leurs constituants accessoires, en particulier sucres et tanins, exercent une action inhibitrice sur la prise du ciment. Le fait que de faibles quantités de sucre accroissent d'abord la dureté du ciment, pour inhiber complètement sa prise quand les concentrations augmentent, est intéressant. Les polyalcools, provenant de l'hydrogénation des sucres, ne provoquent de dégâts qu'à des concentrations sensiblement plus élevées. Des polyalcools analogues (glycérine et pentaérythrite) entraînent même une amélioration du ciment. A côté des sucres, certains composés aromatiques comme la pinosylvine, la conidendrine et le penta-chlorophénol, se sont révélés comme « poisons » du ciment.

Le contact avec différents bois, et surtout avec

leur poussière de ponçage, peut entraîner des maladies. A ce sujet, il convient de citer surtout des affections de la peau et des muqueuses, qui relèvent dans la majorité des cas de dispositions allergiques des intéressés. Il existe cependant aussi des cas de véritables intoxications pouvant provoquer des symptômes de paralysie, des troubles de la vue et du sens de l'équilibre, des perturbations fonctionnelles du tube digestif, etc... Comme agents responsables, ont été identifiés, entre autres, jusqu'à présent, une série d'alcaloïdes, de glucosides cardiotoniques, de quinones, de polyphénols, de stilbènes, de dérivés pyraniques etc...

Dans l'ensemble des espèces ligneuses, 200 essences environ sont connues pour leurs propriétés de résistance totale ou partielle aux termites. La raison de cette résistance naturelle, repose sur la présence de certains constituants accessoires dans le bois. Ce sont avant tout les composés des classes chimiques, des stilbènes, quinones et dérivés pyraniques, qui se sont révélés particulièrement efficaces. L'action de certaines de ces substances semble être dirigée contre les symbiotes intestinaux des termites, en particulier contre certaines espèces de bacilles.

Les répercussions de la présence dans le bois de certains constituants accessoires, qu'il s'agisse d'altérations de couleur, de résistance aux termites, d'inhibition de séchage des vernis ou de la prise du ciment, se manifestent souvent à des degrés divers, avec des éprouvettes différentes de la même espèce botanique, voire du même tronc. C'est la répartition irrégulière des constituants accessoires en section transversale qui en est la cause. Pour l'étude comparative de l'influence des constituants accessoires, ce facteur doit nécessairement être pris en considération.

* * *

BIBLIOGRAPHIE

1. BAVENDAMM, W. : Natürliche Dauerhaftigkeit der Hölzer gegen Termitenfrass. In H. Schmidt : Die Termiten. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1955.
2. BERNAUER, K. : Grundzüge der Chemie und Biochemie der Zuckerarten. Berlin, Springer-Verlag, 1933.
3. BOVEY, F. H. und I. M. KOLTHOFF, J. Polymer Sci. 6 (1950), 569.
4. BREITENBACH, I. W., I. W. SPRINGER und K. HOREISKY : Bert. dtsh. chem. Ges., 71 B (1948), 1438.
5. BROWNE, F. L. : Ind. Engng. Chem. 28 (1936), 416.
6. CASH, I. TH. : Brit. med. Journ. (1911), 784.
7. CASS, W. E. and R. E. BURNETT : Ind. Engng. Chem. 8 (1954), 1619.
8. DEAN, F. M. : Fortschritte der Chemie organ. Naturstoffe 9 (1952), 225.
9. DIETERLE, H. und H. LEONHARD : Arch. Pharm. u. Ber. dtsh. Pharm. Ges. 267 (1929), 81.
- 9 bis. DIETRICH, H. H. : Über termitenwirksame Inhaltsstoffe in dauerhaften Hölzern. Diss. Hamburg, 1957.
10. ERDTMAN, H. LIEBIGS : Ann. Chem. 539 (1939), 116.
11. ERDTMAN : H. Holz als Roh- und Werkstoff 11 (1953), 245.
12. ERDTMAN, H. : Organic Chemistry and Conifer Taxonomy. In Perspectives in Organic Chemistry, Edited by Sir A. Todd. New York, London, Interscience Publishers, 1956.
13. ERDTMAN, H. und J. GRIPENBERG : Acta chem. Scand 2 (1948), 625.
14. ERGENE, S. : Rep. de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul, Sér. B, t. XIV, fasc. 1 (1949), 49.
15. EULER, H. v. und H. HASSELQUIST : Ark. Kemi 1 (1950), 325 ; Liebigs Ann. Chem. 583 (1954), 205.
16. FEINSTEIN, L. und M. JACOBSEN : Fortschritte der Chemie organ. Naturstoffe 10 (1953), 423.
17. FIESER, L. F., E. BERLINER, F. J. BOUDHUS, F. C. CHANG, W. G. DAUBEN, M. G. EFFINGER, G. FARWAZ, M. FIELDS, M. FIESER, C. HEIDELBERGER, H. HEYMANN, A. M. SELIGMAN, W. R. VAUGHAN, A. G. WILSON, E. WILSON, M. WA, M. T. LEFFLER, K. E. HAMLIN, R. J. HATHAWAY, E. J. MATSON, E. B. MORE, R. T. RAPALA and H. E. ZANG : J. Amer. chem. Soc. 70 (1948), 3151.
18. FREISE, F. W. : Sammlung von Vergiftungsfällen 7 (1936), Abt. C. 1.

19. FREISE, F. W. : Sammlung von Vergiftungsfällen 7 (1936), Abt. C. 61.
20. FREISE, F. W. : Sammlung von Vergiftungsfällen 8 (1937), Abt. C. 13.
21. FRÈREJACQUE, M. : C. r. Acad. Sci. Paris, 233 (1951), 1220.
22. GIBSON, J. H. : Quarterly Journal 1 (1906). Liverpool University, Institut für Tropical Research.
23. HEYWOOD, B. J., G. H. R. KON und L. L. WAVE. : Journ. Chem. Soc. London (1939), 1124.
24. HOFFMAN-OSTENHOF, O. : Fortschritte der Chemie organ. Naturstoffe 6 (1950), 154.
25. IWAKAWA, K. : Arch. exp. Pathol. Pharmac. 65 (1910), 315.
26. JONG, J. C. de, I. B. LENSTRA und D. J. H. VERMEER : Acta dermatovenerologica 31 (1951), 108.
27. KAFUKU, K. and K. SEBE : Bull. chem. Soc. Japan 7 (1932), 114.
28. KING, F. E. : Chem. and Ind. (1953), 1325.
29. KING, F. E. and M. F. GRUNDON : J. chem. Soc. London, 12 (1949), 3348.
30. KOLLMANN, F., R. KEYLWERTH und H. KÜBLER : Holz als Roh- und Werkstoff 9 (1951), 382.
31. KÜHNAN, J. : Verb. deutsch. Ges. inn. Med. 58 (1952) 30.
32. MACGREGOR, W. D. : The protection of buildings and timber against termites. His Majesty's Stationary Office, 1950.
33. MASCRÉ, M. et R. PARIS : Bull. Sci. Pharmacol. 46 (1939), 145.
34. MAJIMA, R. : Ber. dtsh. chem. Ges. 42 (1909), 1418 und 55 (1922), 172.
35. MATTHES, H. und E. SCHREIBER : Ber. dtsh. pharm. Ges. 24 (1914), 385.
36. MEIER, K. und K. MEDES : Farbe und Lack 58 (1952), 215.
37. MEUNIER, P. : Fortschritte der Chemie organ. Naturstoffe 9 (1952), 88.
38. LEUTHARD, F. : Lehrbuch der physiologischen Chemie, Berlin, Walter de Gruyter, 1955.
39. LEWIS, L. : Beiträge zur Gifkunde, Heft 1 : Gifte im Holzgewerbe, Berlin, 1928.
40. LIVINGSTONE, K. and M. C. WHITING : J. chem. Soc. 738 (1955), 3631.
41. NARAJANAMURTY, D. : Holz als Roh- und Werkstoff 15 (1957), 370.
42. NEF, J. U. : Liebig's Ann. Chem. 403 (1914), 204.
43. NUNN, J. R. and W. S. RAPSON : J. chem. Soc. London 12 (1949), 3151.
44. OSHIMA, M. : Philippine J. Sci. 15 (1919), 318.
45. PFAFF, F. : J. of exper. Med. 2 (1897), 181.
46. RICHTER, M. : Untersuchungen über das Cocoboto-Holz. Diss. Hamburg, 1925.
47. RICHTZENHAIN, H., H. O. LINDGREN und B. HOLMBERG : Svensk Papperstidn. 57 (1954), 363.
48. SANDERMANN, W. : Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes, Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft, 1956.
49. SANDERMANN, W. und A. W. BARGHOORN : Holzforschung 9 (1955), 112.
50. SANDERMANN, W. und A. W. BARGHOORN : Holz als Roh- und Werkstoff 14 (1956) 37. Betriebsblatt 7.
51. SANDERMANN, W. und M. BRENDL : Holz als Roh- und Werkstoff 14 (1956), 307.
52. SANDERMANN, W. und U. v. DEHN : Holz als Roh- und Werkstoff 9 (1951), 97.
- 52 bis. SANDERMANN, W. und H. H. DIETRICH : Umschau, 7 (1957), 197.
53. SANDERMANN, W. und H. H. DIETRICH : Holz als Roh- und Werkstoff 15 (1957), 281.
- 53 bis. SANDERMANN, W. und H. H. DIETRICH : unveröffentlichte Mitteilung.
54. SANDERMANN, W. und F. FEHT : Holz als Roh- und Werkstoff, 13 (1955), 292.
55. SANDERMANN, W. und M. LÜTHGENS : Holz als Roh- und Werkstoff 11 (1953), 435.
56. SANDERMANN, W. und E. SCHWARZ : Farbe und Lack 62 (1956), 134.
57. SAWKNEY, P. L. and T. R. SESHADRI : J. Sci. Ind. Res. New Delhi 13 (1954), 5.
58. SCHMIDT, W. : Anthraglycoside und Dianthrone. In K. Paech and V. M. Tracey, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, III, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955.
59. SCHMUECKER, B. : Glaser's Annalen, Jan. 1953 ; Deutsche Farbenzeitschrift 8 (1954), 482.
60. SCHULZ, K. H. : Berufsdermatosen 5 (1957), 3.
61. SHERRARD, E. C. and E. F. KURTH : Ind. Engng. Chem. 3 (1933), 300.
62. SHERRARD, E. C. and E. F. KURTH : J. Amer. chem. Soc. 4 (1933), 1728.
63. SKINNER, F. A. : Antibiotics. In K. Paech and V. M. Tracey, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, III, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955.
64. SOHN, A. W. und H. MUNDER : Holzforschung 9 (1955), 161.
65. TOLLENS-ELSNER : Kurzes Handbuch der Kohlehydrate, 4. Aufl., Leipzig, 1935.
66. TOYAMA, J. : Jap. J. of Dermat. 26 (1926), 927.
67. TRJOKUS, V. M. und D. E. WHITE : J. and Proc. Royal Soc. New S. Wales 66 (1932), 284.
68. UFFER, A. : Helv. chim. Acta 35 (1952), 528.
69. WEYGAND, F. : Ark. Kemi 3 (1951), 11.
70. WILSON, D. R. : Annual Report of the Chief Inspector of Factories and Workshops for the Year 1935, 1936 and 1937.
71. WOLCOTT, G. N. : Bull. Agr. Expl. Stat. Univ. of P. R. 73 (1947).
- 71 bis. WOLCOTT, G. N. : Bull. Agr. Expl. Stat. Univ. of P. R. 81 (1950).
72. WOLCOTT, G. N. : J. Econ. Entom. 40 (1947), 121.
73. WOLCOTT, G. N. : J. Econ. Entom. 42 (1949), 273.
74. WOLCOTT, G. N. : J. Econ. Entom. 44 (1951), 263.
75. WOLCOTT, G. N. : J. Econ. Entom. 46 (1953), 374.
76. ZEIDLER, G. und W. HEYNE : Fette und Seifen 52 (1950), 219.

