

Institut Royal Colonial Belge

SECTION DES SCIENCES NATURELLES  
ET MÉDICALES

Mémoires. — Collection in-8°.  
Tome XV. fasc. 1.

Koninklijk Belgisch Koloniaal Instituut

AFDEELING DER NATUUR-  
EN GENEESKUNDIGE WETENSCHAPPEN

Verhandelingen. — Verzameling  
in-8°. — T. XV, afl. 1.

RECHERCHES  
SUR LA  
**COMPOSITION CHIMIQUE**  
DES FLACOURTIACÉES A HUILE CHAULMOOGRIQUE  
DU CONGO BELGE

PAR

**L. ADRIAENS**

DOCTEUR EN SCIENCES CHIMIQUES.

CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES AU LABORATOIRE DE RECHERCHES CHIMIQUES  
ET ONIATOLOGIQUES DU CONGO BELGE.



**BRUXELLES**

Librairie Falk fils.

GEORGES VAN CAMPENHOUT, Successeur,  
22, rue des Paroissiens, 22.

**BRUSSEL**

Boekhandel Falk zoon,

GEORGES VAN CAMPENHOUT, Opvolger,  
22, Parochianenstraat, 22.

1946

En vente à la Librairie FALK Fils, G. VAN CAMPENHOUT, Succ<sup>r</sup>.  
Téléph. : 12.99.70 22, rue des Paroissiens, Bruxelles C. C. P. n<sup>o</sup> 142.90

Te koop in den Boekhandel FALK Zoon, G. VAN CAMPENHOUT, Opvolger.  
Telef. : 12.99.70 22, Parochianenstraat, te Brussel. Postrekening : 142.90

LISTE DES MÉMOIRES PUBLIÉS AU 1<sup>er</sup> JANVIER 1946.

COLLECTION IN-8<sup>o</sup>

SECTION DES SCIENCES MORALES ET POLITIQUES

Tome I.

PAGES, le R. P., *Au Ruanda, sur les bords du lac Kivu (Congo Belge). Un royaume  
haute au centre de l'Afrique* (703 pages, 29 planches, 1 carte, 1933) . . . fr. 375 »

Tome II.

LAMAN, K.-E., *Dictionnaire kikongo-français* (XCIV-1183 pages, 1 carte, 1936) . . . fr. 900 »

Tome III.

1. PLANQUAERT, le R. P. M., *Les Jaga et les Bayaka du Kwango* (184 pages, 18 plan-  
ches, 1 carte, 1932) . . . fr. 135 »

2. LOUWERS, O., *Le problème financier et le problème économique au Congo Belge  
en 1932* (69 pages, 1933) . . . fr. 36 »

3. MOTTOULE, le Dr L., *Contribution à l'étude du déterminisme fonctionnel de  
l'industrie dans l'éducation de l'indigène congolais* (58 p., 16 pl., 1934) . . . fr. 90 »

Tome IV.

MERTENS, le R. P. J., *Les Ba dzing de la Kamtsha :*

1. Première partie : *Ethnographie* (381 pages, 3 cartes, 42 figures, 16 planches,  
1935) . . . fr. 180 »

2. Deuxième partie : *Grammaire de l'Idzing de la Kamtsha* (XXXI-388 pages, 1938) . . . fr. 350 »

3. Troisième partie : *Dictionnaire Idzing-Français suivi d'un aide-mémoire  
Français-Idzing* (240 pages, 1 carte, 1939) . . . fr. 210 »

Tome V.

1. VAN REETH, de E. P., *De Rol van den moederlijken oom in de inlandse familie*  
(Verhandeling bekroond in den jaarlijkschen Wedstrijd voor 1935) (35 blz.,  
1935) . . . fr. 15 »

2. LOUWERS, O., *Le problème colonial du point de vue international* (130 pages,  
1936) . . . fr. 60 »

3. BITTREMIEUX, le R. P. L., *La Société secrète des Bakhtmba au Mayombe*  
(327 pages, 1 carte, 8 planches, 1936) . . . fr. 165 »

Tome VI.

MOELLER, A., *Les grandes lignes des migrations des Bantous de la Province Orien-  
tale du Congo belge* (578 pages, 2 cartes, 6 planches, 1936) . . . fr. 300 »



RECHERCHES  
SUR LA  
**COMPOSITION CHIMIQUE**  
DES FLACOURTIACÉES A HUILE CHAULMOOGRIQUE  
DU CONGO BELGE

PAR

**L. ADRIAENS**

DOCTEUR EN SCIENCES CHIMIQUES,  
CHIEF DES TRAVAUX CHIMIQUES AU LABORATOIRE DE RECHERCHES CHIMIQUES  
ET ONIATOLOGIQUES DU CONGO BELGE.

-----  
Mémoire présenté à la séance du 18 décembre 1943.  
-----

RECHERCHES  
SUR LA  
COMPOSITION CHIMIQUE  
DES  
FLACOURTIACÉES A HUILE CHAULMOOGRIQUE  
DU CONGO BELGE

---

INTRODUCTION

Dans la pratique médicale de la lèpre au Congo belge, on avait eu recours, presque uniquement jusqu'ici, à des huiles de chaulmoogra d'Extrême-Orient ou à des spécialités belges et étrangères préparées à partir de ces dernières.

Depuis quelque temps, les huiles des Flacourtiacées indigènes ou acclimatées en Afrique commencent à être utilisées dans les centres médicaux.

La composition chimique de la matière grasse de la plupart des espèces, tant spontanées qu'introduites, est peu ou imparfaitement connue; on s'est toujours contenté de juger de leur valeur thérapeutique d'après le pouvoir rotatoire plus ou moins élevé.

Or, si trois acides gras optiquement actifs se rencontrent couramment dans les glycérides des Flacourtiacées actives, il en est d'autres, homologues inférieurs ou supérieurs, qui peuvent y exister, en faibles proportions il est vrai.

Ainsi Cole et Cardoso ont dû rectifier 200 litres d'esters éthyliques d'*Hydnocarpus Wightiana* pour isoler, à l'état pur, quelques grammes d'acide aléprique (C<sub>14</sub>) et aléprylique (C<sub>12</sub>).

Le seul pouvoir rotatoire est donc un test insuffisant pour porter un jugement définitif; il ne correspond en réalité qu'à la valeur moyenne de l'activité de plusieurs acides dont tous n'ont pas nécessairement la même valeur curative.

A côté des acides actifs, les acides oléique et palmitique ont également été trouvés dans les huiles connues actuellement. Quand donc on administre de l'huile ou des sels alcalins, ou des esters éthyliques ou benzyliques totaux, on introduit dans l'organisme, par la même occasion, un « lest » formé par les composés inactifs.

On peut dès lors se poser la question de savoir s'il n'y a pas plus d'intérêt à prescrire, selon le cas, des fractions définies dont on connaît la composition et éventuellement la valeur curative, plutôt que de l'huile brute ou les dérivés totaux.

Cela présuppose la connaissance aussi précise que possible de la composition chimique de la matière première.

Nous croyons ainsi le moment venu de reprendre les études sur les Flacourtiacées congolaises à l'huile chaulmoogrique commencées en 1932 et que nous avons dû interrompre, appelé à d'autres tâches.

Le mémoire est consacré aux *Caloncoba Welwitschii* (OLIV.) GILG, *Caloncoba glauca* (PAL. BEAUV.) GILG, *Lindackeria dentata* (OLIV.) GILG, espèces indigènes, et aux *Hydnocarpus Wightiana* BL. (*H. laurifolia*), *Hydnocarpus anthelmintica* PIERRE, introduits.

Les présentes recherches avaient été amorcées au début de 1940, alors que des graines de toutes les espèces congolaises productrices d'huile de chaulmoogra devaient nous être envoyées d'Afrique. Devant l'évolution des événements nous avons jugé utile de poursuivre nos travaux, malgré que nous n'ayons eu à notre disposition que du matériel récolté au cours des années 1933 à 1936 et que les conditions de travail fussent devenues de plus en plus pénibles.

Nos travaux auraient peut-être gagné en valeur scientifique s'ils avaient pu se faire en d'autres temps et sur des graines fraîches, dont on connaissait exactement le lieu et l'époque de la récolte, ainsi que le degré de maturité.

Il est connu, en effet, que les acides de chaulmoogra sont assez altérables à l'état libre, moins à l'état combiné. On peut dès lors admettre à priori que, opérant sur du matériel récent, la teneur en produits d'hydrolyse ou d'oxydation des graisses et des acides gras penténiques aurait été fort réduite. Mais ce qui plus est, les difficultés matérielles qu'apportent les temps présents : rationnement en gaz, pénurie d'appareillage adéquat et de produits chimiques, en outre l'absence d'équipement électrique du laboratoire, forment une série de circonstances qui ne sont guère de nature à favoriser des études sur des produits peu stables comme les huiles de chaulmoogra. Plusieurs fois au cours de ce mémoire nous avons été obligé d'attirer l'attention sur les conséquences fâcheuses de cet état de choses. Il permet d'expliquer partiellement le fait que les compositions proposées — notamment pour les beurres d'*Hydnocarpus* congolais — accusent certaines

différences d'avec celles données par Cole et Cardoso, que les teneurs en résidus de la distillation sont plus importantes que celles généralement notées dans la littérature et enfin que ces résidus contiennent encore des quantités importantes d'esters d'acides actifs. Il faut toutefois faire remarquer que les auteurs précités ont travaillé sur de l'huile *commerciale* importée du Siam dans le cas de l'*H. anthelmintica*, d'Ernakulam (Indes) dans le cas de l'*H. Wightiana*. Le fait d'opérer sur de l'huile commerciale présente des inconvénients pas toujours suffisamment contrebalancés par des avantages. Une telle huile, même quand elle porte l'étiquette « cold-pressed from fresh selected seeds », constitue toujours un matériel douteux pour des recherches scientifiques, mais, par contre, elle met le chercheur à l'abri de l'existence de fortes quantités de produits de décomposition des acides, produits qui se forment dans les graines à l'intervention des lipases.

La médication de la lèpre au moyen des huiles de chaulmoogra est décevante. On peut se demander toutefois si le peu de constance dans l'action n'est pas à imputer partiellement à l'insuffisance de la connaissance du matériel utilisé.

L'expérience a appris qu'il importe de prescrire de l'huile obtenue à partir de graines fraîches. L'huile est déjà irritante par elle-même, elle le devient davantage encore quand elle est pressée à partir de graines où les lipases ont pu agir pendant un temps assez long sur les glycérides à acides penténiques. Mais on ne s'est guère préoccupé de savoir à quel moment la récolte des fruits

doit se faire pour fournir un médicament de qualité et si les procédés d'extraction généralement en usage pour les espèces oléagineuses à graines avec coque ligneuse sont d'application dans le cas présent. D'autre part, on a fait porter les études de laboratoire une fois sur des graines spontanées, une autre fois sur celles venant d'un jardin d'essais, sans s'enquérir de l'influence que peut avoir le changement de milieu sur la composition et la valeur de l'huile. Enfin, on n'a pas poussé suffisamment les études comparatives de graines provenant des diverses régions formant l'aire de dispersion de l'espèce.

Malgré les inconvénients qui ont entravé la bonne marche de nos recherches, nous croyons cependant avoir fait œuvre utile. Car si les compositions présentées n'ont qu'une valeur toute relative, elles auront néanmoins permis d'établir que telle espèce doit retenir l'attention comme productrice de tel acide actif. Des études faites dans d'autres conditions parviendront vraisemblablement à redresser certains chiffres; la composition fondamentale des huiles restera cependant voisine de celle que nous proposons.

Nous ne pouvons qu'exprimer le vœu de voir ces recherches, non seulement complétées sur du matériel frais, stabilisé au moment de la récolte, mais encore étendues aux variations de valeur thérapeutique en rapport notamment avec la maturité du fruit et l'origine géographique de l'espèce.

Tervueren, novembre 1943.

---



## CHAPITRE PREMIER.

### ONCOBEES INDIGENES DU CONGO BELGE.

#### § 1. Botanique.

Dans la grande famille des Flacourtiacées, qui, depuis des siècles, fournit presque exclusivement les médicaments contre la lèpre, les *Caloncoba*, *Lindackeria*, *Oncoba* ont été rangés avec les *Carpotroche*, *Mayna* dans la tribu des *Oncobées*.

Les végétaux de cette tribu sont caractérisés par des fleurs pétales, à pétales plus nombreux que les sépales, non accompagnés d'écaillés réceptaculaires.

Du genre *Oncoba*, aux fruits non déhiscents, on connaît l'*O. spinosa* FORST, dont les graines fournissent une huile optiquement inactive.

Les arbres ou arbustes du genre *Caloncoba* portent des feuilles à pétiole articulé au sommet; ils produisent des fruits capsulaires à déhiscence loculicide et à nombreuses graines riches en glycérides optiquement actifs.

Les *Caloncoba* sont indigènes dans une grande partie de l'Afrique.

Le *C. glauca* (PAL. BEAUV.) GILG est un petit arbre à rameaux étalés et à feuilles glabres, dentées, longuement acuminées. Les fleurs, blanches, sont inodores et les fruits, globuleux, sont mamelonnés au sommet et lisses.

Le *C. Welwitschii* (OLIV.) GILG est un petit arbre non épineux, à feuilles glabres cordiformes, acuminées, longuement pétiolées. Les fleurs poussant sur le vieux bois sont réunies par 3 à 5; elles sont grandes, blanches et odorantes. Le fruit est capsulaire, arrondi et épineux.

Le *C. echinata* (OLIV.) GILG est un arbuste glabre, à

feuilles coriaces, oblongues ou ovales, acuminées, brièvement pétiolées. Les fleurs sont petites et les fruits globuleux, échinuleux.

Les *C. Welwitschii* et *C. glauca* sont les deux représentants principaux du genre *Caloncoba* au Congo belge.

Dans la province de Coquilhatville la seconde espèce est plutôt rare, mais on y rencontre en abondance le *C. Welwitschii*, connu des indigènes sous des noms divers. Le *C. Welwitschii* existe également aux Stations d'Essais d'Eala et de Kondo (Bas-Congo).

Nous ne reprendrons pas l'énumération des nombreux noms vernaculaires de cette espèce et préférons renvoyer le lecteur à l'étude de De Wildeman et à notre première communication sur les plantes à huile chaulmoogrique <sup>(1)</sup>.

Le *C. glauca*, qui semble exister sporadiquement dans la Colonie, répond au nom de *Bamba* dans la région de Kisantu.

Le genre *Lindackeria* est caractérisé par des arbres ou des arbustes à feuilles simples et alternes et à fleurs petites, dont le calice est formé de 3 sépales et la corolle de 6 à 12 pétales. Les fruits sont plus ou moins sphériques, partiellement déhiscents, couverts de verrues ou d'aiguillons, petits, et ne contiennent que de 1 à 3 graines.

C'est donc notamment par les fruits que les *Lindackeria* se distinguent des *Caloncoba*.

Les *Lindackeria* comptent de nombreux représentants en Afrique et en Amérique tropicales.

Au Congo belge, quelques espèces ont été signalées : le *L. dentata* (OLIV.) GULG paraît y être le plus répandu.

C'est un arbre atteignant jusqu'à 15 m de hauteur, com-

---

(1) EM. DE WILDEMAN, *Bulletin de l'Institut Royal Colonial Belge*, I, 94, 1930. — L. ADRIAENS, *ibidem*, III, 374, 1933. — Ces études contiennent également des reproductions du *C. Welwitschii* et du *C. glauca*.

mun dans toute l'Afrique tropicale en forêt remaniée <sup>(1)</sup>. Les feuilles sont réunies en panache à l'extrémité de rameaux minces. Les fleurs sont à pétales blancs avec des étamines d'un jaune citron.

Selon la région, les indigènes de notre Colonie désignent l'espèce <sup>(2)</sup> :

Kikuakua-kento, Kwakwa-ya-bakele, Nsane, Kikuakua, Kuagna, Kuaka, Bikuaka (Mayombe);

Nkata-Kisania, Kaka-Kisania (Kisantu);

Mobama (en Kihuana), Waganga (en Lingula) (Kwilu);

Saki (Katako-Komba);

Beneasile (Kundu);

Slalia, Lissio, Yangusaki, Longo-djolo (Équateur);

Akawara, Akwolokwesi (Azanda) (Ubangi);

Isongo, Lindjindji, Lindjidji-Dongate (Bangala) (Ubangi);

Lompondja (Lingala) (Barumbu);

Korundu, Nabombo (Uele).

## § 2. Analyse immédiate des graines.

### 1. — ETAT DE LA QUESTION.

#### a) *C. Welwitschii*.

Dans un premier travail consacré à cette plante, nous avons examiné plusieurs lots de fruits originaires de la province de Coquilhatville.

Nous avons étudié séparément les valves épineuses, la pulpe, dans laquelle sont enchâssées les graines, et les graines elles-mêmes. Nous avons eu l'occasion d'attirer l'attention sur le fait que la pulpe est riche en une matière

---

(1) P. STANER et R. BOUTIQUE, Matériaux pour l'étude des plantes médicinales indigènes du Congo belge (*Mémoires de l'Institut Royal Colonial Belge*, t. V, fasc. 6, 1937).

(2) FL. DUCHESNE, *Les Essences forestières du Congo belge*, III (Bruxelles, Bothy, 1938).

grasse optiquement inactive et qu'en vue de préparer l'huile médicinale, il est indispensable de la séparer soigneusement des graines.

Dans la même étude nous passions en revue la littérature sur le *C. Welwitschii* et pouvions affirmer que les graines congolaises révélaient un titre en matière grasse plus élevé que celui des graines étudiées jusqu'à cette date.

Le rapport pour 1939 de l'I.N.É.A.C. fait mention de recherches effectuées par la division de Technologie de l'Institut sur les huiles chaulmoogriques. Les graines examinées doseraient 46 % d'huile à  $\alpha_D + 48^{\circ}20$  et indice d'iode 103,6, chiffres qui se rapprochent de ceux trouvés par nous.

b) *C. glauca*.

En 1935, dans un rapport consacré aux plantes à huile chaulmoogrique du Congo belge, présenté au V<sup>e</sup> Congrès International des Plantes Médicinales, nous donnions quelques caractères d'un échantillon de graines de cette espèce, récolté à Ngidinga (Sud de Kisantu), et de son huile. Les comptes rendus de ce congrès ne furent jamais publiés. Quelques semaines plus tard, dans un rapport sur « Les plantes médicinales à matière grasse du Congo belge », présenté devant le IV<sup>e</sup> Congrès du Matériel Colonial, nous rappelions ces recherches préliminaires (1).

Voici la composition de la graine et les constantes assignées au beurre :

Poids de 100 graines ... ..	9,25 g
Proportion de coque ... ..	30,94 %
Proportion d'amande .. ..	69,06 %
Teneur en graisse de l'amande sèche ...	56,35 %
Teneur en graisse de la graine sèche ...	38,92 %

(1) *Le Matériel colonial*, 27<sup>e</sup> année, 227 (1936).

Caractères du beurre obtenu par l'éther de pétrole léger :

Poids spécifique à 15° ... ..	0,9544
Déviatiou polarimétrique (CHCl <sub>3</sub> ) ... ..	+45°22
Indice de réfraction à 45° ... ..	1,4679
Indice d'acidité ... ..	2,65
Indice d'iode (WYS) ... ..	95,7
Indice de saponification ... ..	194,3

Les recherches effectuées en 1940 sur le même échantillon montrent son parfait état de conservation.

En 1935 également, L. Tihou présentait une étude chimique d'un échantillon de *C. glauca* originaire de Gidinga (1).

Il n'est pas dépourvu d'intérêt de rappeler ses chiffres :

Poids de 100 graines ... ..	8,964 g
Proportion de spermoderme ... ..	35,14 %
Proportion d'amandes ... ..	64,86 %
Matière grasse de la graine sèche ... ..	35,75 %

Le beurre était caractérisé par :

Densité à 26° ... ..	0,940
Indice de réfraction à 40° ... ..	1,4765
Pouvoir rotatoire (CHCl <sub>3</sub> ) ... ..	+46°08
Indice d'acidité ... ..	3,26
Indice de saponification ... ..	190,09
Indice d'iode (HUBL) ... ..	98,10

Déjà en 1930, Peirier, dans une thèse doctorale sur les plantes oléagineuses du Cameroun (2), exposa des études sur le *C. glauca* récolté dans ces régions.

Les graines auraient la composition suivante :

Proportion de coques ... ..	45,5 %
Proportion d'amandes ... ..	54,5 %
Cent graines pèsent ... ..	11,75 g

L'auteur note ensuite que les graines, « épuisées au tri-

(1) *Bulletin Agricole du Congo belge*, XXV, 313 (1935).

(2) *Thèse*, Marseille, 1930, p. 38.

chloroéthylène, donnent **40,2 %** de matières grasses, soit **47,5 %** pour les graines décortiquées ».

Il y a incontestablement un malentendu.

Il est impossible que des amandes, formant **54,5 %** des graines, dosent **47,5 %** de matière grasse, alors que dans la graine entière l'auteur en indique **40,2 %**.

Nous sommes donc obligé d'accepter sous réserve les chiffres de Peirier.

En 1927, le même auteur signalait qu'une espèce de *Caloncoba* — qu'il dit être le *C. glauca* — lui a fourni, pour **36,4 %** de coques, **63,3 %** d'amandes qui ne dosaient que **30 %** d'huile (1).

Le beurre de *C. glauca* aurait, selon Peirier, les caractères suivants :

Densité à 45° ... ..	0,928
Indice de réfraction à 45° ... ..	1,4685
Pouvoir rotatoire à 26° ... ..	+ 40°
Indice d'acidité ... ..	3,02
Indice de saponification ... ..	187,10
Indice d'iode (HANUS) ... ..	84,3

Le beurre de *Caloncoba* en question ne semble donc pas être particulièrement riche en glycérides actifs. Il est vrai que l'auteur signale qu'à Douala il a noté que le même beurre, fraîchement extrait, avait une déviation atteignant jusqu'à + 60°.

La division de Technologie de l'Institut National pour l'Étude Agronomique du Congo belge relate dans le rapport annuel pour l'exercice 1939, paru en 1941, des recherches sur les Flacourtiacées indigènes et trouve pour des graines de *C. glauca*, **45 %** d'huile ayant comme caractéristiques :

Indice d'acide ... ..	15,1
Indice d'iode ... ..	96,1
$\alpha_D$ à 31° ... ..	+ 48°36

(1) Bull. Agence Economique des Territoires africains sous mandat, Paris, n° 14 (1927).

La teneur en huile est fort élevée, supérieure même à celle que Peirier assigne à des graines du Cameroun, teneurs que nous avons été obligé d'admettre sous toute réserve.

Nous n'avons pas retrouvé dans la littérature d'autres recherches que celles signalées.

c) *L. dentata*.

Peu d'études ont été consacrées à cette espèce contenant de l'huile chaulmoogrique.

R. Mathivat (1) rapporte que des huiles provenant de graines de certains arbres appartenant au genre *Lindackeria*, que l'on trouve dans l'*Hylea* amazonienne, examinées au polarimètre, se sont révélées fortement dextrogyres :

<i>Lindackeria latifolia</i> ...	+41°5
<i>L. Maynensis</i> ... ..	+48°5
<i>L. pardensis</i> ... ..	+43°4
<i>L. pauciflora</i> ... ..	+39°1

On verra plus loin que le *L. dentata* de notre Colonie occupe une place remarquable dans cette série, par la forte teneur de son huile en principes actifs.

II. — RECHERCHES PERSONNELLES.

A titre documentaire, nous joignons aux présentes recherches les valeurs extrêmes obtenues pour des graines de *C. Welwitschii* originaires de la région de l'Équateur et détaillées dans notre étude précédente.

Les deux échantillons de graines de *C. glauca* étudiés furent identifiés et transmis par le D<sup>r</sup> P. Staner. L'un fut récolté en 1935 par le R. P. Renier dans la région de Ngidinga (Sud de Kisantu); l'arbuste y répond au nom de *Bamba*. L'autre est originaire de Beni (Kivu), où il fut récolté en mai 1939 par M. Gille.

---

(1) R. MATHIVAT, Graines et tourteaux du groupe chaulmoogrique (Thèse Doct. Pharm. Univ. Paris, 1929).

Les deux échantillons de graines de *L. dentata* proviennent des environs d'Eala. Le lot de 1935 avait été expédié dans du charbon de bois pulvérisé; celui des récoltes de 1936 avait été emballé tel quel; aussi, le déchet y était assez important. (Voir données expérimentales, tableau I, p. 17.)

### § 3. Caractères du beurre et des acides gras mélangés.

Le beurre est extrait des graines concassées par l'éther de pétrole léger et débarrassé des dernières traces de dissolvant par un courant de  $\text{CO}_2$ .

Les acides gras sont préparés selon la technique habituelle. (Voir tableau II, p. 18.)

### § 4. Composition chimique des acides gras.

#### I. — CRISTALLISATION FRACTIONNÉE.

En vue de déterminer la nature et la proportion des entités chimiques formant les beurres actifs des Flacourtiacées congolaises, nous nous sommes inspiré de la méthode mise au point par H. I. Cole et H. T. Cardoso, au cours de leurs travaux sur les huiles de chaulmoogra <sup>(1)</sup>.

Nous détaillons le mode opératoire une fois pour toutes :

Les acides gras mélangés, obtenus par les procédés connus, sont mis en solution dans l'alcool éthylique à 80 %, à raison de 100 g d'acides pour 400 cc d'alcool, puis mis à cristalliser pendant 5 à 6 heures à la glacière à  $-2^\circ$  ou  $-3^\circ$ . Les acides cristallisés sont séparés, remis en solution dans l'alcool, puis déposés à la glacière pendant une nuit. Le lendemain on essore et lave à l'alcool froid. On obtient de la sorte une première fraction d'acides solides qu'au cours de nos recherches nous avons désignés sous le nom d' « acides solides de première fraction » ou « acides I ».

Les eaux mères sont débarrassées de la plus grande par-

(1) *Journ. Am. Chem. Soc.*, 60, 615 (1938).

TABLEAU I.

	<i>C. glauca.</i>		<i>L. dentata.</i>	
	Beni, 1939.	Eala, 1935.	Ngidinga, Sud de Kisantu, 1935.	Eala, 1936.
<i>C. Welwitschii</i> (1).				
<b>I. Déterminations diverses :</b>				
Nombre de graines dans 100 grammes ... ..	3,380 à 4,940			
Nombre de graines dans 100 cc... ..	2,055 » 2,537			
Poids de 100 graines (en grammes)... ..	2,055 » 2,95			
Poids de 100 cc (en grammes) ... ..	52,6 » 60,9			
Proportion de coques (en %) ... ..	28 » 38			
Proportion d'amandes (en %) ... ..	62 » 72			
<b>II. Composition chimique centésimale de la graine sèche :</b>				
Matières minérales totales ... ..	2,42 à 3,12	4,54	6,33	6,53
Matières minérales solubles dans l'eau... ..	0,38 » 0,74	2,09	1,17	1,42
Matières minérales insolubles dans l'eau ... ..	2,04 » 2,38	2,45	5,06	5,11
Azote total ... ..	2,91 » 3,11	1,91	2,24	2,85
Matières azotées totales (6,25) ... ..	18,19 » 19,44	11,94	14,00	17,81
Matières grasses (éther de pétrole léger) ... ..	45,00 » 46,98	32,44	24,45	23,36
Matières cellulósiques ... ..	18,87 » 20,44	27,06	28,44	23,04

(1) Chiffres extrêmes de déterminations sur des graines de l'Équateur, de l'Ubangi et de la Lulunga.

TABLEAU II.

I. Matière grasse :	C. <i>Wehrtschii</i> (1).		C. <i>glauca</i> .		L. <i>dentata</i> .	
	Butyreuse.		Butyreuse.		1935.	1936.
	Jaune clair.	Jaune crème.	1935.	1939.		
Consistance ... ..	...	...	...	...	...	...
Téinte... ..	...	...	...	...	...	...
Poids spécifique à 15°5 ... ..	0,9584	0,9498	0,9548	0,9529	Limpides à 20°; des températures plus basses font apparaître des sphérules qui bientôt envahissent toute la masse.	
Indice de réfraction à 45° (n <sub>D</sub> )... ..	1,4682	1,4683	1,4677	1,4673	Jaune foncé allant jusqu'au brun.	
Déviaton polarimétrique (α <sub>D</sub> ) (2) ... ..	+47°14	+45°31	+51°85	+48°24		
Indice d'acidité ... ..	20,20	5,38	22,0	16,63		
Indice de saponification... ..	196,60	189,48	189,20	200,36		
Indice d'iode (Wys)... ..	89,95	95,52	100,08	70,38		
II. Acides gras mélangés :						
Température de fusion ... ..	44°5-48°	53°9-55°2	55°-57°1	45°-48°7	41°-44°1	
Température de solidification ... ..	40°-37°	54°-50°5	54°-51°	46°7-43°	43°2-40°8	
Indice de saponification... ..	204,46	195,8	202,5	200,83	208,11	
Poids moléculaire moyen correspondant ... ..	274,80	281,6	277,0	267,40	269,57	
Déviaton polarimétrique... ..	+47°	+47°18	+53°43	+55°02	+50°51	
Indice d'iode (Wys)... ..	91,02	97,57	101,25	93,45	87,16	

(1) Beurre préparé à partir de graines récoltées à Eala en 1932.

(2) Sauf indication contraire, les déviations polarimétriques ont été lues dans des solutions chloroformiques à 10 % dans le tube de 20 cm.

tie de l'alcool, puis resaponifiées, afin de détruire les éthers éthyliques éventuellement formés au cours des manipulations précédentes. Les acides gras libérés, lavés et séchés, sont dissous dans l'alcool à 80 % et déposés à la glacière à  $-8^{\circ}$  pendant 3 à 4 jours. Il s'opère ainsi une cristallisation. Les acides sont séparés des eaux mères et redissous une seconde fois dans l'alcool, pour être mis à cristalliser dans la glacière pendant le même temps. On essore, lave le résidu à l'alcool froid et laisse sécher. Selon les auteurs brésiliens, les deux fractions d'acides peuvent être réunies. Nous n'avons pas cru devoir les suivre sur ce point. Les circonstances voulaient que nous ayons à travailler parcimonieusement. Nous avons dès lors jugé prudent d'estérifier et de rectifier de petites portions à la fois. Il n'y avait donc aucun intérêt pour nous, même en cas d'identité, ce qui n'était d'ailleurs pas toujours le cas, de réunir les deux fractions. Nous désignons ces acides « acides solides de deuxième fraction » ou « acides II ».

La plus grande partie de l'alcool est éliminée des eaux mères, puis les résidus sont traités par une grande quantité d'eau chaude. Les acides liquides viennent surnager. On les sépare de l'eau, les extrait, les lave et les sèche. Ce sont les « acides liquides » ou « acides III ».

Les 3 fractions sont estérifiées séparément en les faisant bouillir 3 heures durant avec de l'alcool éthylique à  $97^{\circ}$  et 3 % d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. Les esters sont séparés, lavés, dissous dans l'éther sulfurique. Les acides non transformés sont éliminés par lavages successifs au moyen d'une solution de  $\text{NaHCO}_3$  à 10 %. Ils sont remis en liberté et soumis à une nouvelle estérification. Enfin, les esters sont séchés et rectifiés sous pression réduite.

En appliquant à chaque lot étudié la méthode de cristallisation fractionnée détaillée ci-dessus, nous avons obtenu :

TABLEAU III.

	<i>C. Weltevitschii.</i>			<i>C. glauca.</i>			<i>L. dentata.</i>	
	1935.	1939.	1936.	1935.	1939.	1936.	1935.	1936.
<i>Acides I :</i>								
Proportion. ....	31,6	51,75	62	39,40	51,75	62	69,3	69,3
Fusion. ....	57°-61°	64°-65°5	45°-46°5	65°-66°	64°-65°5	45°-46°	45°-46°5	45°-46°5
Déviatiou polarimétrique. ....	+48°3	+50°74	+58°7	+55°18	+50°74	+59°56	+58°7	+58°7
<i>Acides II :</i>								
Proportion. ....	31	8,50	5,8	7,27	8,50	20,9	20,9	5,8
Fusion. ....	44°-46°	40°-41°	45°-40°	49°-51°	40°-41°	44°-47°	45°-40°	45°-40°
Déviatiou polarimétrique. ....	+47°74	+50°86	+53°7	+50°	+50°86	+54°23	+53°7	+53°7
<i>Acides III :</i>								
Proportion. ....	37,76	36,82	30,8	45,58	36,82	15,6	15,6	30,8
Consistance. ....	Semi-liquide.	Liquide.	Semi-liquide.	Liquide.	Liquide.	Semi-liquide.	Semi-liquide.	Semi-liquide.
Déviatiou polarimétrique. ....	+43°70	+48°86	+27°4	+41°00	+48°86	+31°57	+31°57	+27°4

Nous condensons dans les tableaux subséquents les résultats de la rectification des esters éthyliques ainsi que les caractères des différentes fractions.

II. — RECTIFICATION FRACTIONNÉE DES ESTERS ÉTHYLIQUES.

a) *Caloncoba Welwitschii*.

TABLEAU IV a.

Esters des acides I. — Après 2 tours, sous 5 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$ (1)	Indice d'iode (WYS).
1 ... ..	-200°	0,6	26°75	46,13
2 ... ..	200°-205°	7,7	19°25	32,29
3 ... ..	205°-210°	6,01	24°15	39,96
4 ... ..	210°-213°	11,51	31°25	48,83
5 ... ..	213°-215°	19,00	35°25	56,93
6 ... ..	215°-219°	4,48	41°60	67,07
7 ... ..	219°-221°	29,09	45°75	73,86
8 ... ..	221°-225°	10,63	47°00	76,29
9 ... ..	+225°	1,69	40°25	75,16
« Tarry acids », pertes et résidus.		9,25		

Esters des acides II. — Après 2 tours, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode (WYS).
1 ... ..	-189°	2,9	30°00	50,40
2 ... ..	189°-191°	48,3	33°40	55,63
3 ... ..	191°-193°	7,17	36°50	60,64
4 ... ..	193°-195°	7,00	38°75	68,25
5 ... ..	195°-200°	7,06	39°75	70,89
6 ... ..	200°-210°	8,12	41°93	80,02
7 ... ..	210°-215°	6,00	40°75	80,42
8 ... ..	+215°	2,66	40°00	78,93
« Tarry acids », pertes et résidus.		10,80		

(1) Les déviations ont été lues à travers la matière telle quelle, dans le tube de 2 cm.

Esters des acides III. — Après 3 tours, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode (WYS).
1 ... ..	-190°	1,8	28°50	67,48
2 ... ..	190°-192°	15,3	32°40	74,73
3 ... ..	192°-193°	10,2	32°80	84,55
4 ... ..	193°-198°	8,2	36°25	97,36
5 ... ..	198°-200°	8,8	36°60	102,60
6 ... ..	200°-203°	5,3	37°50	91,85
7 ... ..	203°-206°	7,9	37°50	115,20
8 ... ..	206°-210°	9,0	37°50	117,30
9 ... ..	210°-214°	2,8	36°50	118,00
10 ... ..	214°-216°	3,8	37°50	123,90
11 ... ..	+216°	3,6	30°50	121,90
« Tarry acids », pertes et résidus.		23,3		

b) *Caloncoba glauca*.

TABLEAU V a.

Esters des acides I. — Après 2 tours, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Échantillon 1935.			Échantillon 1939.		
		Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode.
1 ... ..	-210°	1,47	—	47,93	2,00	32°50	64,97
2 ... ..	210°-213°	7,86	30°00	54,09	1,27	34°65	59,65
3 ... ..	213°-215°	59,70	42°50	73,69	69,46	45°50	73,55
4 <sup>1</sup> ... ..	215°-217°				13,64	47°50	76,37
4 <sup>2</sup> ... ..	217°-220°	4,43	42°90	78,93	2,46	40°40	78,56
5 ... ..	220°-225°	3,70	42°00	79,41	—	—	—
6 ... ..	+225°	3,00	36°65	74,15	—	—	—
« Tarry acids », pertes et résidus ... ..		19,84			12,17		

Esters des acides II. — Après 2 tours, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode.
1 ... ..	-194°	1,32	—	47,65
2 ... ..	194°-196°	16,95	25°09	42,27
3 ... ..	196°-200°	8,00	30°25	56,19
4 ... ..	200°-203°	3,10	31°50	50,60
5 ... ..	203°-209°	10,00	35°65	57,62
6 ... ..	209°-212°	33,53	44°00	70,50
7 ... ..	212°-216°	0,73	—	70,69
8 ... ..	+216°	13,00	44°00	73,18
« Tarry acids », pertes et résidus.		13,37		

Esters des acides III. — Après 2 tours, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Echantillon 1935.			Echantillon 1939.		
		Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode.
1 ... ..	-195°	3,25	23°00	74,37	3,35	27°00	79,38
2 ... ..	195° -197°5	29,20	29°00	82,31	25,00	34°00	95,30
3 ... ..	197°5-200°	8,3	32°25	106,90	3,90	38°00	119,60
4 ... ..	200° -205°	3,2	31°00	95,04	3,54	36°50	108,20
5 <sup>1</sup> ... ..	205° -207°				8,30	37°25	115,20
5 <sup>2</sup> ... ..	207° -209°	1,45	—	100,10	14,41	39°00	125,90
6 ... ..	209° -211°	22,80	33°00	113,80	—	—	—
6 <sup>a</sup> ... ..	209° -212°	—	—	—	2,26	38°50	127,50
7 <sup>1</sup> ... ..	212° -215°				4,70	39°50	129,60
7 <sup>2</sup> ... ..	+215°	8,20	27°00	120,50	8,53	36°00	129,90
« Tarry acids », pertes et résidus ... ..		23,60			25,92		

c) *Lindackeria dentata*.

TABLEAU VI a.

Esters des acides I. — Après 2 tours, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode (WYS).
1 ... ..	-187°	3,0	42°75	70,08
2 ... ..	187°-187°5	31,2	46°6	73,70
3 ... ..	187°5-189°	22,8	47°5	75,44
4 ... ..	189°-191°	3,6	47°6	80,63
5 ... ..	191°-194°	5,8	47°8	79,77
6 ... ..	194°-197°	4,0	47°6	79,39
7 ... ..	197°-200°	1,45	46°75	80,32
8 ... ..	200°-202°	10,8	46°25	79,22
9 ... ..	202°-204°	2,6	45°0	77,18
10 ... ..	204°-205°	1,8	45°0	75,68
11 ... ..	205°-207°	2,4	44°25	75,84
12 ... ..	+207°	0,8	43°70	74,27
« Tarry acids », pertes et résidus.		9,75		

Esters des acides II. — Après 2 tours, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode (WYS).
1 ... ..	181°-184°	3,7	40°40	72,30
2 ... ..	184°-186°	50,6	45°50	76,70
3 ... ..	186°-188°	15,75	46°75	81,91
4 ... ..	188°-194°	6,9	45°15	81,68
5 ... ..	194°-197°	3,95	43°75	90,17
« Tarry acids », pertes et résidus.		19,10		

Esters des acides III. — Après 1 tour, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode (WYS).
1 ... ..	-180°	1,85	—	64,65
2 ... ..	180°-184°	4,0	30°0	68,58
3 ... ..	184°-186°	5,7	30°50	71,88
4 ... ..	186°-188°	18,4	31°65	73,91
5 ... ..	188°-190°	16,65	31°75	77,52
6 ... ..	190°-192°	10,55	31°0	79,77
7 ... ..	192°-195°	9,15	29°25	82,26
8 ... ..	195°-197°	9,80	26°30	85,57
« Tarry acids », pertes et résidus.		24,0		

III. — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

1. Essai d'analyse quantitative.

Connaissant les températures d'ébullition des esters éthyliques des acides de chaulmoogra, leur indice d'iode et leur déviation polarimétrique, on peut calculer les teneurs approximatives de chacune des fractions obtenues en ces composés.

a) En présence d'un ester actif et d'un ou plusieurs esters inactifs.

On admet que les fractions à point d'ébullition supérieur à 200° sous 1 mm contiennent principalement du chaulmoograte et de l'oléate, puisque le chaulmoograte distille à 220° sous 10 mm, l'oléate à 209° sous 10 mm, l'hydnocarpate à 200° sous 10 mm, le palmitate à 184°5-185°5 sous 10 mm.

Connaissant les  $\alpha_D$  respectifs : +55°4 pour le chaulmoograte et +61°9 pour l'hydnocarpate, on calcule aisément la teneur de la fraction en composé actif.

Soit un produit passant à 219°, montrant un  $\alpha_D$  de +47° et un indice d'iode de 76,3.

On trouvera

$$\frac{47,00}{55,4} \times 100 = 84,84 \text{ \% de chaulmoograte.}$$

Pour un produit passant à des températures inférieures à 200° et montrant un  $\alpha$  de +26°75 :

$$\frac{26,75}{61,9} \times 100 = 43,33 \text{ \% d'hydnocarpate.}$$

Les indices d'iode permettent de déterminer la nature des constituants non actifs.

L'indice d'iode de l'ester chaulmoogrique étant de 82,5, celui de l'ester oléique de 81,5, 82 étant l'indice moyen

des deux esters en présence, on aura pour la première fraction susnommée :

$$\frac{76,3}{82} \times 100 = 94 \text{ \% d'esters non saturés.}$$

L' $\alpha_D$  ayant permis de conclure à une teneur de 84,84 % d'esters actifs, il y aura donc, en outre, 9,16 % d'ester oléique et 6 % d'esters saturés.

Pour l'hydnocarpate le raisonnement est identique, sachant que l'indice d'iode est de 90,5.

b) En présence d'esters de deux acides actifs et d'un ou plusieurs acides inactifs.

Soit une fraction :

Ebullition : 193°-196° sous 1 mm.;

$\alpha_D$  : +36°25;

Indice d'iode : 97,36,

représentant 8,2 % du poids de la matière mise en œuvre.

D'après les températures d'ébullition et l'indice d'iode, elle semble être composée des esters des acides :

Hydnocarpique	... ..	à $\alpha_D$ 61°9 et indice d'iode 90,5;
Gorlique	... ..	à $\alpha_D$ 55°6 et indice d'iode 167 ;
Oléique	... ..	à $\alpha_D$ 0 et indice d'iode 81,5.

On calcule d'après l' $\alpha_D$  que la fraction dose 61,7 % d'esters actifs, soit donc 38,3 % d'oléate.

L'indice d'iode moyen, trouvé expérimentalement, est de 97,36.

De ces 97,36 d'iode,  $81,5 \times 0,383 = 31,22$  reviennent à l'oléate et 66,14 au mélange des esters actifs. Les 61,7 % d'esters actifs participent donc à l'indice d'iode total pour 66,14; 100 % d'esters actifs auraient un indice de 107,21.

Si nous représentons par  $x$  la teneur en gorlate et  $y$  la teneur en hydnocarpate,

$$x + y = 100 \text{ et } \frac{167 x}{100} + \frac{90,5 y}{100} = 107,21.$$

soit donc

$$107.21 - 0.905 (100 - x) = 1.67 x;$$

d'où

$$x = \frac{16.71}{0.765} = 21.84.$$

Il y aurait **21,84 %** d'ester gorlique et **78,16 %** d'ester hydnocarpique.

La fraction contiendrait donc

38,3 % d'oléate, soit 3,14 gr;  
 13,48 % de gorlate, soit 1,11 gr;  
 48,22 % d'hydnocarpate, soit 3,95 gr.

Pour les fractions où l'on peut admettre la présence simultanée de chaulmoograte et de gorlate, les calculs sont identiques, sachant que pour le chaulmoograte l' $\alpha_D$  est de **55°4** et l'indice d'iode de **62,5**. Toutefois, comme l'indice d'iode de l'ester oléique est de **81,5**, on peut poser que  $y$  représente le pourcentage en esters chaulmoogrique et oléique. On aura donc

$$\frac{167 x}{100} + \frac{82 y}{100} = \text{indice d'iode de la fraction.}$$

## 2. Compositions probables.

a) *Caloncoba Welwitschii*.

$\alpha$ ) Acides I.

L'allure de la courbe de distillation fait apparaître deux maxima très nets : l'un entre **210°-215°**, l'autre entre **219°-225°**; les premières fractions sont optiquement moins actives que les dernières.

Les températures d'ébullition et les  $\alpha_D$  semblent indiquer que les acides ont fourni principalement des esters chaulmoogriques et des composés saturés non actifs. Les esters chaulmoogrique et hydnocarpique passent, en effet, respectivement à **222°** et **200°** sous 10 mm (Cole et Cardoso) et montrent des  $\alpha_D$  de **+55°4** et de **+61°9**.

On peut dès lors admettre que les fractions supérieures à 200° contiennent du chaulmoograte, puisque le mélange distille habituellement à une température inférieure à celle du plus volatil des constituants, aucune fraction ne contenant de l'ester pur.

Mais il est aussi vraisemblable qu'à côté de composés saturés, chaque fraction contient de l'ester oléique, puisque celui-ci bout à 209° sous 10 mm. La présence d'ester gorlique (cb. 232°, indice d'iode 167) est exclue.

En résumé, on obtient comme composition présumée des esters fournis par les acides I :

TABLEAU IV *b*,  $\alpha$  (1).

FRACTION.	Hydro- carbate %.	Chaulmo- grate %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.
1 ... .. .	0,26(?)	?	0,05	0,29
2 ... .. .	—	2,68	0,35	4,67
3 ... .. .	—	2,62	0,30	3,09
4 ... .. .	—	6,52	0,33	4,66
5 ... .. .	—	12,26	1,04	5,70
6 ... .. .	—	3,36	0,30	0,82
7 ... .. .	—	24,02	2,16	2,99
8 ... .. .	—	9,02	0,87	0,74
9 ... .. .	—	1,23	0,32	0,14

### β) Acides II.

A l'encontre des acides I, nous voyons ici un maximum extrêmement net entre 189°-193°, comprenant plus de 65 % du produit mis en œuvre.

(1) Ces tableaux correspondent à ceux où sont donnés les résultats de la distillation et les caractères de chacune des fractions. Notons toutefois que dans le cas présent nous les avons subdivisés en trois,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , selon qu'ils se rapportent aux acides I, II, III. Ainsi le tableau IV, *b*,  $\alpha$  donne la composition chimique probable des fractions dont les caractères sont repris dans la première partie du tableau IV *a* de la page 21.

Tenant compte de la température d'ébullition, on peut admettre que les fractions inférieures à 195° comportent principalement de l'ester hydnocarpique souillé d'un peu d'ester oléique et d'esters d'acides saturés.

On obtient ainsi, comme composition probable des esters des acides II :

TABLEAU IV b β.

FRACTION.	Hydno- carpate %.	Chaulmo- grate %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.
1 ... ..	1,33	—	0,27	1,2
2 ... ..	26,06	—	5,19	17,05
3 ... ..	4,23	—	0,82	2,12
4 ... ..	4,38	—	1,18	1,44
5 ... ..	—	5,07	1,03	0,96
6 ... ..	—	6,15	1,78	0,19
7 ... ..	—	4,41	1,47	0,12
8 ... ..	—	1,92	0,64	0,10

γ) Acides III.

Comme on pouvait le prévoir, les acides III ont fourni une forte proportion de produits résineux ou de décomposition.

TABLEAU IV b γ.

FRACTION.	Hydno- carpate %.	Chaulmo- grate %.	Oléate %.	Gorlate %.	Esters d'acides saturés %.
1 ... ..	0,83	—	0,58	—	0,39
2 ... ..	8,01	—	5,29	—	2,00
3 ... ..	5,41	—	4,62	—	0,17
4 ... ..	3,95	—	3,14	1,11	—
5 ... ..	—	3,67	3,00	2,13	—
6 ... ..	—	2,96	1,72	0,62	—
7 ... ..	—	2,25	2,56	3,09	—
8 ... ..	—	2,34	2,92	3,74	—
9 ... ..	—	0,65	0,96	1,19	—
10 ... ..	—	0,70	1,23	1,87	—
11 ... ..	—	0,28	1,62	1,70	—

Un maximum important se localise entre 190°-193°; un autre, moins important, entre 206°-210°.

On peut admettre que la première fraction contiendra une certaine dose d'ester hydnocarpique; l'autre ainsi que les fractions passent près de 200° et même la fraction 4, l'ester de l'acide gorlique. (Voir tableau IV b<sub>γ</sub>, p. 29.)

b) *Caloncoba glauca*.

α) Acides I.

Les courbes de distillation font apparaître des maxima très nets entre 213° et 215°, sous 1 mm; ils comportent plus de 60 % de la matière mise en œuvre. Les températures d'ébullition permettent de conclure que les acides I ne contiennent pas d'acide hydnocarpique ni d'acides inférieurs.

Nous basant sur les déviations et les indices d'iode, nous proposons les compositions suivantes pour les esters des acides I :

TABLEAU V b α.

FRACTION.	Echantillon 1935.			Echantillon 1939.		
	Chaulmo- grate %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.	Chaulmo- grate %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.
1 ... ..	?	?	0,61	1,17	0,42	0,41
2 ... ..	4,26	0,93	2,67	0,79	0,13	0,35
3 ... ..	15,70	7,95	6,05	56,13	5,27	7,06
4 <sup>1</sup> ... ..	3,43	0,83	0,17	11,64	1,09	0,93
4 <sup>2</sup> ... ..				1,89	0,47	0,10
5 ... ..	2,81	0,77	0,12	—	—	—
6 ... ..	1,99	0,72	0,29	—	—	—

β) Acides II.

La rectification des esters montre deux maxima situés, le premier entre 194°-196°, le second entre 209°-213°. La proportion d'ester hydnocarpique est faible.

La composition présumée est la suivante :

TABLEAU V b  $\beta$ .

FRACTION.	Chaulmoograte %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.	Hydnocarpate %.
1 ... ..	—	0,13(?)	0,69(?)	0,50(?)
2 ... ..	—	1,41	8,67	6,87
3 ... ..	4,37	1,11	2,52	—
4 ... ..	1,76	0,15	1,09	—
5 ... ..	6,44	0,59	2,97	—
6 ... ..	26,63	2,21	4,69	—
7 ... ..	0,50(?)	0,10(?)	0,10	—
8 ... ..	10,33	1,27	1,40	—

$\gamma$ ) Acides III.

Les courbes de distillation font apparaître deux maxima situés, l'un à 195°-197°5, l'autre aux environs de 209°.

Il est clair que le premier révèle l'existence d'ester hydnocarpique, alors que l'autre est formé en grande partie d'ester gorlique.

Les compositions probables des esters des acides III sont les suivantes (voir tableau V b  $\gamma$ , p. 32) :

c) *Lindackeria dentata*.

L'allure des courbes de distillation montre clairement que les esters en présence sont différents de ceux rencontrés dans les fractions des deux espèces de *Caloncoba* que nous venons d'étudier. Dans le cas présent l'acide hydnocarpique semble être le constituant principal.

Mais à côté de celui-ci il peut exister également des esters actifs inférieurs. Ainsi, l'ester aléprique (C<sub>14</sub>), qui bout à 174° sous 10 mm (Cole et Cardoso), se trouve vraisemblablement dans la fraction 1 des acides I; la température d'ébullition, l'indice d'iode et l' $\alpha_D$  plaident en faveur de cette présence.

TABLEAU V b γ.

FRACTION.	Echantillon 1935.					Echantillon 1939.				
	Hydrocarbone %.	Chaulmoorrate %.	Oléate %.	Gorlate %.	Esters d'acides saturés %.	Hydrocarbone %.	Chaulmoorrate %.	Oléate %.	Gorlate %.	Esters d'acides saturés %.
1 ... ..	1,21	—	1,44	—	0,60	1,46	—	1,48	—	0,41
2 ... ..	13,68	—	12,88	—	2,64	11,67	—	10,54	2,79	?
3 ... ..	—	2,57	3,33	2,40	—	—	0,95	1,23	1,72	—
4 ... ..	—	1,36	1,37	0,48	—	—	1,24	1,21	1,00	—
5 <sup>1</sup> ... ..	—	—	—	—	—	—	2,33	2,73	3,24	—
5 ... ..	—	0,55(?)	0,50(?)	0,31	—	—	—	—	—	—
5 <sup>2</sup> ... ..	—	—	—	—	—	—	3,83	4,31	6,37	—
6 ... ..	—	5,03	9,24	8,53	—	—	—	—	—	—
6 <sup>a</sup> ... ..	—	—	—	—	—	—	0,31	0,69	1,26	—
7 <sup>1</sup> ... ..	—	—	—	—	—	—	0,71	1,36	2,63	—
7 ... ..	—	0,29	4,20	3,72	—	—	—	—	—	—
7 <sup>2</sup> ... ..	—	—	—	—	—	—	0,72	3,00	4,81	—

En effet, si nous nous trouvions uniquement devant de l'ester hydnocarpique pur,

$\alpha_D$  de  $+42^{\circ}75$  correspondrait à **69,06** % de composés actifs;

ces **69,06** % participeraient pour **62,5** dans l'indice d'iode; or, ce dernier est de **70,08**;

il est peu vraisemblable que les **7,58** d'iode restants aient été absorbés en entier, dans notre essai, par l'ester oléique présent, puisque ce dernier passe à **209°** sous **10 mm** et que nous étudions les fractions inférieures à **187°** sous **1 mm**.

Il nous paraît donc fort probable que de faibles quantités d'acides actifs inférieurs se trouvent dans les fractions à bas point d'ébullition.

D'autre part, il est évident, puisque dans les acides I la courbe de distillation s'étend de  $-187^{\circ}$  à  $+207^{\circ}$  sous **1 mm**, l'hydnocarpate passant à **200°** et le chaulmoograte à **222°** sous **10 mm**., que certaines fractions contiendront à la fois les deux esters. En admettant, comme nous avons été tenu de le faire, que les fractions inférieures à **197°** sont faites d'ester hydnocarpique et les autres d'ester chaulmoogrique, les teneurs calculées sont loin d'être absolues. Ces erreurs n'entacheront cependant pas fortement le résultat final, l'excédent de l'un compensant le déficit de l'autre.

#### a) Acides I.

Deux maxima très nets sont situés, l'un entre **187°-189°**, comportant **54** % de la masse mise en œuvre, l'autre entre **200°-202°**, représentant **10,8** %. Il est probable que le premier contiendra la grande partie de l'ester hydnocarpique, le second sera riche en ester chaulmoogrique.

Avec les réserves émises au début de ce paragraphe, voici les compositions probables de chacune des fractions :

TABLEAU VI b  $\alpha$  (1).

FRACTION.	Hydro- carpate %.	Chaulmo- grate %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.
1 ... ..	2,07(?)	—	0,28(?)	0,93
2 ... ..	23,49	—	2,07(?)	5,64
3 ... ..	17,50	—	2,12	3,20
4 ... ..	2,77	—	0,49	0,34
5 ... ..	4,48	—	0,70	0,62
6 ... ..	3,08	—	0,48	0,44
7 ... ..	—	1,22	0,19	0,04
8 ... ..	—	9,02	1,41	0,37
9 ... ..	—	2,11	0,34	0,15
10 ... ..	—	1,46	0,20	0,14
11 ... ..	—	1,92	0,30	0,18
12 ... ..	—	0,63	0,10	0,07

### β) Acides II.

Un maximum important est localisé entre 184°-188° ; il est vraisemblable qu'il est fait, en majeure partie, d'ester hydrocarpique.

Compositions probables :

TABLEAU VI b β.

FRACTION.	Hydro- carpate %.	Chaulmo- grate %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.
1 ... ..	2,42	—	0,59	0,69
2 ... ..	37,20	—	6,24	7,16
3 ... ..	11,60	—	2,62	1,53
4 ... ..	5,03	—	1,33	0,54
5 ... ..	2,79	?	0,79	0,37

### γ) Acides III.

Un maximum notable est situé entre 186°-190° ; le faible pouvoir rotatoire et l'indice d'iode élevé font prévoir la

(1) Voir le tableau VI a correspondant, p. 34.

présence d'ester oléique; par contre, la présence d'ester gorlique devient peu vraisemblable.

TABLEAU VI b γ.

FRACTION.	Hydnocarpate %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.
2 ... ..	1,94	1,21	0,85
3 ... ..	2,81	1,91	0,98
4 ... ..	9,36	6,21	2,73
5 ... ..	8,54	5,88	2,23
6 ... ..	5,28	4,46	0,81
7 ... ..	4,32	4,44	0,39
8 ... ..	4,16	5,67	—

3. Identification des acides.

a) *Caloncoba Welwitschii*.

α) Acides saturés.

Les fractions 2 et 3 du tableau IV (ac. I) et la fraction 2 (tableau IV, ac. II), riches en esters d'acides saturés, sont mises une nuit à 0°. Les cristaux sont éliminés le lendemain, dissous dans l'alcool fort et déposés ensuite à -8°. Essorés, lavés à l'alcool froid, les résidus cristallins ont montré les températures de fusion suivantes :

Fraction 2 (ac. I) : 23°8-24°3  
 Fraction 3 (ac. I) : 24°  
 Fraction 2 (ac. II) : 24°-24°8  
 24°5-25°

Le palmitate d'éthyle fond à 24°2.

Un échantillon est saponifié et les acides mis en liberté. Après cristallisation dans l'alcool fort, ils ont montré :

Température de fusion ... ..	62°-63°
Indice de saponification ... ..	218
Poids moléculaire moyen ... ..	259
Indice d'iode (WYS) ... ..	sensiblement nul
α <sub>D</sub> <sup>25</sup> (solution chloroformique) ... ..	sensiblement nul

Nous avons donc bien affaire à de l'acide palmitique.

## β) Acide chaulmoogrique.

Les fractions 7 et 8 (tableau IV, ac. I), ainsi que les fractions 5, 6, 7 (tableau IV, ac. II), sont saponifiées; les acides mis en liberté sont cristallisés plusieurs fois dans l'alcool fort. Ils ont montré les caractères suivants :

FRACTION.	7.	8.	5, 6, 7.	Acide chaulmoogrique.
Fusion ... ..	68°2-68°7	68° -68°8	67°9-68°4	68°5
Indice de saponificat.	205,2	199,9	202,4	200,2
Poids moléc. moyen.	276,1	280,7	277,2	280,2
Indice d'iode... ..	88,5	90,8	89,98	90,5
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %)... ..	+60°87	+60°5	+60°	+60°3

Les caractères obtenus sont suffisamment rapprochés pour permettre de conclure à la présence d'*acide chaulmoogrique*.

## γ) Acide hydnocarpique.

Dans les recherches en vue d'isoler cet acide, il faut tenir compte du fait que souvent l'acide palmitique est associé à l'acide hydnocarpique dans les fractions examinées, les températures d'ébullition des esters des deux acides étant fort rapprochées. Il sera donc particulièrement difficile d'obtenir de l'acide hydnocarpique pur.

Les échantillons d'esters de l'importante fraction 2 (tableau IV, ac. II) sont mis à cristalliser à 0°. Après élimination du dépôt, le pouvoir rotatoire du filtrat a passé de +33°4 à +37° et même +41°.

Les esters, débarrassés des composés saturés, sont saponifiés et les acides cristallisés plusieurs fois dans l'alcool fort. Ils ont montré les caractères suivants :

Température de fusion ... ..	51°-53°
Indice de saponification ... ..	223,7
Poids moléculaire moyen ... ..	250,8
Indice d'iode (WYS) ... ..	68,58
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+47°95

On voit clairement, d'après ces chiffres, qu'il ne peut s'agir d'acide hydnocarpique pur. Le tableau IV *b*  $\beta$  montre que la fraction étudiée contient plus de 35 % d'acide palmitique. En mettant les esters à 0°, une masse cristalline s'est déposée et a été éliminée; on en a isolé de l'ester palmitique. Mais il est fort probable qu'une partie importante de l'ester palmitique est restée en solution. On peut admettre qu'en cristallisant les acides correspondants, la quasi-totalité de l'acide oléique restera dissoute, alors que l'acide palmitique déposera en même temps que l'acide actif. Séparer les constituants tant par distillation que par cristallisation fractionnée est fort difficile; nous devons y renoncer.

Il reste donc à déterminer la nature du composé actif.

Partant de la déviation de +47°95, on calcule pour :

Acide chaulmoogrique :  $\frac{47,95}{0,603} = 79,5$  % d'acide actif, pour 20,5 % d'acide palmitique; le poids moléculaire de ce mélange sera  $280,2 \times 0,795 + 256,2 \times 0,205 = 275,28$ :

Acide hydnocarpique :  $\frac{47,95}{0,692} = 69,2$  % d'acide actif, pour 30,8 % d'acide palmitique; le poids moléculaire sera  $252,2 \times 69,2 + 256,2 \times 30,8 = 253,44$ .

Le poids moléculaire trouvé expérimentalement étant de 250,8, la présence d'acide hydnocarpique paraît beaucoup plus vraisemblable.

De plus, étant donné l'indice d'iode de cet acide : 100,5, nous devrions trouver 69,55; expérimentalement nous obtenons 68,6.

Nous sommes donc bien en présence d'*acide hydnocarpique*.

Un échantillon de la fraction 3 (tableau IV, ac. III), riche en esters hydnocarpique et oléique, est saponifié et les acides mis en liberté sont cristallisés dans l'alcool fort.

Ils ont montré les caractères suivants :

Température de fusion ... ..	46°-47°5
Indice de saponification ... ..	212
Poids moléculaire moyen ... ..	264.6
Indice d'iode (WYS) ... ..	61.25
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+39°

Nous nous trouvons vraisemblablement en présence d'un mélange de près de 57 % d'acide hydnocarpique avec de l'acide palmitique et des traces d'acide oléique.

δ) Acide gorlique.

L'identification de l'acide gorlique est laborieuse. Le seul moyen efficace pour l'isoler consiste à soumettre les fractions d'esters qui en contiennent à une rectification très poussée qui permettra d'obtenir le produit pur passant à 232° (10 mm). Nous avons dû y renoncer à cause du manque de matière première et, circonstance aggravante, par le fait qu'à chaque distillation une partie importante se décompose.

ε) Acide oléique.

L'acide oléique est recherché dans les eaux mères de cristallisation.

Les eaux mères alcooliques, provenant de la cristallisation de l'ester palmitique et contenant de l'oléate, sont saponifiées et débarrassées de la plus grande partie des acides solides par cristallisation dans l'alcool à 95°. Les résidus sont soumis à la séparation sous forme de sels de Pb.

De même les eaux mères de la cristallisation des acides chaulmoogrique et hydnocarpique, contenant de l'acide oléique, sont également traitées par l'acétate de plomb.

Les acides liquides ont montré les caractères suivants :

Indice de saponification ... ..	202
Poids moléculaire moyen ... ..	277,7 (acide oléique 282)
Indice d'iode (WYS) ... ..	86,8 (acide oléique 90)
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	sensiblement nul

Nous nous trouvons donc en présence d'*acide oléique* impur.

b) *Caloncoba glauca*.

$\alpha$ ) Acides saturés.

Par cristallisation dans l'alcool des acides mélangés obtenus par saponification des esters de la fraction 2 (tableau V, échantillon 1935), il a été possible d'obtenir un acide présentant les caractères suivants :

Température de fusion ... ..	60°-61°
Indice de saponification ... ..	218,35
Poids moléculaire correspondant ... ..	257
Indice d'iode (WYS) ... ..	10,26
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+6°32

Il s'agit, selon toute vraisemblance, d'*acide palmitique* souillé d'un peu d'*acide actif*.

$\beta$ ) Acide chaulmoogrique.

Plusieurs fractions, de température d'ébullition supérieure à 215° [tableaux V, ac. I, 4 (4<sup>1</sup>, 4<sup>2</sup>), 5, 6 et ac. II, 8], sont réunies et saponifiées.

Par cristallisation dans l'alcool fort, nous sommes parvenu à isoler un acide montrant les caractères suivants :

	Ac. chaulmoogr.	
Température de fusion ... ..	68°-68°5	68°5
Indice de saponification ... ..	198	200,2
Poids moléculaire correspondant.	283,3	280,2
Indice d'iode (WYS) ... ..	88,43	90,6
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+61°	+60°3

γ) Acide hydnocarpique.

De la même fraction, dont nous avons isolé l'acide palmitique, nous avons pu obtenir un produit cristallin montrant :

Température de fusion ... ..	50°-52°
Indice de saponification ... ..	217,3
Poids moléculaire correspondant ... ..	260
Indice d'iode (Wys) ... ..	57,85
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> , 10 %) ... ..	+36°45

Il est évident que le produit examiné n'est pas de l'acide hydnocarpique pur.

Comme la fraction contient à la fois de l'acide palmitique (10 %), les acides oléique et hydnocarpique ( pour près de 90 %), on peut admettre que les cristaux isolés sont souillés des deux acides non actifs.

On aurait ainsi  $\frac{36,45}{0,693} = 52,6$  % d'acide actif, participant à l'indice d'iode pour  $52,6 \times 1,005 = 52,86$ .

Expérimentalement on trouve 57,85; la différence est due, selon toute probabilité, à de l'acide oléique, ce qui explique également le poids moléculaire légèrement supérieur.

Si l'on admet la présence d'acide chaulmoogrique, on aurait 60,5 % d'acide actif et un indice d'iode calculé de 54,75; mais, dans ces conditions, le poids moléculaire trouvé serait beaucoup trop élevé.

δ) Acide gorlique.

Nous avons rappelé plus haut les difficultés qu'entraîne la préparation d'acide gorlique pur.

Nous devons donc nous contenter de déceler sa présence par ses caractères physiques et chimiques : l' $\alpha_D$ , et surtout l'indice d'iode élevé.

ε) Acide oléique.

Les eaux mères de cristallisation des acides chaulmoogrique et hydnocarpique sont, après élimination la plus

poussée possible des acides concrets, soumises à la séparation sous forme de sels de plomb.

Les acides liquides obtenus ont montré les caractères suivants :

	I	II
Indice de saponification ... ..	204,4	197,4
Poids moléculaire correspondant .	275,5	284,2
Indice d'iode (WYS) ... ..	97,1	87,83
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+19°61	+17°88

Selon l'origine des eaux mères, l'acide oléique obtenu est encore souillé de traces d'acide hydnocarpique (I); de là l'écart de poids moléculaire, d'indice d'iode et de déviation polarimétrique observé.

En présence d'acide chaulmoogrique, les différences sont moins nettes: seul l' $\alpha_D$  indique la présence d'un composé actif (II).

c) *Lindackeria dentata*.

$\alpha$ ) Acide chaulmoogrique.

Les fractions 9, 10, 11, 12 (tableau VI b  $\alpha$ ), faites d'esters éthyliques passant entre 197°-207°, sont saponifiées; les acides mis en liberté, cristallisés dans l'alcool fort.

Ils répondaient aux caractères suivants :

Température de fusion... ..	67°-67°5
Indice de saponification ... ..	196,5
Poids moléculaire correspondant ... ..	285,4
Indice d'iode (WYS) ... ..	87,5
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+59°8

Ces caractères sont suffisamment rapprochés de ceux de l'acide chaulmoogrique pour conclure à l'identité.

$\beta$ ) Acide hydnocarpique.

Les fractions 4, 5, 6 (tableau VI b  $\alpha$ ) et 4 (tableau VI b  $\beta$ ), passant vers 190°, sont traitées en vue de mettre les acides en liberté.

Après cristallisation des acides bruts dans l'alcool fort,

on a obtenu des cristaux montrant les caractères ci-après :

Température de fusion... ..	58°-60°
Indice de saponification ... ..	206
Poids moléculaire correspondant ... ..	270
Indice d'iode (WYS) ... ..	86,50
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+60°26

Bien que se rapprochant de celles de l'acide hydnocarpique, les constantes énoncées ne permettent pas de conclure à la présence du composé actif en C<sub>16</sub> pur.

Il est vraisemblable qu'une certaine quantité d'acide palmitique souille le produit.

Point de fusion et poids moléculaire des deux acides en C<sub>16</sub> sont très voisins : seuls l' $\alpha_D$  et l'indice d'iode sont nuls chez l'un et, respectivement, + 69°3 et 100,7 chez l'autre.

En calculant le pourcentage en acide hydnocarpique correspondant à l' $\alpha_D$  trouvé expérimentalement, on note 86,95 % d'acide actif; partant de l'indice d'iode, on trouve 85,9. La concordance est remarquable.

Comme le poids moléculaire dénote des composés voisins de C<sub>16</sub>, nous croyons pouvoir admettre que le second composant non actif est bien l'acide saturé en C<sub>16</sub>.

En résumé, il semble bien que les acides *palmitique* et *hydnocarpique* sont présents dans les fractions examinées.

### γ) Acide oléique.

Les fractions ac. III, 6, 7, 8, contenant, à côté de l'acide hydnocarpique, des quantités importantes d'acide oléique, sont saponifiées, puis débarrassées de la plus grande partie de leur acide actif, par cristallisation dans l'alcool froid.

Les eaux mères sont soumises à la séparation par les sels de Pb.

Les acides liquides ont montré un  $\alpha_D^{25}$  (CHCl<sub>3</sub> 10 %) de + 17°54.

Bien que soumis à l'action de l'acétate de plomb, la séparation est loin d'être parfaite. Néanmoins, nous

croÿons pouvoir conclure que la majeure partie des constituants liquides sont faits d'*acide oléique*.

#### IV. — CONCLUSIONS.

L'étude chimique des beurres de *C. Welwitschii*, *C. glauca* et *L. dentata* a permis d'isoler et de déterminer la proportion approximative de plusieurs composés actifs et non actifs.

Il est évident que les données numériques résumées dans le tableau VII ci-après n'ont nullement une valeur absolue.

Trop de causes d'erreurs peuvent influencer ces chiffres; nous attirons spécialement l'attention sur les trois points suivants :

a) Pour évaluer la teneur de chaque fraction en composés actifs, nous nous sommes basé sur sa déviation polarimétrique et sur son indice d'iode. Or, chacune de ces déterminations est sujette à erreur expérimentale.

b) On sait que ce n'est qu'après de multiples rectifications qu'il est généralement possible d'aboutir à une séparation plus ou moins complète des composants d'une distillation. Il est donc fort probable que des fractions peuvent contenir à la fois plusieurs esters actifs, malgré que la température d'ébullition semble exclure la présence de l'un d'eux; on a cependant été forcé de tenir compte, avant toute chose, de la température d'ébullition pour estimer la présence des composés.

c) L'âge de la matière première peut justifier la teneur importante en goudrons et « tarry acids ». Or, ceux-ci se sont formés principalement au détriment des acides actifs, peu stables. En outre, il est fort possible que, lors de la rectification, un peu d'ester éthylique de ces composés ait été entraîné, ce qui faussera les résultats, puisque les esters des acides goudronneux ont un  $\alpha_D$  pratiquement nul et un indice d'iode faible.

Les chiffres subséquents ne sont donc à considérer que comme indicatifs.

Ces réserves étant faites, nous résumons les compositions auxquelles a conduit la rectification des esters éthyliques de chaque échantillon de beurre examiné :

TABLEAU VII.

	<i>C. Welwitschii</i> , %	<i>C. glauca</i> .		<i>L. dentata</i> , %.
		Kisantu, %	Beni, %	
Acide hydnocarpique.	18,15	7,42	5,50	50,75
Acide chaulmoogrique	30,71	31,20	45,10	11,00
Acide gorlique ... ..	5,15	7,35	8,80	?
Acide palmitique.. ...	16,29	7,15	6,70	11,30
Acide oléique.. ... ..	15,25	20,75	14,25	13,10
« Tarry acids », pertes et résidus ... ..	14,45	20,10	17,00	13,35

1. On remarquera tout d'abord une *différence importante dans la composition, tant qualitative que quantitative, des matières grasses des Oncobées africaines étudiées.*

a) Alors que les beurres de *Caloncoba* sont surtout riches en acide chaulmoogrique, celui de *Lindackeria* semble être une matière première de choix pour la préparation d'acide hydnocarpique.

b) Les *Caloncoba* fournissent des quantités plus ou moins importantes d'acide gorlique, mais ne semblent pas contenir d'acides gras inférieurs à  $C_{16}$ . Le beurre de *L. dentata* ne paraît pas renfermer d'acide gorlique, mais bien des quantités relativement importantes d'acides inférieurs, que malheureusement nous n'avons pu doser.

2. La comparaison des *Caloncoba* entre eux montre quelques différences intéressantes à noter :

a) Le *C. Welwitschii* semble plus riche en acides hydnocarpique et palmitique que le *C. glauca*.

b) Les deux échantillons de *C. glauca* eux-mêmes donnent des résultats fort différents : la teneur en esters actifs est de 46 % dans l'échantillon récolté à Kisantu en 1935 et de 59,4 % dans celui, plus récent, de Beni; cet excédent est surtout dû à de l'ester chaulmoogrique.

c) D'après Cole et Cardoso (1), le *C. echinata* (Gour.) contiendrait :

Acide hydnocarpique	... ..	néant
Acide chaulmoogrique	... ..	74,9 %
Acide gorlique	... ..	14,7 %
Acide oléique	... ..	2,2 %
Acide palmitique	... ..	7,8 %

Sous réserve du fait que ces auteurs ont pu travailler sur du matériel frais, on remarquera l'absence d'acide hydnocarpique et une teneur en acide chaulmoogrique particulièrement intéressante.

C'est, des espèces étudiées par les auteurs brésiliens, celle qui fournit le rendement le plus élevé en cet acide.

Il résulte des recherches effectuées jusqu'ici, que les *Caloncoba* sont caractérisés par une teneur intéressante en acide chaulmoogrique, à côté de teneurs moins importantes en acides hydnocarpique et gorlique. Remarquons également que la dose d'acides inactifs est parfois assez notable.

3. Dans les quatre échantillons d'Oncobées congolaises examinés, il est vraisemblable qu'une partie non négligeable des acides du groupe chaulmoogrique a été décomposée.

Il est connu, en effet, que ces composés ne sont pas très stables, et, parmi eux, l'acide gorlique est particulièrement fragile.

Cette observation nous permet de supposer que si nous avions eu l'occasion de travailler sur des graines fraîches,

(1) *Journ. Am. Chem. Soc.*, 60, 617 (1938).

il est possible que les teneurs en dérivés du groupe chaulmoogrique auraient été supérieures.

Nous croyons trouver une confirmation de cette hypothèse dans l'étude des deux échantillons de *C. glauca*.

Dans l'échantillon de Kisantu, récolté en 1935, la teneur en ester gorlique est de 7,35 %, à côté de 20,10 % de « fatty acids » et résidus; dans l'échantillon de Beni, datant de 1939, les teneurs sont respectivement de 8,80 % et 17,0 %.

4. Tenant compte des compositions chimiques détaillées ci-dessus et de la richesse des graines étudiées en matière grasse, il apparaît que la valeur des *Oncobées* indigènes est très différente.

Le *L. dentata* serait à retenir comme source d'acide hydnocarpique : les graines pourraient en fournir sensiblement 12,5 % sur 15,5 % d'acides totaux.

Pour les *Caloncoba* nous obtenons les résultats suivants :

TABLEAU VIII.

	<i>C. Welwitschii</i> %	<i>C. glauca</i>	
		I, %	II, %
Teneur en graisse de la graine...	46(1)	32,5	24,5
Teneurs probables en :			
Acide chaulmoogrique ... ..	14	10	11
Acide hydnocarpique.. ... ..	8,4	2,3	1,5
Teneur probable en acides actifs totaux ... ..	25	14,4	14,6

Il en résulte que des deux espèces de *Caloncoba* étudiées, le *Welwitschii* semble être la plus intéressante.

5. Si l'on se base uniquement sur les caractères des

(1) Moyenne de quatre analyses. (Voir notre premier travail sur le *C. Welwitschii*.)

beurres et acides mélangés de ces espèces, on arriverait à la conclusion que la valeur thérapeutique du beurre de *C. Welwitschii* ne doit pas être fort différente de celle du *C. glauca*; la matière grasse de *L. dentata* doit être la plus intéressante des trois, puisque son pouvoir rotatoire est le plus élevé.

À la lumière des études que nous venons de détailler, les conclusions sont différentes.

Les *Caloncoba* se caractérisent surtout par leur richesse en acide chaulmoogrique; le *L. dentata* par sa dose élevée en acide hydnocarpique. L'un et l'autre sont donc à retenir. Car, s'il est vrai que le *L. dentata* est plus riche en principes actifs, on constate aussi qu'il ne dose pas d'acide gorlique, mais bien des acides inférieurs à pouvoir rotatoire élevé.

Pour l'évaluation de la valeur thérapeutique, la seule connaissance de l' $\alpha_D$  sera une norme insuffisante; la détermination de la nature et de la proportion approximative des glycérides sera indispensable. Il sera ainsi possible au médecin d'administrer, à son choix et selon la nécessité, des fractions moins actives chargées plus ou moins fortement de composés inactifs, palmitique et oléique, et des fractions plus actives à doses plus ou moins élevées en dérivés chaulmoogriques.

## CHAPITRE II.

### *HYDNOCARPUS* ACCLIMATÉS AU CONGO BELGE.

#### § 1. Botanique.

Les *Hydnocarpus* appartiennent à la tribu des *Pangiées-Hydnocarpinées*, dont les représentants se distinguent des *Oncobées* par des fleurs à pétales en même nombre que les sépales, accompagnés, en outre, d'écailles réceptaculaires; les fruits sont indéhiscents.

Généralement ces végétaux sont propres à l'Asie.

Le genre *Hydnocarpus* a été subdivisé par Warburg en trois sections :

la section *Euhydnocarpus*, comportant de très nombreuses espèces;

la section *Taraktozenos*;

la section *Asteriastigma*.

Nous avons signalé en son temps que plusieurs représentants du genre *Hydnocarpus* avaient été acclimatés en Afrique; en même temps, nous donnions l'analyse chimique des graines des deux principales espèces cultivées dans notre Colonie : l'*H. anthelmintica* PIERRE et l'*H. Wightiana* BL.

L'*H. Wightiana* (*H. laurifolia*) est un arbre de haute futaie, à feuilles coriaces, nombreuses et dentées. Les fleurs sont blanches, solitaires ou en grappes. Le fruit est une baie de 6 à 12 cm, à péricarpe dur, renfermant de très nombreuses graines, obscurément angulaires, pourvues d'un tégument crustacé, strié et mince. Ce sont là les principaux caractères qui permettent de distinguer les graines de cette espèce de celles de l'*H. anthelmintica*.

Au Congo belge, l'*H. Wightiana* est acclimaté à la formation d'Assistance médicale aux Indigènes de la Croix-Rouge du Congo à Pawa (Ucle-Nepoko), ainsi qu'à Eala.

L'*H. anthelmintica* est un arbre de 20 à 30 m de hauteur, à feuilles coriaces, persistantes et à fleurs jaune verdâtre, très odorantes. Les fruits sont globuleux, de 10 à 12 cm de diamètre; ils contiennent de 30 à 50 graines. Celles-ci sont lisses, plus ou moins déformées, d'apparence polyédrique, à tégument épais.

L'*H. anthelmintica* a été acclimaté notamment au Jardin d'Essais d'Eala, où il couvre actuellement une superficie de plusieurs hectares; au Jardin d'Essais du Centre

de Recherches de Yangambi, ainsi qu'à la station d'essais de Kondo (1).

§ 2. Etat de la question.

a) *Hydnocarpus Wightiana.*

Dans une note publiée en 1932 nous avons rappelé quelques caractères des graines de cette espèce, récoltées dans les cultures du poste de Pawa (2).

En 1934, le D<sup>r</sup> A. Dubois, professeur à l'Institut de Médecine tropicale Prince Léopold, fit parvenir au Laboratoire un lot important de graines de cette espèce.

A l'occasion du V<sup>e</sup> Congrès des Plantes Médicinales de 1935 et du Congrès pour le Perfectionnement du Matériel colonial (3), nous donnions les principaux caractères des graines et des huiles provenant des arbres acclimatés à Pawa.

Voici les chiffres se rapportant aux graines des deux récoltes :

	Réc. 1932	Réc. 1934
Poids de 100 graines (en grammes)...	157	136,2
Proportion de coques ... ..	34,10 %	31,15 %
Proportion d'amandes ... ..	65,90 %	68,85 %
Teneur en graisse de l'amande sèche ...	63,25 %	62,94 %
Teneur en graisse de la graine sèche ...	41,68 %	43,33 %

La matière grasse, extraite de l'amande par l'éther de pétrole léger, a montré :

Poids spécifique à 15° ... ..	0,959	0,9605
Déviatiou polarimétrique (CHCl <sub>3</sub> ) ... ..	+54°13	+52°51
Indice d'acidité ... ..	31,83	0,89
Indice de saponification ... ..	205,56	204,07
Indice d'iode (Wys) ... ..	100,85	97,34

b) *Hydnocarpus anthelmintica.*

Un lot de 8 kilos de graines d'*H. anthelmintica* fut

(1) I.N.E.A.C. Rapport annuel pour 1939.

(2) *Bulletin de l'Institut Royal Colonial Belge*, III, 406 (1932).

(3) *Le Matériel colonial*, 27<sup>e</sup> année, 227 (1936).

récolté en 1933, par A. Corbisier-Baland, sur des arbres croissant au Jardin Botanique d'Eala.

Une étude préliminaire de ces graines fut présentée au V<sup>e</sup> Congrès des Plantes Médicinales qui tint ses assises à Bruxelles en 1935. Un rapport présenté au V<sup>e</sup> Congrès pour le Perfectionnement du Matériel colonial relate également ces chiffres, ainsi que ceux se rapportant à des lots de graines venant d'Eala et récoltés en 1930, 1931, 1932. Nous ne rappellerons pas ces dernières données numériques : elles furent publiées primitivement dans le *Bulletin* de cet Institut (1).

**Composition des graines d'« H. anthelmintica » récoltées à Eala en 1935, ayant servi pour les présentes recherches.**

(Analyse de 1935.)

Poids de 100 graines (en grammes) ... .. .	221
Proportion de coques ... .. .	69 %
Proportion d'amandes ... .. .	31 %
Teneur en matière grasse de l'amande sèche ...	60,96 %
Teneur en matière grasse de la graine sèche ...	19,18 %

**Caractères du beurre :**

Poids spécifique à 15° ... .. .	0,9591
Indice de réfraction à 38° ... .. .	1,4714
Déviati on polarimétrique (CHCl <sub>3</sub> ) ... .. .	+50°31
Indice d'acidité ... .. .	0,78
Indice de saponification ... .. .	202,90
Indice d'iode (Wys) ... .. .	84,16

La composition chimique des beurres des *Hydnocarpus* acclimatés au Congo n'était guère connue jusqu'ici. Or, comme leurs matières grasses peuvent également être administrées dans la thérapeutique de la lèpre dans notre Colonie, nous avons jugé utile, pour compléter la documentation sur cette question, d'étendre nos recherches à ces deux espèces.

(1) *Bulletin de l'Institut Royal Colonial Belge*, IV, 222 (1933).

**§ 3. Recherches nouvelles sur les beurres et les acides mélangés.**

Le beurre est extrait des amandes concassées par l'éther de pétrole léger; les dernières traces de dissolvant sont éliminées par chauffage dans un courant de CO<sub>2</sub>.

I. — Matière grasse.		<i>H. Wightiana</i>	<i>H. anthelmintica</i>
Poids spécifique à 15°5	...	0,97054	0,9602
Indice de réfraction à 45°	...	1,4702	1,4683
Déviati on polarimétrique (CHCl <sub>3</sub> à 10 %).	+55°42		+50°75
Indice d'acidité	...	3,55	0,23
Indice de saponification	...	200,67	198,81
Indice d'iode (WYS)	...	95,25	75,11

La longue conservation des graines ne semble guère, à première vue, avoir altéré l'activité du beurre.

II. — Acides gras mélangés.			
Température de fusion	...	42°-43°5	42°-47°8
Température de solidification	...	39°-36°5	40°-37°
Déviati on polarimétrique (CHCl <sub>3</sub> à 10 %).	+58°95		+53°97
Indice de saponification	...	210,12	213,80
Poids moléculaire moyen correspondant.	...	267,00	262,40
Indice d'iode (WYS)	...	97,45	81,50

**§ 4. Composition chimique des acides gras.**

I. — CRISTALLISATION FRACTIONNÉE.

En appliquant à chaque échantillon d'acides mélangés la méthode de cristallisation fractionnée détaillée précédemment, nous avons obtenu :

TABLEAU IX.

<i>Acides I.</i>		<i>H. Wightiana</i>	<i>H. anthelmintica</i>
Proportion	...	55,37 %	74,2 %
Fusion	...	49°-50°	47°-48°5
Déviati on polarimétrique	...	+62°35	+58°83
<i>Acides II.</i>			
Proportion	...	6,7 %	11,22 %
Fusion	...	46°-49°	43°-48°
Déviati on polarimétrique	...	+59°07	+49°93

*Acides III.*

Proportion	...	33,92 %	14,95 %
Consistance	...	semi-liquides	
Déviatiion polarimétrique	...	+50°78	+27°81

## II. — RECTIFICATION FRACTIONNÉE DES ESTERS ÉTHYLIQUES.

a) *Hydnocarpus Wightiana.*

TABLEAU X a.

Esters des acides I. — Après 3 tours, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{20}$	Indice d'iode (WYS).
1	181°-185°	20	48°85	81,27
2	185°-188°	25	48°80	80,02
3	188°-190°	8	49°40	80,83
4	190°-193°	6,3	49°75	80,61
5	193°-196°	2,6	48°00	79,45
6	196°-200°	4	47°00	82,10
7	200°-204°	8,3	46°80	82,45
8	204°-208°	3	43°25	76,60
9	208°-211°	0,8	37°50	67,26
« Tarry acids », pertes et résidus.		22		

Esters des acides II. — Après 2 tours, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{20}$	Indice d'iode (WYS).
1	177°-183°	25,6	45°75	76,47
2	183°-185°	30	46°75	78,23
3	185°-190°	2,7	48°00	80,79
4	190°-199°	6,8	47°00	81,02
5	199°-202°	5,8	47°00	83,49
6	202°-206°	6	45°50	84,18
7	206°-212°	7,2	42°50	81,87
« Tarry acids », pertes et résidus.		15,9		

Esters des acides III. — Après 3 tours, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{20}$	Indice d'iode (WYS).
1 ... ..	165°-173°	1,7	41°40	88,06
2 ... ..	173°-177°	6,5	41°00	89,66
3 ... ..	177°-180°	22,3	40°50	94,56
4 ... ..	180°-184°	14,8	40°88	98,40
5 ... ..	184°-187°	12,8	41°25	108,00
6 ... ..	187°-193°	1,7	41°75	94,75
7 ... ..	193°-196°	7,6	41°75	97,43
8 ... ..	196°-200°	7,8	41°10	106,9
9 ... ..	200°-204°	5,0	40°25	117,00
10 ... ..	204°-207°	2,8	40°50	120,60
« Tarry acids », pertes et résidus.		17,0		

b) *Hydnocarpus anthelmintica*.

TABLEAU XI a.

Esters des acides I. — Après 2 tours, sous 3 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode (WYS).
1 ... ..	-186°	0,9	30°00	56,18
2 ... ..	186°-189°	7,3	37°00	67,41
3 ... ..	189°-194°	24,1	37°00	66,27
4 ... ..	194°-198°	16,8	37°60	68,90
5 ... ..	198°-202°	7,4	41°35	72,14
6 ... ..	202°-206°	6,4	41°25	73,45
7 ... ..	206°-212°	6,5	39°25	73,63
8 ... ..	212°-216°	2,0	36°35	73,40
9 ... ..	216°-220°	1,7	33°50	66,92
« Tarry acids », pertes et résidus.		26,9		

Esters des acides II. — Après 2 tours, sous 3 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode (WYS).
1 ... ..	180°-188°	1,1	26°50	49,56
2 ... ..	188°-193°	6,0	34°00	59,94
3 ... ..	193°-198°	39,0	37°50	66,71
4 ... ..	198°-203°	13,0	39°00	72,14
5 ... ..	203°-208°	10,2	38°35	73,74
6 ... ..	208°-215°	6,0	37°25	74,61
7 ... ..	+215°	2,15	33°75	70,47
« Tarry acids », pertes et résidus.		22,55		

Esters des acides III. — Après 3 tours, sous 1 mm, pour 100 g d'esters :

FRACTION.	Ebullition.	Poids en grammes.	$\alpha_D^{25}$	Indice d'iode (WYS).
1 ... ..	162°-180°	1,1	16°75	51,39
2 ... ..	180°-189°	8,1	22°35	58,16
3 ... ..	189°-197°	25,1	26°25	67,94
4 ... ..	197°-203°	15,2	26°25	74,87
5 ... ..	203°-207°	13,5	25°75	80,63
6 ... ..	+207°	12,3	23°15	86,27
« Tarry acids », pertes et résidus.		24,7		

### III. — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

#### 1. Compositions probables.

##### a) *Hydnocarpus Wightiana*.

Il est incontestable que les fractions de tête de la distillation des esters (I, 1; II, 1, 2; III, 1, 2, 3) contiennent des composés inférieurs à  $C_{16}$ .

En effet, l'ester aléprique passe à 174° sous 10 mm; l'ester aléprylique à 148° sous 10 mm; l'ester aléprestique à 122° sous 10 mm et l'ester aléprolique à 70° sous 10 mm (Cole et Cardoso).

Il est fort difficile d'indiquer avec certitude la nature des composés moins carbonés présents dans les différentes fractions examinées et leurs teneurs respectives.

Bien souvent, en effet, ils existent à l'état de traces, à côté d'esters hydnocarpique et palmitique. Seule dans le cas des acides III, on peut admettre que la fraction I contient, en majeure partie, de l'ester d'acides inférieurs.

##### $\alpha$ ) Acides I.

Le seul maximum important se localise entre 181° et 188°.

Il est formé principalement d'ester hydnocarpique; la présence d'esters d'acides inférieurs y paraît fort vraisemblable.

TABLEAU X b  $\alpha$  (1).

FRACTION.	Hydnocarpate %.	Chaulmoograte %.	Esters d'acides inférieurs %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.
1 ... ..	15,8	—	+	3,1	1,1
2 ... ..	19,7	—	?	3,5	1,8
3 ... ..	6,4	—	—	1,2	0,5
4 ... ..	5,1	—	—	0,8	0,4
5 ... ..	2,0	—	—	0,4	0,2
6 ... ..	—	3,4	—	0,6	—
7 ... ..	—	7,0	—	1,3	—
8 ... ..	—	2,3	—	0,2	—
9 ... ..	—	0,6	—	0,14	—

β) Acides II.

Un maximum plus important encore que dans les acides I se localise entre 177° et 185°. La présence d'esters d'acides inférieurs est tout aussi vraisemblable; le seul constituant important paraît être l'ester hydnocarpique.

TABLEAU X b β.

FRACTION.	Hydnocarpate %.	Chaulmoograte %.	Esters d'acides inférieurs %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.
1 ... ..	18,9	—	++	3,9	2,8
2 ... ..	22,7	—	+	4,6	2,7
3 ... ..	2,1	—	?	0,45	—
4 ... ..	—	5,8	—	0,95	—
5 ... ..	—	4,9	—	1,00	—
6 ... ..	—	4,9	—	1,2	—
7 ... ..	—	5,5	—	1,7	—

γ) Acides III.

Les acides III paraissent contenir la majeure partie des acides inférieurs. Nous avons admis que les fractions 1 et 2 contiennent uniquement ces derniers, alors que les autres fractions sont composées d'un mélange d'esters

(1) Voir les tableaux X a et XI a correspondants, pp. 52 et 53.

hydnocarpique, chaulmoogrique et gorlique, à côté d'esters inactifs.

Les compositions probables sont les suivantes :

TABLEAU X b  $\gamma$ .

FRACTION.	Hydnocarpate %.	Chaulmoograte %.	Esters d'acides inférieurs %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.	Gorlate %.
1 ... ..	?	—	1,10	0,6	—	—
2 ... ..	?	—	4,0	2,5	—	?
3 ... ..	13,4	—	++	6,9	—	2,0
4 ... ..	8,3	—	+	4,4	—	2,1
5 ... ..	5,6	—	?	3,8	—	3,4
6 ... ..	1,1	—	—	0,48	—	0,12
7 ... ..	4,5	—	—	2,10	—	1,0
8 ... ..	—	4,1	—	1,95	—	1,75
9 ... ..	—	1,6	—	1,30	—	2,10
10 ... ..	—	0,8	—	0,75	—	1,25

#### b) *Hydnocarpus anthelmintica*.

Il est parfaitement possible que les fractions inférieures de la rectification des esters (I, 1; II, 1 et surtout III, 1) contiennent des dérivés inférieurs à  $C_{16}$ . Toutefois, il semble que les quantités présentes soient inférieures à celles notées dans l'*H. Wightiana*. Tout comme dans cette dernière espèce, il semble bien que l'acide hydnocarpique doit être le constituant principal du beurre étudié, puisque chacune des fractions I, II, III a fourni un maximum important à des températures inférieures à  $200^{\circ}$ .

#### a) Acides I.

Deux maxima se localisent entre  $189^{\circ}$ - $198^{\circ}$ ; ils représentent 40 % de la masse mise en œuvre. Des traces de dérivés inférieurs sont probables.

TABLEAU XI b  $\alpha$ .

FRACTION.	Hydrocarpate %.	Chaulmoograte %.	Esters d'acides inférieurs %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.
1 ... ..	0,46	—	+	0,14	0,3
2 ... ..	4,42	—	?	1,18	1,7
3 ... ..	14,46	—	—	3,64	6,0
4 ... ..	10,26	—	—	3,54	3,0
5 ... ..	4,94	—	—	1,06	1,4
6 ... ..	4,77	—	—	0,96	0,7
7 ... ..	—	4,61	—	1,23	0,6
8 ... ..	—	1,31	—	0,69	—
9 ... ..	—	1,03	—	0,67	—

$\beta$ ) Acides II.

Des maxima notables sont situés entre 193°-208°, représentant 62 % des esters soumis à la rectification. Il paraît vraisemblable que dans la fraction inférieure il existe de faibles quantités de composés inférieurs à C<sub>16</sub>.

TABLEAU XI b  $\beta$ .

FRACTION.	Hydrocarpate %.	Chaulmoograte %.	Esters d'acides inférieurs %.	Oléate %.	Esters d'acides saturés %.
1 ... ..	0,50	—	++	0,15	0,45
2 ... ..	3,34	—	?	0,76	1,94
3 ... ..	23,83	—	—	5,73	9,44
4 ... ..	8,29	—	—	1,25	4,60
5 ... ..	7,08	—	—	2,12	1,00
6 ... ..	—	4,03	—	1,43	0,54
7 ... ..	—	1,31	—	0,84	—

$\gamma$ ) Acides III.

La séparation des esters paraît moins nette.

Incontestablement, il existe des composés inférieurs à C<sub>16</sub> dans la fraction 1. Il est vraisemblable que le maximum de la fraction 3 contient en majeure partie de l'ester hydrocarpique.

TABLEAU XI b  $\gamma$ .

FRACTION.	Hydrocarbate %.	Chaulmoograte %.	Esters d'acides inférieurs %.	Esters d'acides saturés %.	Oléate %.	Gorlate %.
1 ... ..	0,54	—	++	0,30	0,36	—
2 ... ..	3,13	—	?	2,30	2,67	—
3 ... ..	10,70	—	—	5,30	9,10	—
4 ... ..	7,16	—	—	—	8,04	?
5 ... ..	7,27	—	—	—	6,23	?
6 ... ..	—	5,14	—	—	6,54	0,62

## 2. Identification des acides.

a) *Hydnocarpus Wightiana*.

$\alpha$ ) Acide chaulmoogrique.

Les fractions ac. I, 7, 8, 9 et ac. II, 6, 7 sont saponifiées et acidifiées en vue d'obtenir les acides gras qu'elles renferment.

Deux cristallisations dans l'alcool fort ont fourni des produits montrant les caractères suivants :

Température de fusion... ..	66°-67°5
Indice de saponification ... ..	190,6
Poids moléculaire correspondant ... ..	241,7
Indice d'iode (Wys) ... ..	88,75
$\alpha_D^{20}$ (CHCl <sub>3</sub> ) ... ..	+55°7

$\beta$ ) Acide hydnocarpique.

Dans les distillats obtenus, l'acide actif en C<sub>16</sub> se trouve toujours mélangé à son homologue non actif; la séparation des deux composés est laborieuse. Nous avons néanmoins essayé d'isoler l'acide hydnocarpique des fractions ac. I, 3, 4, 5; ac. II, 3.

Après deux cristallisations des acides gras bruts, four-

nis par la saponification des esters, ceux-ci ont montré les caractères suivants :

Température de fusion ... ..	49°-52°
Indice de saponification ... ..	202,03
Poids moléculaire correspondant ... ..	277,7
Indice d'iode (WYS) ... ..	88,4
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+59°

Il s'agit, selon toute vraisemblance, d'acide hydnocarpique souillé de constituants non actifs. En partant de l' $\alpha_D$ , on calcule 85,15 % d'acide actif, en partant de l'indice d'iode, 87,8 %.

γ) Acide oléique.

Des eaux mères de cristallisation des acides chaulmoogrique et hydnocarpique nous avons tenté de séparer l'acide oléique par la méthode aux sels de plomb.

Caractères des acides liquides :

Indice de saponification ... ..	201,26
Poids moléculaire correspondant ... ..	278,74
Indice d'iode (WYS) ... ..	88,95
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+37°43

Il n'a pas été possible d'obtenir l'acide inactif non saturé pur. Néanmoins, les caractères sont suffisamment approchés pour permettre de conclure à la présence d'acide oléique.

δ) Quant aux autres constituants, acides palmitique et gorlique, il nous a été impossible de les isoler à l'état pur.

b) *Hydnocarpus anthelmintica*.

α) Acides saturés.

Les fractions 1 (ac. I), 1, 2 (ac. II), riches en acide palmitique, sont traitées en vue d'isoler les acides gras correspondants.

Après deux cristallisations dans l'alcool fort, on obtient un produit blanc présentant les caractères suivants :

Température de fusion... ..	50°-51°
Indice d'iode (WYS) ... ..	56,24
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+ 39°63

Il s'agit, selon toute vraisemblance, d'acide palmitique souillé d'acide actif. Tenant compte de l'indice d'iode et de la déviation polarimétrique, on calcule respectivement 56 et 57 % d'acide hydnocarpique.

### β) Acide chaulmoogrique.

Les fractions les plus riches en ester de cet acide (ac. I, 7, 8, 9; ac. II, 6, 7) sont saponifiées; les acides obtenus sont cristallisés plusieurs fois dans l'alcool fort.

Caractères des cristaux obtenus :

Température de fusion... ..	67°5-68°
Indice de saponification ... ..	191,3
Poids moléculaire correspondant ... ..	292,2
Indice d'iode (WYS) ... ..	88,33
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+ 60°

Ces chiffres sont suffisamment concordants pour conclure à l'identité du produit obtenu avec l'acide chaulmoogrique.

### γ) Acide hydnocarpique.

A titre de contrôle, nous avons traité les fractions suivantes : ac. I, 4, 5; ac. II, 4; ac. III, 3.

Les acides obtenus ont montré les caractères suivants :

Température de fusion... ..	48°-51°
Indice de saponification ... ..	207,14
Poids moléculaire correspondant ... ..	270,8
Indice d'iode (WYS) ... ..	85,33
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+ 60°29

Nous sommes loin de l'acide actif en C<sub>16</sub> pur; tenant compte de l' $\alpha_D$  et de l'indice d'iode, on calcule respectivement 87 et 84,74 %.

δ) Acide oléique.

Les eaux mères alcooliques de la cristallisation des acides actifs précités sont traitées par l'acétate de plomb, en vue de séparer l'acide oléique.

Indice de saponification ... ..	205,37
Poids moléculaire correspondant ... ..	273,16
Indice d'iode (WYS) ... ..	65,75
$\alpha_D^{25}$ (CHCl <sub>3</sub> 10 %) ... ..	+23°26

Il est vraisemblable que des acides actifs et des acides saturés non actifs se trouvent dans les produits examinés. Il est vraisemblable que le troisième constituant est de l'acide oléique, non saturé et inactif.

IV. — CONCLUSIONS.

L'étude chimique des beurres d'*H. Wightiana* et d'*H. anthelmintica* a permis d'isoler et de doser approximativement la quantité de plusieurs composés actifs. La cristallisation fractionnée des acides gras, suivie de la rectification des esters éthyliques, conduit aux compositions subséquentes.

A titre documentaire nous joignons les compositions assignées par Cole et Cardoso à des huiles fraîches originaires d'Asie.

TABLEAU XII.

	<i>H. Wightiana.</i>		<i>H. anthelmintica.</i>	
	Pawa.	Indes.	Eala.	Siam.
Acide hydnocarpique ... ..	43	48,7	37	67,8
Acide chaulmoogrique... ..	11,8	27	6,5	8,7
Acides inférieurs ... ..	1,8 (?)	3,4	tr.	0,1
Acide gorlique... ..	6	12,2	0,1	1,4
Acide palmitique ... ..	2,6	1,8	13,4	7,5
Acide oléique ... ..	14	6,5	16,10	12,4
« Tarry acids », pertes et résidus ... ..	19,3	0,4	26,9	2,2

## CHAPITRE III.

**ETUDE DES « TARRY ACIDS » ET RESIDUS  
DE LA DISTILLATION.**

Au cours des pages précédentes nous avons étudié les matières grasses de plusieurs représentants de la famille des Flacourtiacées, indigènes ou introduits au Congo belge, en vue de déterminer leur composition chimique.

Il importe de rappeler que nous n'avions à notre disposition que des échantillons vieux parfois de plusieurs années.

Or, les acides gras à noyau penténique n'ont pas la stabilité de ceux à chaîne rectiligne.

D'après L. Taub (1), l'acide chaulmoogrique commence à se décomposer, à l'air libre, après 2 ou 3 mois; il en est de même de l'acide hydnocarpique. L'acide gorlique est moins stable encore : distillé sous pression réduite, il perdrait à chaque tour 20 % de son poids (2). Par contre, sous forme d'esters éthyliques ils sont tous trois plus stables et de meilleure conservation, l'ester gorlique restant toujours le plus fragile.

La décomposition des acides actifs de chaulmoogra se traduit par la formation de produits irritants provoquant souvent un rougissement de la solution; cette indication n'a toutefois qu'une valeur relative pour juger de l'action irritante de celle-ci (3).

On ne connaît pas avec certitude les phénomènes qui président à la formation de ces substances. Quand il s'agit de produits ayant subi des manipulations chimiques assez

(1) L. TAUB, *Chem. Zentralblatt*, 105, II, 3765 (1934).

(2) COLE et CARDOSO, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 60, 612 (1938).

(3) H. I. COLE, *Chem. Zentralblatt*, 103, I, 3085 (1932).

brutales, on pourrait incriminer notamment l'ébullition en présence de  $H_2SO_4$  et la chaleur nécessaire à la distillation. Sans vouloir minimiser l'effet de ces actions ou réactions, il est plus rationnel d'admettre que l'action lente et progressive de l'air et de la lumière, quand il s'agit de graisse préparée, des lipases, quand il s'agit de graines ou de fruits stockés, produit des modifications dans les propriétés physiques et chimiques des glycérides.

Paget et autres (1), étudiant l'huile de Sapucainha (*Carpotroche brasiliensis*), admettent que les « tarry acids » comportent un mélange d'acides hydroxy-dibassiques avec l'acide lactonique correspondant.

Or, comme l'acide gorlique, un des constituants normaux des huiles de chaulmoogra, est le moins stable, on serait tenté de supposer que les « tarry acids » proviennent, en majeure partie, de la transformation de ce dernier (2). Ce fait pourrait justifier les teneurs relativement faibles en cet acide trouvées dans les graines âgées, comme celles que nous avons à notre disposition.

Notons également que l'huile, même vieille de plusieurs années, est moins irritante que l'huile fraîche obtenue à partir de graines âgées, ce qui semble indiquer que les lipases sont plus redoutables que l'action combinée des rayons ultra-violet et de l'oxygène de l'air.

Il en résulte une fois de plus que les compositions chimiques proposées pour les beurres de chaulmoogra, dans les chapitres I et II, n'ont nullement une valeur absolue; l'approximation obtenue est néanmoins largement suffisante pour estimer la valeur thérapeutique des beurres.

D'autre part, il est à prévoir que les résidus goudronneux — importants dans certains échantillons — sont

---

(1) H. PAGET, J. W. TREVAN et A. M. P. ATWOOD, *International Journ. of Leprosy*, II, 149 (1934).

(2) COLE et CARDOSO, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 60, 616 (1938).

formés, outre de produits de décomposition, de faibles quantités d'esters d'acides actifs. Quand, en effet, la distillation de ces derniers devenait trop laborieuse, nous avons arrêté l'opération; des traces d'esters éthyliques des acides de chaulmoogra seront restées en solution.

L'étude des goudrons de distillation, « tarry acids » et produits de décomposition, est donc intéressante, parce qu'elle pourra nous renseigner sur la nature de ces derniers; elle permettra de supputer la composition primitive des beurres avant que l'action des diastases dans la graine et des manipulations au laboratoire ait détruit une partie des constituants.

\*  
\* \*

Avant de détailler les données expérimentales et les conclusions de l'étude des résidus de rectification, nous décrirons brièvement la méthode suivie en vue d'opérer un premier fractionnement des goudrons.

Les résidus noirs, poisseux dans de nombreux cas, sont saponifiés au moyen de potasse alcoolique; les solutions de savons sont agitées avec de l'éther sulfurique, en vue de séparer l'*insaponifiable*.

Après élimination de ce dernier, on acidifie par  $H_2SO_4$  dilué, extrait les acides organiques à l'éther, lave, sèche sur  $Na_2SO_4$  anhydre et distille le dissolvant. Les acides obtenus sont mis en présence de trois fois leur poids de  $CCl_4$ . Quand le tout est bien dissous, on ajoute un excès d'éther de pétrole : il se forme de la sorte deux couches.

Après séparation, la couche surnageante est réduite de moitié. Un repos de plusieurs jours à la glacière à  $-2^\circ$  produit, dans certains cas, une abondante cristallisation; dans d'autres cas, un séjour prolongé ne donne qu'un sirop contenant quelques cristaux microscopiques qu'il n'a pas été possible de séparer. Nous désignons ces produits, cristallins ou amorphes, sous le nom d'*acides A*.

La couche inférieure fut également déposée à la gla-

cière; elle n'a pas donné lieu à la moindre cristallisation. Dans l'étude qui va suivre, ces produits sont désignés sous le nom d'*acides B*.

Cette série de manipulations a été effectuée, dans la mesure du possible, sur les résidus de la distillation des acides I, II, III. Toutefois, vu la faible quantité retirée, on a souvent dû réunir les extraits de 2 et même de 3 fractions.

Enfin, dans la mesure de l'importance du matériel à notre disposition, nous avons traité quantitativement les acides par l'éther de pétrole léger (éb.  $> 55^{\circ}$ ), afin d'éliminer les acides oxydés, insolubles dans ce dissolvant. Il est bien entendu que le dosage des acides oxy par ce procédé n'est pas suffisamment précis et ne présente qu'une valeur très relative. C'est donc dans ce sens qu'il importe d'interpréter les chiffres renseignés plus loin sous la rubrique « acides oxydés ».

Dans les échantillons où la presque totalité des acides était insoluble dans l'éther de pétrole léger, nous avons préféré doser les peroxydes par la détermination de l'oxygène actif selon Lea. La méthode de Lea consiste à chauffer 1 ou 2 g d'huile en solution acide acétique-chloroforme avec 1 g de KI en poudre; l'iode mis en liberté est titré au moyen de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , N/50; les résultats sont exprimés en  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  N/1000 pour 1 g de graisse : 1 cc d'hyposulfite correspondant à 8  $\gamma$  d'oxygène (Boekenoo-gen) (1).

Chacune des fractions, fournie par les séparations que nous venons de décrire, est examinée séparément.

---

(1) BOEKENOOGEN, *Chemisch Weekblad*, 38, 692 (1941).

TABIEAU XIV. — **Acides A.** (Solubles dans l'éther de pétrole — CCl<sub>4</sub>.)

Esèce botanique.	Origine des résidus de la distillation (1).	Nature du produit examiné.	$\alpha$ D (C11Cl <sub>3</sub> )	Indice de neutralisation.	Indice de saponification.	Poids moléculaire moyen.	Indice d'iode (Wys).	Indice d'acétyle (ANBR) (2).	Off en mgr pour 1 gr d'acide.	Acides insolubles dans l'éther léger. %.
<i>C. Weluatschii</i> ...	Ac. solides I et II.	Cristaux (2).	+ 10915	186,68	204,64	274,14	72,93	—	—	—
	Acides liquides III.	Eaux mères.	+ 7925	183,26	201, —	279, —	81, —	31,08	8,80	33,7
	Ac. solides I et II.	Liquides.	+ 16956	175,76	191,08	293,6	118,4	17,18	4,87	33,4
<i>C. glauca</i> ...	Ac. solides I et II.	Cristaux.	+ 6978	191,70	218,16	257,1	66,25	—	—	—
	Acides liquides III.	Eaux mères.	+ 17925	182,60	198,92	282,05	81,85	19,01	5,39	48,4
	Ac. I, II, III réunis.	Liquides.	+ 9906	171,24	191,38	293,1	172,9	23,84	6,75	—
<i>L. dentata</i> ...	Acides solides I.	Cristaux.	+ 30533	190,36	222,88	251,7	76,5	—	—	—
	Acides solides I.	Eaux mères.	+ 29913	187,89	201,59	277,8	84,78	30,44	8,62	29,1
	Acides solides I.	Cristaux.	+ 59932	202, —	205,48	273, —	74,23	—	—	—
<i>H. Wightiana</i> ...	Acides solides II.	Eaux mères.	+ 3990	195,19	216,73	259,55	71,25	4,25	1,20	24,75
	Acides solides II.	Cristaux.	+ 41995	195,21	201,51	278,4	86,92	—	—	—
	Acides liquides III.	Eaux mères.	+ 32923	198,28	229, —	245, —	96,92	7,57	2,14	—
<i>H. anthelmintica</i> ...	Acides solides I.	Liquides.	+ 2690	193,55	226,92	247,2	75,69	13,76	3,72	20,80
	Acides solides I.	Cristaux.	+ 3984	199,24	210,53	266,5	81,10	—	—	—
	Acides solides II.	Eaux mères.	+ 13967	190,95	245,74	228,29	80,02	9,94	2,81	35,85
	Acides solides II.	Cristaux.	+ 9909	199,39	229,36	244,6	85,49	—	—	—
	Acides liquides III.	Eaux mères.	+ 13987	181,84	237,40	236,3	85, —	20,86	5,90	—
	Acides liquides III.	Liquides.	+ 13988	186,66	229,55	244,4	91,18	22,30	6,31	31,5

(1) Voir p. 16 la signification des expressions reprises dans cette colonne.

(2) La température de fusion des produits cristallins est trop peu nette et le trajet trop étendu

(3) Quantité d'acide acétique (en mgr) fixée sur 1 gr d'acide ou de matière grasse.

**CONSIDÉRATIONS ET COMMENTAIRES.**

Les résidus de la distillation des esters éthyliques semblent être formés principalement de deux groupes de composés :

1. Dérivés actifs ou non, entrant dans la composition des glycérides des beurres de chaulmoogra. En introduisant les présentes recherches nous attirons l'attention sur le fait que nécessairement les résidus devaient encore contenir une quantité non négligeable d'esters d'acides actifs ou non de chaulmoogra, puisque, quand la distillation devenait par trop laborieuse, nous avons jugé plus prudent de l'arrêter; c'est ce que confirme l'examen des caractères physiques et chimiques de certaines fractions.

2. A côté des constituants que les opérations chimiques n'ont guère altérés, il y a toute la gamme des produits d'hydrolyse et d'oxydation de ces derniers. Ces actions peuvent avoir eu pour effet la rupture de la liaison éthylénique, la formation de peroxydes (suivie à son tour d'une desmolyse), d'acides cétoniques, d'acides bicarboxylés ( $\omega$ -oxydation), d'acides lactoniques, d'aldéhydes.

La possibilité de la coexistence de tant de produits divers n'est pas de nature à faciliter l'identification des résidus.

Nous discuterons d'abord les données numériques obtenues au cours de nos recherches; nous résumerons ensuite, pour autant qu'il nous a été possible de la déterminer, la composition présumée de chacune des fractions.

**Acides A** (tableau XIV).

Selon que les résidus traités proviennent des acides solides I et II ou des acides liquides III, les propriétés physiques et chimiques des acides isolés sont très différentes.

ACIDES SOLIDES I ET II. — Les produits cristallins qui ont déposé à faible température dans la solution éther de pétrole-tétrachlorure de carbone, de même que les eaux mères, semblent encore doser une proportion importante de composés actifs de chaulmoogra.

Nous pouvons admettre qu'à côté de composés à  $\alpha_D$  négligeable, ce sont principalement les acides en  $C_{16}$  et  $C_{18}$  à une liaison éthylénique.

64°8 étant l' $\alpha_D$  moyen des acides hydnocarpique et chaulmoogrique, 93,8 l'indice d'iode moyen des deux acides actifs et de l'acide oléique, on peut calculer la teneur approximative en acides actifs et acides non saturés, mais inactifs.

a) *Produit cristallin* (éther de pétrole- $CCl_4$ ).

	<i>Caloncoba Wetwitschii.</i>	<i>Caloncoba glauca.</i>	<i>Hydnocarpus Wightiana.</i>		<i>Hydnocarpus anthelmintica.</i>		<i>Lindackeria dentata.</i>
			I.	II.	I.	II.	
Acides actifs.. ... ..	15,7 %	10,47 %	77,65 %	64,74 %	5,86 %	14,03 %	47,11 %
Acides non saturés ...	77,03 %	70,52 %	79,03 %	92,66 %	86,46 %	91,14 %	81,56 %

Afin de déterminer la nature des composés actifs contenus dans les acides, tout le matériel restant après la détermination des données expérimentales qui ont conduit aux chiffres précédents a été dissous dans l'acétone. Après plusieurs heures de séjour à 0°, on obtient un abondant dépôt (cristaux I); les eaux mères, concentrées, ont encore donné lieu à une cristallisation (cristaux II).

Les principaux caractères des deux lots de cristaux et des eaux mères sont les suivants :

	Cristaux I.	Cristaux II.	Eaux mères (butyreuses).
Fusion totale... ..	66°5	66°	—
$\alpha_n$ (CHCl <sub>3</sub> à 10 %) ... ..	+55°75	+52°	+33°
Indice de saponification... ..	195,57	199,72	243,1
Poids moléculaire correspondant.	286,85	280,90	230,77
Indice d'iode (WYS) ... ..	86,67	86,13	87,35

Tenant compte de ces chiffres et des caractères des constituants éventuels, nous notons comme composition probable pour chacun des lots :

	Cristaux I.	Cristaux II.	Eaux mères (butyreuses).
Acide chaulmoogrique ... ..	43,30	40,00	25,55
Acide hydnocarpique... ..	42,70	40,25	25,35
Acide oléique... ..	6,50	11,55	42,20
Acide palmitique... ..	7,50	8,20	6,90

b) *Eaux mères* (éther de pétrole-CCl<sub>4</sub>).

En appliquant les mêmes calculs aux eaux mères débarassées du dissolvant des produits cristallins examinés sous a) nous notons (1) :

	<i>Catoucoba</i> <i>Wetwitschii.</i>	<i>Catoucoba</i> <i>glauca.</i>	<i>Hydnocarpus</i> <i>Wightiana.</i>		<i>Hydnocarpus</i> <i>anthelmintica.</i>	
			I.	II.	I.	II.
Acides actifs ... ..	7,25 %	26,62 %	46,30 %	49,74 %	21,10 %	21,40 %
Acides non saturés..	86,35 %	87,26 %	76,00 %	(2)	94,90 %	90,62 %

(1) Il est plus délicat d'étudier les eaux mères de *L. dentata*, celles-ci pouvant contenir à la fois des acides actifs solides et liquides.

(2) L'indice d'iode élevé indique la présence d'acides à deux liaisons éthyléniques.

Dans de nombreux cas il nous a été possible de déterminer l'indice d'acétyle; d'après les données fournies par cet indice on peut juger de la teneur en acide alcool des produits examinés :

<i>C. Welwitschii</i> ... ..	2,46 g d'OH pour 279,0 g d'acides totaux
<i>C. glauca</i> ... ..	2,48 g d'OH pour 282,0 g d'acides totaux
<i>H. Wightiana</i> . ...	I. 0,56 g d'OH pour 259,6 g d'acides totaux
	II. 0,52 g d'OH pour 245,0 g d'acides totaux
<i>H. anthelmintica</i> ..	I. 0,64 g d'OH pour 228,3 g d'acides totaux
	II. 1,39 g d'OH pour 236,3 g d'acides totaux

Les acides à fonction alcool ne peuvent être rangés parmi les constituants normaux des huiles de chaulmoogra. L'indice d'acétyle, qui dénonce leur présence, doit donc être attribué à des produits d'oxydation partielle. Or les acides susceptibles d'être oxydés sont, dans le cas présent : l'acide oléique, inactif en  $C_{18}$ , dont le poids moléculaire est **282**, et les acides actifs en  $C_{16}$ , P.m. **248** et en  $C_{18}$ , P.m. **280**.

La proportion d'acides provenant de l'oxydation totale des molécules d'acides gras actifs, avec rupture à l'endroit de la liaison éthylénique et formation d'acides polybasiques, d'une part, d'acides à poids moléculaire faible, d'autre part, doit être peu importante.

En effet, dans le cas d'une disparition de la double soudure, l'indice d'iode devrait être faible et même nul en cas d'oxydation totale. D'autre part, le poids moléculaire devrait être élevé, puisqu'on se trouverait en présence d'acides tribasiques en  $C_{18}$  et  $C_{16}$ . Or, pour être légèrement plus faible, l'indice d'iode reste normal, tout comme le poids moléculaire.

Cette constatation exclut également l'hypothèse d'une transformation totale de l'acide inactif en  $C_{18}$  en acides pélargonique et azélaïque.

Prenant la moyenne des poids moléculaires des trois

composés non saturés en  $C_{18}$  et  $C_{16}$  qui ont pu se trouver dans le produit original (270), 2 OH' étant nécessaires pour saturer la liaison éthylénique; connaissant, d'autre part, la quantité d'OH' trouvée expérimentalement, on note sensiblement les quantités d'acides dioxy suivantes pour chacune des fractions étudiées :

<i>C. Welwitschii</i> . . . . .	7,24 %
<i>C. glauca</i> . . . . .	7,3 %
<i>H. Wightiana</i> . . . . . I.	1,65 %
	II. 1,53 %
<i>H. anthelmintica</i> . . . . . I.	1,88 %
	II. 4,09 %

L' $\alpha_D$  de l'acide dioxystéarique étant nul, celui des composés actifs dioxy voisins de 12, nous pouvions donc négliger la déviation due à ces acides oxydés dans l'estimation des teneurs en acides actifs, basée sur leur  $\alpha_D$  brut.

En résumé, il semble que les seuls produits oxydés qui ont passé dans la solution éther de pétrole- $CCl_4$  doivent provenir de l'oxydation partielle des acides non saturés, actifs ou inactifs, pour fournir les peroxydes correspondants, de l'oxydation éventuelle des mêmes acides pour atteindre le stade d'acides dioxy. Si le dosage des acides oxydés par l'éther de pétrole léger donne parfois des résultats élevés, ceux-ci doivent être attribués en ordre principal aux peroxydes. Considérant en outre la différence parfois importante entre l'indice de saponification et l'indice de neutralisation, il est possible qu'un peu d'aldéhydes et d'acide lactonique se soient formés.

ACIDES LIQUIDES III. — Les acides liquides ont fourni des résidus qu'il était impossible de séparer à l'état cristallin.

De par leur origine, nous pouvons admettre qu'ils doseront des quantités relativement importantes d'acide

gorlique, ce que confirme l'indice d'iode; toutefois, il est possible que de faibles quantités d'acides actifs à une liaison éthylénique aient été entraînés.

Admettant que nous ayons uniquement affaire à de l'acide gorlique, on calculerait :

a) Teneur en acides actifs d'après l' $\alpha_1$ , moyen de 60,7 :

<i>C. Welwitschii</i> ... ..	27,3 %
<i>C. glauca</i> ... ..	16,4 %
<i>H. Wightiana</i> ... ..	42,83 %
<i>H. anthelmintica</i> ... ..	22,87 %

b) Teneur en acides non saturés d'après les indices d'iode moyens des acides oléique et gorlique (136,6) :

<i>C. Welwitschii</i> ... ..	86,7 %
<i>C. glauca</i> ... ..	126,65 %
<i>H. Wightiana</i> ... ..	55,41 %
<i>H. anthelmintica</i> ... ..	66,75 %

c) L'indice d'acétyle nous permet de trouver :

<i>C. Welwitschii</i> ... ..	1,42 g d'OH pour 293,6 g d'acides totaux
<i>C. glauca</i> ... ..	1,98 g d'OH pour 293,1 g d'acides totaux
<i>H. Wightiana</i> ... ..	0,92 g d'OH pour 247,2 g d'acides totaux
<i>H. anthelmintica</i> ... ..	1,54 g d'OH pour 244,4 g d'acides totaux

Les teneurs en acides dioxy seraient les suivantes :

<i>C. Welwitschii</i> ... ..	2,8 %
<i>C. glauca</i> ... ..	3,9 %
<i>H. Wightiana</i> ... ..	1,8 %
<i>H. anthelmintica</i> ... ..	3,0 %

Tenant compte de ces chiffres ainsi que de ceux se rapportant aux acides I-II, on obtient comme compositions présumées (voir tableau XV, p. 73).

En résumé, les acides A, solubles dans le mélange éther de pétrole éb. > 60°-CCl<sub>4</sub>, fournis par les acides I,

TABIEAU XV. — Compositions présumées des acides A extraits des résidus de distillation au moyen du dissolvant d'éther de pétrole léger — CCl<sub>4</sub>.

	<i>Caloncoba Welwitschii.</i>		<i>Caloncoba glauca.</i>		<i>Hydnocarpus Wightiana.</i>				<i>Hydnocarpus anthelmintica.</i>			
	Cristaux.	Faux mères.	Cristaux.	Faux mères.	Cristaux.	Faux mères.	Cristaux.	Faux mères.	Cristaux.	Faux mères.	Cristaux.	Faux mères.
I et II.												
Acides actifs ... ..	15,70	7,25	10,47	26,62	77,65	46,30	64,74	49,84	5,86	21,10	14,03	21,40
Acides non saturés non actifs.	61,33	79,10	60,05	60,64	1,38	29,70	27,92	?	80,60	73,80	77,11	69,22
Acides hydroxy ... ..	22,97	7,24	29,48 (1)	7,30	20,97	1,65	7,34	1,53	13,54	1,88	8,86	4,09
Acides saturés ou autres... ..		6,41	5,44		22,35		?			3,22		5,29
III.												
Acides actifs ... ..	27,3		16,4		42,83		22,87					
Acides non saturés non actifs.	59,4		?		12,58		43,88					
Acides hydroxy ... ..	2,8		3,9		1,80		3,—					
Acides saturés ou autres... ..	10,5		?		44,59		30,35					

(1) L'indice de saponification étant voisin de celui de l'acide palmitique (219), l'indice d'iode et l'αD étant faibles, nous estimons que la dose d'acide palmitique doit être assez élevée.

II, III, contiennent encore, selon le cas, des quantités importantes d'acides actifs, à côté d'acides non saturés non actifs et de traces d'acides saturés. En général, les acides dioxy ou les acides lactoniques ainsi que les acides inférieurs provenant de l'oxydation totale des composés non saturés n'existent qu'à l'état de traces.

**Acide B** (tableau XVI).

Rappelons que les acides B sont formés de produits goudronneux qui ont précipité quand, à la solution des acides bruts dans  $\text{CCl}_4$ , on a ajouté un excès d'éther de pétrole éb.  $> 55^\circ$ . Ils doivent nécessairement avoir une composition sensiblement différente de celle des acides A.

a) Pour autant que l'opacité permettait une lecture polarimétrique précise, l' $\alpha_D$  de leur solution chloroformique est sensiblement nul. Il paraît donc normal d'admettre que la teneur en acides actifs de chaulmoogra est faible ou nulle.

b) L'indice d'iode relativement bas est consécutif à la disparition d'un certain nombre de composés à liaison éthylénique.

c) L'indice d'acétyle proportionnellement peu élevé indique une dose nullement exagérée d'acides hydroxy.

d) L'indice de saponification généralement supérieur à la moyenne dénote un poids moléculaire faible; de plus, la différence entre l'indice de saponification et l'indice de neutralisation est parfois élevée.

e) Il a été trouvé que l'éther de pétrole léger ne prend que des quantités négligeables d'acides; on conclura à la présence d'une dose importante de composés oxydés. La détermination de l'oxygène actif — correspondant aux peroxydes — selon Lea, détermination plus précise que

TABLEAU XVI. — Acides B. (Insolubles dans l'éther de pétrole — CCl<sub>4</sub>.)

Espèce botanique.	Origine des résidus de la distillation.	Indice de neutralisation.	Indice de saponification.	Indice d'esters.	Poids moléculaire moyen.	Indice d'iode (Wrs.).	Indice d'acétyle (ANDR.).	Olf en mgr pour 1 gr d'acide.	Oxygène actif	
									Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N/1000	O <sub>2</sub> eu γ
<i>C. Welwitschii.</i>	Acides solides I et II.	167,2	228,20	61,0	246,—	67,12	25,13	7,15	17,24	137,9
	Acides liquides III.	453,2	198,5	45,3	282,65	87,22	26,71	7,56	7,52	60,2
	Acides solides I et II.	195,19	250,04	54,85	224,4	64,05	22,82	6,47	19,—	152,—
<i>C. glauca</i> ...	Acides liquides III.	172,87	217,12	44,25	258,4	70,09	33,39	9,46	14,9	119,—
	Acides I, II, III réunis.	176,25	222,83	46,58	251,8	62,63	24,53	6,95	12,16	97,3
<i>L. dentata</i> ...	Acides solides I.	207,08	248,25	41,17	226,—	62,43	44,04	12,46	17,72	141,76
<i>H. Wightiana</i> ...	Acides solides II.	224,83	285,52	60,73	196,5	73,13	33,48	9,50	6,—	48,—
	Acides liquides III.	193,95	271,98	78,03	206,23	66,40	34,54	9,78	16,—	128,—
	Acides solides I.	203,70	235,8	33,10	237,90	73,34	34,65	9,81	5,1	40,8
<i>H. anthelmintica</i>	Acides solides II.	196,94	262,02	65,08	214,1	72,35	14,94	4,23	6,4	51,—
	Acides liquides III.	191,10	263,1	72,30	213,—	69,77	33,40	9,46	6,2	49,6

le dosage *in globo* de tous les acides oxydés, ne conduit cependant pas à des teneurs élevées en oxygène (1).

Les dernières observations, jointes au fait que l'indice d'iode n'est pas tellement éloigné de la normale, paraissent contradictoires à première vue. En réalité la contradiction est plus apparente que réelle, puisque :

α) On peut se trouver en présence d'acide gorlique à deux liaisons éthyléniques dont une seule est oxydée;

β) Dans le cas d'acides à une seule liaison éthylénique, certains auteurs américains (2) admettent qu'une fois la double soudure saturée sous forme de peroxyde, deux cas peuvent se produire :

desmolyse et formation d'aldéhyde et d'un acide moins carboné;

formation d'une nouvelle liaison éthylénique, conjuguée à la précédente, qui, à son tour, peut être oxydée.

De ces considérations nous croyons pouvoir déduire qu'en fait d'acides, trois groupes peuvent former les produits examinés :

α) Acides oxy et dioxy résultant de l'oxydation plus ou moins poussée des acides non saturés;

β) Acides inférieurs monobasiques et acides polybasiques formés les uns et les autres par oxydation totale des acides non saturés avec rupture des liaisons éthyléniques;

γ) Acides lactoniques, provenant de la déshydratation

---

(1) Il est curieux de noter, à ce sujet, le rapport qui unit l'indice d'iode à la teneur en oxygène actif. Les déterminations sont toutefois trop peu nombreuses et les valeurs obtenues trop rapprochées pour construire une courbe; toujours est-il que les beurres d'*Hydnocarpus* ne semblent pas se comporter d'une façon identique aux beurres de *Calocoba*.

(2) DEATHERAGE and MATIL, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 1425 (1939)

de l'acide oxy, formés dans un des stades de l'oxydation de la liaison éthylénique du noyau penténique. L'existence de ces acides se justifie, notamment, par la différence entre l'indice de saponification et l'indice de neutralisation à laquelle nous avons fait allusion.

Selon l'origine des résidus examinés, il y aura plus de probabilité à avoir l'une ou l'autre de ces alternatives :

a) Les acides I et II, formés principalement d'acides chaulmoogrique, hydnocarpique et oléique, peuvent donner lieu à la formation de :

α) acides bi- ou tribasiques, résultant de la rupture du noyau penténique des acides de chaulmoogra;

β) aldéhydes et acides pélargonique et azélaïque provenant de l'oxydation de l'acide oléique;

γ) lactones α-γ en C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub>.

b) Les acides liquides III, outre les acides bi- et tribasiques et ceux provenant de la décomposition de l'acide oléique, peuvent contenir de l'acide adipique (bibasique en C<sub>6</sub>) et un acide tribasique n-nonane-α-α'-γ-carboxylique fourni par la décomposition de l'acide gorlique.

Si les trois séries d'acides peuvent se former simultanément, il nous paraît vraisemblable, d'après les données expérimentales, que le stade ultime de la dégradation est parfois dépassé et que la formation d'aldéhydes, éventuellement d'acides lactoniques est prédominante.

En effet, dans les produits obtenus à partir des résidus des acides solides I et II :

a) la différence entre les indices de saponification et de neutralisation est parfois élevée : 61 pour les acides de *C. Welwitschii*; 55 pour ceux de *C. glauca*; 41 et 61 pour ceux de *H. Wightiana*; 33,1 et 65 pour ceux de *H. anthelmintica*.

b) l'indice d'acétyle, peu important, indique l'absence de quantités élevées d'acides alcool;

c) l'indice d'iode est relativement faible; les liaisons éthyléniques sont donc ou partiellement saturées par la formation de peroxydes et d'acides oxy ou dioxy partiellement lactonisés, ou rompues par la formation d'aldéhydes et d'acides polybasiques.

Dans le cas des acides liquides III, on voit une différence très nette entre les produits fournis par les *Caloncoba* et les *Hydnocarpus*. Dans les premiers :

a) la différence indice de saponification — indice de neutralisation est souvent moins élevée;

b) l'indice d'acétyle est plus élevé;

c) la teneur en oxygène actif est plus élevée;

d) l'indice d'iode est plus élevé.

La décomposition n'a donc pas été poussée fort loin et la formation d'aldéhydes et d'acides lactoniques est moins importante.

Par contre, dans les *Hydnocarpus*, les résidus des acides III ne diffèrent pas essentiellement des autres résidus, si ce n'est qu'ils semblent plus riches en acides lactoniques. Ceci se justifie, outre par la différence I. de S. — I. de N. très élevée observée, également par les indices d'iode et de Lea faibles.

\*

\*\*

En résumé, il résulte des recherches faites sur les résidus de la distillation des esters éthyliques que ceux-ci contiennent :

a) des quantités parfois importantes de constituants normaux des huiles de chaulmoogra : acides hydnocarpique, chaulmoogrique, gorlique, oléique et palmitique;

b) des produits d'oxydation partielle des constituants non saturés représentés par les peroxydes, les acides oxy ou dioxy correspondants;

c) des produits résultant d'une oxydation plus poussée qui a donné lieu à la rupture du noyau penténique avec formation des acides di et tribasiques correspondants; il nous paraît cependant qu'une grande partie des acides  $\alpha$   $\alpha'$   $\gamma$  carboxyliques a été déshydratée et transformée en acides lactoniques correspondants;

d) des produits d'oxydation totale de l'acide oléique et de l'acide gorlique en très faibles quantités.

L'irritation que provoquent les huiles de chaulmoogra vieilles <sup>(1)</sup> peut donc être attribuée, outre aux produits qui sont les constituants normaux des graisses rances, aux acides lactoniques, qui se forment fréquemment aux dépens des acides carboxylés en  $\alpha$  et  $\gamma$  résultant de l'oxydation et de la desmolysse des noyaux penténiques.

#### CHAPITRE IV.

##### CONCLUSIONS ET COMMENTAIRES.

1. Le but des présentes recherches était, en ordre principal, la détermination la plus complète possible de la valeur de plusieurs espèces de Flacourtiacées actives, indigènes ou acclimatées à la Colonie.

Elles répondaient à une nécessité d'ordre scientifique d'abord, puisque la composition chimique de plusieurs d'entre elles est complètement inconnue, d'ordre thérapeutique ensuite, puisqu'on ne peut plus se contenter de juger de leur valeur par le seul pouvoir rotatoire.

---

(1) Nous ne faisons allusion ici qu'à l'irritation particulière due à des huiles vieilles et non aux phénomènes d'intoxication que produisent les acides actifs de chaulmoogra. D'après BUU-HÔI et R. RATSIMAMANGA [*Bull. Soc. Chim. Biol.*, XXIII, 459 (1941)], ces derniers seraient dus à la présence de la liaison éthylénique dans le noyau cyclique de la molécule. L'hydrogénation, supprimant celle-ci, garde néanmoins au produit son efficacité curative.

C'est pourquoi nous avons jugé qu'il était indispensable d'étudier de chaque espèce :

a) les graines, afin de connaître la dose de beurre actif qu'elles peuvent fournir;

b) la matière grasse, afin de déterminer avec le plus de précision possible la nature et la quantité de chacun des acides gras formant les glycérides actifs;

c) les résidus de la distillation des esters éthyliques, afin d'être renseigné sur les produits de décomposition, irritants pour le malade, qui accompagnent presque toujours les huiles ou esters bruts.

Nous avons rappelé, au cours du travail, que nous n'avions pas toujours à notre disposition du matériel frais; nous devons rappeler également que nous ne possédions guère l'outillage perfectionné dont notamment Cole et Cardoso ont pu se servir. Ces deux circonstances sont cause de ce que les compositions chimiques quantitatives détaillées pour les Oncobées (p. 44) et les Pangiées-Hydnocarpinées (p. 61) n'ont guère de valeur absolue. D'une part, parce que les acides actifs de chaulmoogra n'ont pas la stabilité des composés acycliques; d'autre part, parce que la brutalité du traitement peut avoir contribué à augmenter la teneur en produits de décomposition qui se sont accumulés dans les résidus de la distillation. Ceux-ci contiennent encore des quantités notables d'acides actifs, comme le montrent l' $\alpha$ , parfois élevé de certaines fractions et le fait que nous sommes parvenu à en isoler un mélange d'acides hydnocarpique et chaulmoogrique.

Les teneurs en acides actifs doivent donc être augmentées de quelques pour-cent au détriment de la teneur en « fatty acids » et résidus.

La composition de ces derniers est assez délicate à établir; outre les acides actifs retenus, on y signale tous les composés qui se retrouvent en général dans les produits d'altération des matières grasses.

Nous avons pu mettre en évidence la présence d'acides oxy, d'acides peroxydés, probablement d'acides lactoniques  $\alpha$   $\gamma$ , d'acides à poids moléculaire plus faible que  $C_{16}$ , ainsi que d'aldéhydes. Ces deux séries de composés résultent de la rupture de la liaison éthylénique.

Nos recherches confirment ainsi l'opinion émise par Paget, Trevan et Atwood que les beurres actifs pourraient contenir de l'acide lactonique; ces auteurs ont pu expérimenter que les fractions particulièrement riches en ces composés donnent lieu *in vivo* à de l'irritation.

En guise de conclusion il se recommande, en vue de la préparation des produits médicinaux :

a) de traiter les graines les plus fraîches possible et de prendre pour la conservation de la matière grasse épurée les précautions d'usage;

b) quand les beurres sont estérifiés, de procéder à la rectification de ces derniers, afin d'éliminer la plus grande partie des produits oxydés et lactonisés et les aldéhydes venant de la dégradation de la molécule d'acide; éventuellement, comme déjà le recommandait Perkins en 1922 <sup>(1)</sup>, de soumettre les esters à un entraînement à la vapeur et à une iodisation subséquente.

2. Les avis des léprologues sont partagés quant à l'emploi des acides gras séparés ou en mélange. Nous ne toucherons pas ici à la présentation de la médication : huile, émulsion de savons de soude, esters éthyliques ou benzyliques.

Déjà en 1924, Rogers constatait que les sels des acides totaux, contenant plus d'acide hydnocarpique que d'acide chaulmoogrique, donnaient de meilleurs résultats.

K. Burschkies affirme que les esters non saturés de l'acide chaulmoogrique possèdent un effet thérapeutique

---

<sup>(1)</sup> *Philippine Journ. of Sci.*, 21, 9 (1922).

plus énergique que les esters saturés (1). Dans un travail postérieur, l'auteur rectifie en disant que les esters non saturés sont simplement mieux tolérés que les esters saturés, mais qu'au point de vue effet thérapeutique ils n'offrent dans le traitement de la lèpre expérimentale des animaux aucun avantage sur ces derniers (2).

Emerson et Anderson (3) déclarent que le chaulmoograte d'éthyle purifié est plus toxique que les esters éthyliques des acides gras totaux de l'huile de chaulmoogra.

Déjà en 1925, André signalait qu'il était parvenu à extraire de plusieurs huiles d'*Hydnocarpus* des fractions liquides montrant une déviation polarimétrique au moins aussi élevée que celle des fractions solides (4). Hashimoto (5) releva dans les fractions les moins solubles des acides mélangés de *Taraktogenos Kurzii* la présence d'acides gras supérieurs, optiquement actifs.

Les recherches de Cole et Cardoso ont montré qu'à côté des acides existant en quantité telle qu'il est possible de les isoler et de les identifier facilement, il en existe d'autres, — avec certitude dans le beurre d'*Hydnocarpus Wightiana*, — mais en quantité tellement faible qu'il faut avoir à sa disposition près de 200 litres d'esters pour pouvoir en retirer des quantités de l'ordre de 5 à 6 g.

Or, ces acides ont un poids moléculaire faible, un pouvoir rotatoire fort élevé et une température d'ébullition de beaucoup inférieure à celle des homologues supérieurs : hydnocarpique, chaulmoogrique et gorlique.

En administrant donc les acides hydnocarpique et chaulmoogrique séparés, extraits sous forme d'esters éthylique ou autre, les fractions inférieures, fortement actives,

(1) K. BURSCHKIES, *Angew. chem.*, 51, 772 (1938).

(2) K. BURSCHKIES, *Zentralbl. Bakt. Parasitenk.*, 144, 239 (1939).

(3) EMERSON and ANDERSON, *Proc. Soc. Exp. Biol. med.*, 32, 289 (1934).

(4) E. ANDRÉ, *C. R. Acad. Sc.*, 181, 1089 (1925).

(5) T. HASHIMOTO, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 47, 2325 (1925); 49, 1119 (1927).

sont perdues. Quand, par contre, on prescrit les acides totaux, elles sont conservées, mais dans ce cas les médications sont souvent lestées de composés solides ou inactifs, présents parfois en doses appréciables.

Dans aucun cas on n'atteint la solution idéale.

Il serait peut-être intéressant d'administrer, selon la nécessité, des fractions dont la teneur en différents constituants actifs est connue avec une approximation suffisante, plutôt que de forcer la dose d'huile au point qu'elle devienne intolérable pour le patient.

Ceci se fait déjà partiellement, quand on utilise l'*alepol*, préparation comprenant les sels de Na des acides d'*Hydnocarpus* fondant à faible température.

Il reste encore, dans l'éventualité où cette opinion viendrait à prévaloir, à choisir parmi les représentants de la flore indigène, ou parmi les espèces introduites, celles fournissant la meilleure huile pouvant servir de matière première pour de telles préparations.

D'après les recherches de Cole et Cardoso, le beurre d'*H. Wightiana* paraît être adéquat; il ne contiendrait que peu d'acides non actifs et serait riche en homologues inférieurs; c'est aussi celui montrant le pouvoir rotatoire le plus élevé.

Pour les espèces congolaises examinées, nous avons montré que le *C. Welwitschii* est le plus intéressant, malgré que le pouvoir rotatoire du beurre soit parfois dépassé par celui d'autres *Oncobées*.

3. On peut admettre que dans les essais thérapeutiques tentés jusqu'ici avec les dérivés de l'acide chaulmoogrique, on a opéré la plupart du temps sur le mélange acide chaulmoogrique + acide gorlique.

En effet, l'acide gorlique donne des esters éthyliques dont la température d'ébullition et le pouvoir rotatoire sont fort voisins de ceux des dérivés correspondants de

l'acide chaulmoogrique. Seuls l'indice d'iode — qui varie du simple au double — et l'aspect extérieur des acides gras — l'un solide, l'autre liquide à des températures supérieures à 6° — permettent de les distinguer.

Il est à prévoir que les vertus de ces deux acides ne sont pas rigoureusement identiques, puisque chez l'un la chaîne rectiligne est saturée, chez l'autre il y a une liaison éthylénique.

Si maintenant on remonte à l'origine de l'utilisation de ces espèces, on remarquera que les indigènes des Indes ont toujours donné la préférence, comme médication, au *T. Kurzii* et à *PH. Wightiana*. L'un contient, d'après Cole et Cardoso, la dose la plus élevée en acide gorlique notée jusqu'ici (22,6 %), l'autre, à côté de 12 % d'acide gorlique, 3,4 % d'homologues inférieurs à  $\alpha_7$  élevé.

La constatation est assez curieuse.

#### SAMENVATTING.

In de medische behandeling der lepra in onze Kolonie, werden, tot voor enkele jaren, louter pharmaceutische specialiteiten — voorbereid uit vetten van indische *Hydnocarpus*-soorten — voorgeschreven.

Sinds korten tijd echter, heeft men proeven genomen met vetten uit inheemsche Flacourtiaceën. Daarom scheen het den schrijver het gepaste oogenblik om over te gaan tot de grondige studie dezer zaden en vooral der vetten.

Om de therapeutische waarde der chaulmoogravetten te schatten, vergenoegde men zich met de bepaling van het draaiend vermogen. Nu heeft het onderzoek der laatste jaren uitgemaakt dat meer actieve glycerieden dit laatste kunnen veroorzaken. Naast de drie meest voortkomende : *hydnocarpus*-, *chaulmoogra*- en *gorlizuur*, werden ook sporen andere zuren ontdekt met laag moleculair gewicht

maar hoog  $\alpha_D$ . Het is nu nog niet gekend of al deze zuren dezelfde curatieve waarde bezitten; houdt men alléén rekening met het  $\alpha_D$ , dan zou men moeten besluiten dat deze met laag moleculair gewicht de hoogste waarde hebben.

Naast actieve bestanddeelen bevatten de chaulmoogra-oliën ook nog glycerieden met niet actieve vetzuren: palmitine- en oliezuur.

Het blijkt dus dat wanneer het eene of andere vet den zieke wordt ingespoten, er steeds een zeker onwerkzaam lest bij vermengd is.

Het ware misschien dan wel beter, zooals enkele medici dit plegen te doen, zekere meer actieve fracties in te spuiten dan andere. Maar, meer dan ooit, hoort het dan de samenstelling der vetten zoo nauwkeurig mogelijk te kennen.

Naar dat doel streeft de schrijver.

Werden onderzocht: *Caloncoba Welwitschii*, *C. glauca*, *Lindackeria dentata*, in Afrika inheemsche Oncobeënen; *Hydnocarpus Wightiana*, *H. anthelmintica*, ingevoerde Pangicëen-Hydnocarpineënen.

Door gefractioneerde cristallisatie der vetzuren, en distillatie der ethylesters, werden de verschillende bestanddeelen of afgezonderd, of bepaald.

Jammer genoeg, bleek dat door den ouderdom van het studiemateriaal een zekere hoeveelheid der actieve vetzuren gedeecomposeerd was. De schijnbare samenstelling der onderzochte vetten, uitgedrukt voor 100 totale vetzuren, wordt opgenomen op bladzijden 44 en 61.

Er werd ook getracht de natuur der « tarry acids » te bepalen.

Volgens zekere schrijvers zouden prikkelende stoffen deel uitmaken dezer distillatieresten. Het onderzoek toonde aan dat deze laatste gevormd zijn door deze

bestanddeelen die men meestal in ranzige of spontaan geoxydeerde vetzuren aantreft, plus lactonzuur dat de irriteering schijnt te veroorzaken.

Bij inspuiting van oude olie of van olie bereid uit oude zaden worden dezen laatste insgelijks in het organisme binnengevoerd wat voor den patient soms niet al te gunstige gevolgen kan hebben. Het hoort dus de voor medische doeleinden gebruikte vetten te bereiden uit verse vruchten; indien de vetten worden veresterd ware het wenschelijk de esters zorgzaam te distilleeren ten einde de ontbindingsproducten te verwijderen.

---

**TABLE DES MATIERES.**

	Pages.
INTRODUCTION .....	3
CHAPITRE PREMIER. — <i>Oncobées indigènes de notre Colonie</i> ... ..	9
§ 1. Botanique .....	9
§ 2. Analyse immédiate des graines .....	11
I. État de la question .....	11
II. Recherches personnelles .....	15
§ 3. Caractères du beurre et des acides gras mélangés .....	16
§ 4. Composition chimique des acides gras .....	16
I. Cristallisation fractionnée .....	16
II. Rectification fractionnée des esters éthyléniques .....	21
III. Interprétation des résultats .....	25
1. Essai d'analyse quantitative .....	25
2. Compositions probables .....	30
3. Identification des acides .....	35
IV. Conclusions .....	43
CHAPITRE II. — <i>Hydnocarpus cultivés</i> .....	47
§ 1. Botanique .....	47
§ 2. État de la question .....	49
§ 3. Recherches nouvelles sur les beurres et acides gras mélangés. ....	51
§ 4. Compositions chimiques des acides gras .....	51
I. Cristallisation fractionnée .....	51
II. Rectification fractionnée des esters éthyliques .....	52
III. Interprétation des résultats .....	54
1. Compositions probables .....	54
2. Identification des acides .....	58
IV. Conclusions .....	61
CHAPITRE III. — <i>Etude des « tarry acids » et résidus de la distil-</i> <i>lation</i> .....	62
CHAPITRE IV. — <i>Conclusions et commentaires</i> .....	79
SAMENVATTING .....	84
TABLE DES MATIÈRES .....	86





### Tome VII.

1. STRUYF, le R. P. I., *Les Bakongo dans leurs légendes* (280 pages, 1936) . . . fr. 165 »
2. LOTAR, le R. P. L., *La grande chronique de l'Ébangi* (99 p., 1 fig., 1937) . . . fr. 45 »
3. VAN CAENEGHEM, de E. P. R., *Studie over de gewoontelijke strafbepalingen tegen het overspel bij de Baluba en Ba Lulua van Kasai* (Verhandeling welke in den Jaarlijkschen Wedstrijd voor 1937, den tweeden prijs bekomen heeft) (56 blz., 1938) . . . fr. 30 »
4. HULSTAERT, le R. P. G., *Les sanctions coutumières contre l'adultère chez les Nkundó* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1937) (53 pages, 1938) . . . fr. 30 »

### Tome VIII.

- HULSTAERT, le R. P. G., *Le mariage des Nkundó* (520 pages, 1 carte, 1938) . . . fr. 300 »

### Tome IX.

1. VAN WING, le R. P. J., *Études Bakongo. — II. Religion et Magie* (301 pages, 2 figures, 1 carte, 8 planches, 1938) . . . fr. 180 »
2. TIARKO FOURCHE, J. A. et MORLIGHEM, H., *Les communications des indigènes du Kasai avec les âmes des morts* (78 pages, 1939) . . . fr. 35 »
3. LOTAR, le R. P. L., *La grande Chronique du Bomu* (163 pages, 3 cartes, 1940) . . . fr. 90 »
4. GELDERS, V., *Quelques aspects de l'évolution des Colonies en 1938* (82 pages, 1941) . . . fr. 40 »

### Tome X.

1. VANHOYE, J., *Essai de droit coutumier du Ruande* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1940) (125 pages, 1 carte, 13 planches, 1941) . . . fr. 85 »
2. OLBRECHTS, F. M., *Bijdrage tot de kennis van de Chronologie der Afrikaansche plasticiek* (38 blz., X pl., 1941) . . . fr. 40 »
3. DE BEAUCOURIS, le R. P. R., *Les Basongo de la Luniungu et de la Gobari* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1940) (472 p., 15 pl., 1 carte, 1941) . . . fr. 125 »
4. VAN DER KERKEN, G., *Le Mésoolithique et le Néolithique dans le bassin de l'Uele* (118 pages, 5 fig., 1942) . . . fr. 50 »
5. DE BOECK, le R. P. L.-B., *Premières applications de la Géographie linguistique aux langues bantoues* (219 pages, 75 figures, 1 carte hors-texte, 1942) . . . fr. 130 »

### Tome XI.

1. MERTENS, le R. P. J., *Les chefs couronnés chez les Ba Kongo orientaux. Étude de régime successoral* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1938) (455 pages, 8 planches, 1942) . . . fr. 250 »
2. GELDERS, V., *Le clan dans la Société indigène. Étude de politique sociale, belge et comparée* (72 pages, 1943) . . . fr. 30 »
3. SOHIER, A., *Le mariage en droit coutumier congolais* (248 pages, 1943) . . . fr. 120 »

### Tome XII.

1. LAUDE, N., *La Compagnie d'Ostende et son activité coloniale au Bengale* (260 pages, 7 planches et 1 carte hors-texte, 1944) . . . fr. 130 »
2. WAUTERS, A., *La nouvelle politique coloniale* (198 pages, 1945) . . . fr. 65 »
3. JENTGEN, J., *Études sur le droit cambiaire préliminaires à l'introduction au Congo belge d'une législation relative au chèque. — 1<sup>re</sup> partie : Définition et nature juridique du chèque envisagé dans le cadre de la Loi uniforme issue de la Conférence de Genève de 1931* (200 pages, 1945) . . . fr. 85 »

### Tome XIII.

- VAN DER KERKEN, G., *L'Ethnie Mongo :*
1. Vol. I. Première partie : *Histoire, groupements et sous-groupements, origines.* Livre I (XII-564 pages, 1 carte, 3 croquis hors-texte, 1944) . . . fr. 300 »
  2. Vol. I. Première partie. Livres II et III (X-639 pages, 1 carte, 3 croquis et 64 planches hors-texte, 1944) . . . fr. 465 »

## SECTION DES SCIENCES NATURELLES ET MÉDICALES

### Tome I.

1. ROBYNS, W., *La colonisation végétale des laves récentes du volcan Rumoka (laves de Kateruzi)* (33 pages, 10 planches, 1 carte, 1932) . . . fr. 45 »
2. DUBOIS, le Dr A., *La lèpre dans la région de Wamba-Pawa (Uele-Nepoko)* (87 pages, 1932) . . . fr. 40 »
3. LEPLAE, E., *La crise agricole coloniale et les phases du développement de l'agriculture dans le Congo central* (31 pages, 1932) . . . fr. 15 »
4. DE WILDEMAN, E., *Le port suffrutescens de certains végétaux tropicaux dépend de facteurs de l'ambiance!* (51 pages, 2 planches, 1933) . . . fr. 30 »

5. ADRIAENS, L., CASTAGNE, E. et VLASSOV, S., *Contribution à l'étude histologique et chimique du Sterculia Bequaerti De Wild.* (112 p., 2 pl., 28 fig., 1933) . . . fr. 70 »
6. VAN NITSEN, le Dr R., *L'hygiène des travailleurs noirs dans les camps industriels du Haut-Katanga* (248 pages, 4 planches, carte et diagrammes, 1933) . . . fr. 135 »
7. STEYAERT, R. et VRYDAGH, J., *Étude sur une maladie grave du cotonnier provoquée par les piqûres d'Helopeltis* (55 pages, 32 figures, 1933) . . . fr. 60 »
3. DELEVOY, G., *Contribution à l'étude de la végétation forestière de la vallée de la Lukuga (Katanga septentrional)* (124 p., 5 pl., 2 diagr., 1 carte, 1933) . . . fr. 120 »

#### Tome II.

1. HAUMAN, L., *Les Lobelia géants des montagnes du Congo belge* (52 pages, 6 figures, 7 planches, 1934) . . . fr. 45 »
2. DE WILDEMAN, E., *Remarques à propos de la forêt équatoriale congolaise* (120 p., 3 cartes hors-texte, 1934) . . . fr. 80 »
3. HENRY, J., *Étude géologique et recherches minières dans la contrée située entre Ponthicrille et le lac Kiru* (51 pages, 6 figures, 3 planches, 1934) . . . fr. 50 »
4. DE WILDEMAN, E., *Documents pour l'étude de l'alimentation végétale de l'indigène du Congo belge* (264 pages, 1934) . . . fr. 100 »
5. POLINARD, E., *Constitution géologique de l'Entre-Lulua-Bushimaie, du 7<sup>e</sup> au 8<sup>e</sup> parallèle* (74 pages, 6 planches, 2 cartes, 1934) . . . fr. 70 »

#### Tome III.

1. LEBRUN, J., *Les espèces congolaises du genre Ficus L.* (79 p., 4 fig., 1934) . . . fr. 35 »
2. SCHWEIZ, le Dr J., *Contribution à l'étude endémiologique de la malaria dans la forêt et dans la savane du Congo oriental* (45 pages, 1 carte, 1934) . . . fr. 25 »
3. DE WILDEMAN, E., TROLLI, GREGOIRE et OROLOVICH, *À propos de médicaments indigènes congolais* (127 pages, 1935) . . . fr. 50 »
4. DELEVOY, G. et ROBERT, M., *Le milieu physique du Centre africain méridional et la phytogéographie* (104 pages, 2 cartes, 1935) . . . fr. 50 »
5. LEPLAE, E., *Les plantations de café au Congo belge. — Leur histoire (1881-1935). — Leur importance actuelle* (248 pages, 12 planches, 1936) . . . fr. 120 »

#### Tome IV.

1. JADIN, le Dr J., *Les groupes sanguins des Pygmées* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1935) (26 pages, 1935) . . . fr. 15 »
2. JULIEN le Dr P., *Bloedgroeponderzoek der Efé-pygmeeën en der omwonende Negerstammen* (Verhandeling welke in den jaarlijkschen Wedstrijd voor 1935 eene eervolle vermelding verwierf) (32 bl., 1935) . . . fr. 20 »
3. VLASSOV, S., *Espèces alimentaires du genre Artocarpus. — 1. L'Artocarpus integrifolia L. ou le Jacquier* (80 pages, 10 planches, 1936) . . . fr. 55 »
4. DE WILDEMAN, E., *Remarques à propos de formes du genre Uragoga L. (Rubiacees). — Afrique occidentale et centrale* (188 pages, 1936) . . . fr. 80 »
5. DE WILDEMAN, E., *Contributions à l'étude des espèces du genre Uapaga BAILL. (Euphorbiacées)* (192 pages, 43 figures, 5 planches, 1936) . . . fr. 100 »

#### Tome V.

1. DE WILDEMAN, E., *Sur la distribution des saponines dans le règne végétal* (94 pages, 1936) . . . fr. 50 »
2. ZAHLBRUCKNER, A. et HAUMAN, L., *Les lichens des hautes altitudes au Ruwenzori* (31 pages, 5 planches, 1936) . . . fr. 30 »
3. DE WILDEMAN, E., *À propos de plantes contre la lèpre (Crinum sp. Amaryllidacées)* (58 pages, 1937) . . . fr. 30 »
4. HISSETTE, le Dr J., *Onchocercose oculaire* (120 pages, 5 planches, 1937) . . . fr. 75 »
5. DUREN, le Dr A., *Un essai d'étude d'ensemble du paludisme au Congo belge* (86 pages, 4 figures, 2 planches, 1937) . . . fr. 50 »
6. STANER, P. et BOUTIQUE, R., *Matériaux pour les plantes médicinales indigènes du Congo belge* (228 pages, 17 figures, 1937) . . . fr. 120 »

#### Tome VI.

1. BURGEON, L., *Liste des Coléoptères récoltés au cours de la mission belge au Ruwenzori* (140 pages, 1937) . . . fr. 75 »
2. LUPERONNE, J., *Les terrasses du fleuve Congo au Stanley-Pool et leurs relations avec celles d'autres régions de la cuvette congolaise* (68 p., 6 fig., 1937) . . . fr. 35 »
3. CASTAGNE, E., *Contribution à l'étude chimique des légumineuses insecticides du Congo belge* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1937) (102 pages, 2 figures, 9 planches, 1938) . . . fr. 135 »
4. DE WILDEMAN, E., *Sur des plantes médicinales ou utiles du Mayimbe (Congo belge), d'après des notes du R. P. Wellens † (1894-1924)* (97 pages, 1938) . . . fr. 50 »
5. ADRIAENS, L., *Le Ricin au Congo belge. — Étude chimique des graines, des huiles et des sous-produits* (206 pages, 11 diagrammes, 12 planches, 1 carte, 1938) . . . fr. 180 »

### Tome VII.

1. SCHWETZ, le Dr J., *Recherches sur le paludisme endémique du Bas-Congo et du Kwango* (164 pages, 1 croquis, 1938) . . . . . fr. 85 »
2. DE WILDEMAN, E., *Dioscorea alimentaires et toxiques* (morphologie et biologie) (262 pages, 1938) . . . . . fr. 135 »
3. LEPJAE, E., *Le palmier à huile en Afrique, son exploitation au Congo belge et en Extrême-Orient* (108 pages, 11 planches, 1939) . . . . . fr. 90 »

### Tome VIII.

1. MICHOT, P., *Etude pétrographique et géologique du Ruwenzori septentrional* (271 pages, 17 figures, 48 planches, 2 cartes, 1938) . . . . . fr. 250 »
2. BOUCKAERT, J., CASIER, H., et JADIN, J., *Contribution à l'étude du métabolisme du calcium et du phosphore chez les indigènes de l'Afrique centrale* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1938) (25 pages, 1938) . . . . . fr. 18 »
3. VAN DEN BERGHE, L., *Les schistosomes et les schistosomoses au Congo belge et dans les territoires du Ruanda-Urundi* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1939) (154 pages, 14 figures, 27 planches, 1939) . . . . . fr. 135 »
4. ADRIAENS, L., *Contribution à l'étude chimique de quelques gommés du Congo belge* (100 pages, 9 figures, 1939) . . . . . fr. 70 »

### Tome IX.

1. POLINARD, E., *La bordure nord du socle granitique dans la région de la Lubi et de la Bushimai* (56 pages, 2 figures, 4 planches, 1939) . . . . . fr. 50 »
2. VAN RIEL, le Dr J., *Le Service médical de la Compagnie Minière des Grands Lacs Africains et la situation sanitaire de la main-d'œuvre* (58 pages, 5 planches, 1 carte, 1939) . . . . . fr. 40 »
3. DE WILDEMAN, E., Dr TROLLI, DRICOT, TESSITORE et M. MORTIAUX, *Notes sur des plantes médicinales et alimentaires du Congo belge* (Missions du « Foréami ») (VI-356 pages, 1939) . . . . . fr. 120 »
4. POLINARD, E., *Les roches alcalines de Chianga (Angola) et les tufs associés* (32 pages, 2 figures, 3 planches, 1939) . . . . . fr. 35 »
5. ROBERT, M., *Contribution à la morphologie du Katanga; les cycles géographiques et les pénéplaines* (59 pages, 1939) . . . . . fr. 30 »

### Tome X.

1. DE WILDEMAN, E., *De l'origine de certains éléments de la flore du Congo belge et des transformations de cette flore sous l'action de facteurs physiques et biologiques* (365 pages, 1940) . . . . . fr. 180 »
2. DUBOIS, le Dr A., *La lèpre au Congo belge en 1938* (60 pages, 1 carte, 1940) . . . . . fr. 35 »
3. JADIN, le Dr J., *Les groupes sanguins des Pygmoides et des nègres de la province équatoriale (Congo belge)* (42 pages, 1 diagramme, 3 cartes, 2 pl., 1940) . . . . . fr. 30 »
4. POLINARD, E., *Het doleriet van den sanenloop Sankuru-Bushimai* (42 pages, 3 figures, 1 carte, 5 planches, 1941) . . . . . fr. 45 »
5. BURGEON, L., *Les Colasposoma et les Euryope du Congo belge* (43 pages, 7 figures, 1941) . . . . . fr. 25 »
6. PASSAU, G., *Découverte d'un Céphalopode et d'autres traces fossiles dans les terrains anciens de la Province orientale* (14 pages, 2 planches, 1941) . . . . . fr. 20 »

### Tome XI.

1. VAN NITSEN, le Dr R., *Contribution à l'étude de l'enfance noire au Congo belge* (82 pages, 2 diagrammes, 1941) . . . . . fr. 40 »
2. SCHWETZ, le Dr J., *Recherches sur le Paludisme dans les villages et les camps de la division de Mongbwalu des Mines d'or de Kilo (Congo belge)* (75 pages, 1 croquis, 1941) . . . . . fr. 40 »
3. LEBRUN, J., *Recherches morphologiques et systématiques sur les caféiers du Congo* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1937) (184 p., 19 pl., 1941) . . . . . fr. 200 »
4. RODHAIN, le Dr J., *Etude d'une souche de Trypanosoma Cazalboui (Vivax)* (38 pages, 1941) . . . . . fr. 30 »
5. VAN DEN ABBELE, M., *L'Erosion. Problème africain* (30 pages, 2 planches, 1941) . . . . . fr. 20 »
6. STANER, P., *Les Maladies de l'Hevea au Congo belge* (42 p., 4 pl., 1941) . . . . . fr. 25 »
7. RESSELER, R., *Recherches sur la calcémie chez les indigènes de l'Afrique centrale* (54 pages, 1941) . . . . . fr. 40 »
8. VAN DEN BRANDEN, le Dr J.-F., *Le contrôle biologique des Néoarosphénamines (Néosalvarsan et produits similaires)* (71 pages, 5 planches, 1942) . . . . . fr. 40 »
9. VAN DEN BRANDEN, le Dr J.-F., *Le contrôle biologique des Glyphénarsines (Tryparsamide, Trypanarsyl, Novatoryl, Trypotane)* (75 pages, 1942) . . . . . fr. 40 »

**Tome XII.**

1. DE WILDEMAN, E., <i>Le Congo belge possède-t-il des ressources en matières premières pour de la pâte à papier?</i> (IV-156 pages, 1942) . . . . . fr.	70 »
2. BASTIN, R., <i>La biochimie des moisissures (Vue d'ensemble. Application à des souches congolaises d'Aspergillus du groupe « Niger » THOM. et CHURCH.)</i> (125 pages, 2 diagrammes, 1942) . . . . . fr.	70 »
3. ADRIAENS, L. et WAGEMANS, G., <i>Contribution à l'étude chimique des sols salins et de leur végétation au Ruanda-Urundi</i> (186 pages, 1 figure, 7 pl., 1943) . . . . . fr.	100 »
4. DE WILDEMAN, E., <i>Les later des Euphorbiacées. 1. Considérations générales</i> (68 pages, 1944) . . . . . fr.	40 »

**Tome XIII**

1. VAN NIESEN, R., <i>Le pian</i> (128 pages, 6 planches, 1944) . . . . . fr.	70 »
2. FALLON, F., <i>L'éléphant africain</i> (51 pages, 7 planches, 1944) . . . . . fr.	40 »
3. DE WILDEMAN, E., <i>A propos de médicaments antilépreux d'origine végétale. II. Les plantes utiles des genres Aconitum et Hydrocotyle</i> (86 pages, 1944) . . . . . fr.	45 »
4. ADRIAENS, L., <i>Contribution à l'étude de la toxicité du manioc au Congo belge</i> (Mémoire qui a obtenu une mention honorable au concours annuel de 1940) (140 pages, 1945) . . . . . fr.	80 »
5. DE WILDEMAN, E., <i>A propos de médicaments antilépreux d'origine végétale. III. Les plantes utiles du genre Strychnos</i> (105 pages, 1946) . . . . . fr.	65 »

**Tome XIV.**

1. SCHWETZ, le Dr J., <i>Recherches sur les Moustiques dans la Bordure orientale du Congo belge (Iac Kivu-lac Albert)</i> (94 pages, 1 carte hors-texte, 6 croquis, 7 photographies, 1944) . . . . . fr.	60 »
2. SCHWETZ, le Dr J. et DARTVELE, E., <i>Recherches sur les Mollusques de la Bordure orientale du Congo et sur la Bilharziose intestinale de la plaine de Kasemji, lac Albert</i> (77 pages, 1 carte hors-texte, 7 planches, 1944) . . . . . fr.	45 »
3. SCHWETZ, le Dr J., <i>Recherches sur le paludisme dans la bordure orientale du Congo belge</i> (216 pages, 1 carte, 8 croquis et photographies, 1944) . . . . . fr.	120 »

**Tome XV.**

1. ADRIAENS, L., <i>Recherches sur la composition chimique des flavocortuacées à huile chaulmoigrine du Congo belge</i> (87 pages, 1946) . . . . . fr.	60 »
--	------

**SECTION DES SCIENCES TECHNIQUES**

**Tome I.**

1. FONTAINAS, P., <i>La force motrice pour les petites entreprises coloniales</i> (188 pages, 1935) . . . . . fr.	60 »
2. HELLINGKX, L., <i>Etudes sur le Copal-Congo</i> (Mémoire couronné au Concours annuel de 1935) (61 pages, 7 figures, 1935) . . . . . fr.	35 »
3. DEVROEY, E., <i>Le problème de la Lukuga, exutoire du lac Tanganika</i> (130 pages, 14 figures, 1 planche, 1938) . . . . . fr.	90 »
4. FONTAINAS, P., <i>Les exploitations minières de haute montagne au Ruanda-Urundi</i> (59 pages, 31 figures, 1938) . . . . . fr.	55 »
5. DEVROEY, E., <i>Installations sanitaires et épuration des eaux résiduaires au Congo belge</i> (56 pages, 13 figures, 3 planches, 1939) . . . . . fr.	60 »
6. DEVROEY, E., et VAMBERLINDEN, R., <i>Le lac Kivu</i> (76 pages, 51 figures, 1939) . . . . . fr.	90 »

**Tome II.**

1. DEVROEY, E., <i>Le réseau routier au Congo belge et au Ruanda-Urundi</i> (218 pages, 62 figures, 2 cartes, 1939) . . . . . fr.	180 »
2. DEVROEY, E., <i>Habitatons coloniales et conditionnement d'air sous les tropiques</i> (228 pages, 94 figures, 33 planches, 1940) . . . . . fr.	200 »
3. LEGRAYE, M., <i>Grands traits de la Géologie et de la Minéralisation aurifère des régions de Kilo et de Molo (Congo belge)</i> (135 pages, 25 figures, 13 planches, 1940) . . . . . fr.	100 »

**Tome III.**

1. SIRONCK, R., <i>Mesures hydrographiques effectuées dans la région divagante du bief maritime du fleuve Congo. Observation des mouvements des alluvions. Essai de détermination des débits solides</i> (56 pages, 1941) . . . . . fr.	40 »
2. BETTE, R., <i>Aménagement hydro-électrique complet de la Lufira à « Chules Cornet » par régularisation de la rivière</i> (33 pages, 10 planches, 1941) . . . . . fr.	70 »
3. DEVROEY, E., <i>Le bassin hydrographique congolais, spécialement celui du bief maritime</i> (172 pages, 6 planches, 4 cartes, 1941) . . . . . fr.	125 »
4. DEVROEY, E. (avec la collaboration de DE BACKER, E.), <i>La réglementation sur les constructions au Congo belge</i> (290 pages, 1942) . . . . . fr.	100 »

**Tome IV**

1. DEVROEY, E., *Le béton précontraint aux Colonies. (Présentation d'un projet de pont démontable en éléments de série préfabriqués)* (48 pages, 9 planches hors-texte, 1944) . . . . . fr. 30 »
2. ALGRAIN, P., *Monographie des Matériels Algairn* (148 pages, 92 figures, 25 planches, 4 diagrammes et 3 tableaux hors-texte, 1944) . . . . . fr. 150 »

**COLLECTION IN-4°**

**SECTION DES SCIENCES MORALES ET POLITIQUES**

**Tome I.**

1. SCHERESTA, le R. P. P., *Die Bambuti-Pygmäen vom Hurü* (tome I) (1 frontispice, XVIII-440 pages, 16 figures, 11 diagrammes, 32 planches, 1 carte, 1938) . . . . . fr. 750 »

**Tome II.**

1. SCHERESTA, le R. P. P., *Die Bambuti-Pygmäen vom Hurü* (tome II) (XII-284 pages, 189 figures, 5 diagrammes, 25 planches, 1941) . . . . . fr. 400 »

**SECTION DES SCIENCES NATURELLES ET MÉDICALES**

**Tome I.**

1. ROBYNS, W., *Les espèces congolaises du genre Digitaria Hall* (52 pages, 6 planches, 1931) . . . . . fr. 60 »
2. VANDERYST, le R. P. H., *Les roches oolithiques du système schisto-calcaire dans le Congo occidental* (70 pages, 10 figures, 1932) . . . . . fr. 60 »
3. VANDERYST, le R. P. H., *Introduction à la phytogéographie agrostologique de la province Congo-Kasai. (Les formations et associations)* (151 pages, 1932) . fr. 66 »
4. SCAËTTA, H., *Les famines périodiques dans le Ruanda. -- Contribution à l'étude des aspects biologiques du phénomène* (42 pages, 1 carte, 12 diagrammes, 10 planches, 1932) . . . . . fr. 80 »
5. FONTAINAS, P. et ANSOTTE, M., *Perspectives minières de la région comprise entre le Nil, le lac Victoria et la frontière orientale du Congo belge* (27 pages, 2 cartes, 1932) . . . . . fr. 30 »
6. ROBYNS, W., *Les espèces congolaises du genre Panicum L.* (80 pages, 5 planches, 1932) . . . . . fr. 75 »
7. VANDERYST, le R. P. H., *Introduction générale à l'étude agronomique du Haut-Kasai. Les domaines, districts, régions et sous-régions géo-agronomiques du Vicariat apostolique du Haut-Kasai* (82 pages, 12 figures, 1933) . . . . . fr. 75 »

**Tome II.**

1. THOREAU, J., et DU TRIEU DE TERDONCK, R., *Le gîte d'uranium de Shinkolobwe-Kasolo (Katanga)* (70 pages 17 planches, 1933) . . . . . fr. 150 »
2. SCAËTTA, H., *Les précipitations dans le bassin du Kivu et dans les zones limitrophes du fossé tectonique (Afrique centrale équatoriale). -- Communication préliminaire* (108 pages, 28 figures, cartes, plans et croquis, 16 diagrammes, 10 planches, 1933) . . . . . fr. 180 »
3. VANDERYST, le R. P. H., *L'élevage extensif du gros bétail par les Bampombos et Baholos du Congo portugais* (50 pages, 5 figures, 1933) . . . . . fr. 45 »
4. POLINARD, E., *Le socle ancien inférieur à la série schisto-calcaire du Bas-Congo. Son étude le long du chemin de fer de Matadi à Léopoldville* (116 pages, 7 figures, 8 planches, 1 carte, 1934) . . . . . fr. 120 »

**Tome III.**

- SCAËTTA, H., *Le climat écologique de la dorsale Congo-Nil* (335 pages, 61 diagrammes, 20 planches, 1 carte, 1934) . . . . . fr. 300 »

**Tome IV.**

1. POLINARD, E., *La géographie physique de la région du Lublash, de la Bushimate et de la Lubi vers le 6° parallèle Sud* (38 pages, 9 figures, 4 planches, 2 cartes, 1935) . . . . . fr. 75 »
2. POLINARD, E., *Contribution à l'étude des roches éruptives et des schistes cristallins de la région de Bondo* (42 pages, 1 carte, 2 planches, 1935) . . . . . fr. 45 »
3. POLINARD, E., *Constitution géologique et pétrographique des bassins de la Kotto et du M'Bari, dans la région de Bria-Yalinga (Oubangui-Chari)* (160 pages, 21 figures, 3 cartes, 13 planches, 1935) . . . . . fr. 180 »

### Tome V.

1. ROBYS, W., *Contribution à l'étude des formations herbacées du district forestier central du Congo belge* (151 pages, 3 figures, 2 cartes, 13 planches, 1936) . . . fr. 180 »
2. SCAËTTA, H., *La genèse climatique des sols mondagnards de l'Afrique centrale. — Les formations végétales qui en caractérisent les stades de dégradation* (351 pages, 10 planches, 1937) . . . fr. 350 »

### Tome VI.

1. GYSIN, M., *Recherches géologiques et pétrographiques dans le Katanga méridional* (259 pages, 4 figures, 1 carte, 4 planches, 1937) . . . fr. 200 »
2. ROBERT, M., *Le système du Kundelungu et le système schisto-dolomitique* (Première partie) (108 pages, 1940) . . . fr. 90 »
3. ROBERT, M., *Le système du Kundelungu et le système schisto-dolomitique* (Deuxième partie) (35 pages, 1 tableau hors texte, 1941) . . . fr. 35 »
4. PASSAT, G., *La vallée du Lualaba dans la région des Portes d'Enfer* (66 pages, 1 figure, 1 planche, 1943) . . . fr. 60 »

### Tome VII

1. POLINAUD, E., *Etude pétrographique de l'entre Lulua-Lulubasi, du parallèle 7°30' S, à la frontière de l'Angola* (120 pages, 1 figure, 2 cartes hors texte, 1944) . . . fr. 100 »
2. ROBERT, M., *Contribution à la géologie du Katanga. — Le système des Kibaras et le complexe de base* (91 pages, 1 planche, 1 tableau hors texte, 1944) . . . fr. 75 »
3. PASSAT, G., *Les plus belles belles pépites extraites des gisements aurifères de la Compagnie minière des Grands Lacs Africains (Province Orientale — Congo belge)* (32 pages, 20 planches hors texte, 1945) . . . fr. 200 »

## SECTION DES SCIENCES TECHNIQUES

### Tome I.

1. MAURY, J., *Triangulation du Katanga* (140 pages, figure, 1930) . . . fr. 75 »
2. ANTHOINE, R., *Traitement des minerais aurifères d'origine fionienne aux mines d'or de Kilo-Moto* (163 pages, 63 croquis, 12 planches, 1933) . . . fr. 150 »
3. MAURY, J., *Triangulation du Congo oriental* (177 pages, 1 fig., 3 pl., 1934) . . . fr. 150 »

### Tome II.

1. ANTHOINE, R., *L'amalgamation des minerais à or libre à basse teneur de la mine du mont Tsi* (29 pages, 2 figures, 2 planches, 1936) . . . fr. 30 »
2. MOLLE, A., *Observations magnétiques faites à Elisabethville (Congo belge) pendant l'année internationale polaire* (120 pages, 16 fig., 3 pl., 1936) . . . fr. 135 »
3. DEHALU, M., et PAUWEN, L., *Laboratoire de photogrammétrie de l'Université de Liège. Description, théorie et usage des appareils de prises de vues, du stéréoplanigraphe C, et de l'Aéromultiplex Zeiss* (80 pages, 40 fig., 2 planches, 1938) . . . fr. 60 »
4. TONNEAU, R., et CHARPENTIER, J., *Etude de la récupération de l'or et des sables noirs d'un gravier alluvionnaire* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1938) (95 pages, 9 diagrammes, 1 planche, 1939) . . . fr. 100 »
5. MAURY, J., *Triangulation du Bas Congo* (41 pages, 1 carte, 1939) . . . fr. 45 »

### Tome III.

- HERMANS, L., *Résultats des observations magnétiques effectuées de 1931 à 1938 pour l'établissement de la carte magnétique du Congo belge* (avec une introduction par M. Dehalu) :
1. Fascicule préliminaire. — *Aperçu des méthodes et nomenclature des Stations* (88 pages, 9 figures, 15 planches, 1939) . . . fr. 120 »
  2. Fascicule I. — *Elisabethville et le Katanga* (15 avril 1933, 17 janvier 1935 et 1<sup>er</sup> octobre 1937-15 janvier 1938) (105 pages, 2 planches, 1941) . . . fr. 125 »
  3. Fascicule II. — *Kivu, Ruanda, Région des Parcs Nationaux* (20 janvier 1935-26 avril 1936) (133 pages, 27 figures, 21 planches, 1941) . . . fr. 200 »
  4. Fascicule III. — *Région des Mines d'or de Kilo-Moto, Iburu, Haut-Uele* (27 avril-16 octobre 1936) (74 pages, 9 figures, 15 planches, 1939) . . . fr. 120 »
  5. HERMANS, L., et MOLLE, A., *Observations magnétiques faites à Elisabethville (Congo belge) pendant les années 1933-1934* (83 pages, 1941) . . . fr. 100 »

### Tome IV.

1. ANTHOINE, R., *Les méthodes pratiques d'évaluation des gîtes secondaires aurifères appliquées dans la région de Kilo-Moto (Congo belge)* (218 pages, 56 figures, planches, 1941) . . . fr. 190 »
2. DE GRAND RY, G., *Les graben africains et la recherche du pétrole en Afrique orientale* (77 pages, 4 figures, 1941) . . . fr. 65 »
3. DEHALU, M., *La gravimétrie et les anomalies de la pesanteur en Afrique orientale* (86 pages, 15 figures, 1943) . . . fr. 70 »



Sous presse.

- VAN DER KERKEN, G., *L'Ethnie Mongo* :  
 Vol. II et III. Deuxième partie : Visions, Représentations et Explications du monde.  
 Dr PETER SCHUMACHER, M. A., *Expedition zu den zentralafrikanischen Kivu-Pygmäen*  
 (in-4°) :  
 I. Die physische und soziale Umwelt der Kivu-Pygmäen;  
 II. Die Kivu-Pygmäen.  
 DUBOIS, A., *Chimiothérapie des Trypanosomiasés* (in-8°).  
 ROGER, E., *La pratique du traitement électrochimique des minerais de cuivre du Katanga*  
 (in-8°).  
 RESSELER, R., *Het droogbewaren van microbiologische wezens en hun reactieproducten.*  
*De droogtechniek* (in-8°).  
 VAN DE PUTTE, M., *Le Congo belge et la politique de conjoncture* (in-8°).  
 SCHWETZ, le Dr J., *Sur la classification et la nomenclature des Planorbidae* (Planorbinae  
 et Buliniidae) *de l'Afrique centrale et surtout du Congo belge* (in-8°).  
 SCHWETZ, le Dr J. et DARTEVELLE, E., *Synopsis des Planorbidae africains, principalement*  
*au Congo belge, contenus dans les collections du Musée de Tervueren en 1943* (in-4°).  
 PASSAU, G., *Gisements sous basalte au Kivu (Congo belge)* (in-8°).  
 DE WILDEMAN, E., *J. Gillet (S. J.) et le Jardin d'essais de Kisantu (1866-1893-1943)* (in-8°).  
 LOTAR, le R. P. L., *La grande Chronique de l'Uele* (in-8°).  
 DE WILDEMAN, E., *A propos de médicaments antiléprieux d'origine végétale. IV. Des Stro-*  
*phantus et de leur utilisation en médecine* (in-8°).  
 SCHWETZ, le Dr J. et DARTEVELLE, E., *Contribution à l'étude de la faune malacologique des*  
*grands lacs africains (1<sup>re</sup> étude : Les lacs Albert, Edouard et Kivu)* (in-8°).  
 SCHWETZ, le Dr J. et DARTEVELLE, E., *Sur l'origine des mollusques thalassoides du lac*  
*Tanganika* (in-8°).  
 SCHWETZ, le Dr J. et DARTEVELLE, E., *Contribution à l'étude de la faune malacologique des*  
*grands lacs africains (2<sup>e</sup> étude : Le lac Tanganika)* (in-8°).  
 SCHWETZ, le Dr J. et DARTEVELLE, E., *Contribution à l'étude de la faune malacologique des*  
*grands lacs africains (3<sup>e</sup> étude : Sur la faune malacologique du lac Moero, principa-*  
*lement d'après les récoltes de L. Slappers et les relations de cette faune avec celle*  
*de la rivière Luapula et du lac Bangwelo)* (in-8°).  
 DE CLEENE, N., *Le clan matrilineal dans la société indigène. Hier, aujourd'hui, demain*  
 (in-8°).  
 DUREN, le Dr A., *Les serpents venimeux du Congo belge* (in-8°).  
 POLINARD, E., *Le minéral de manganèse à polianite et hollandite de la Haute-Lulua* (in-8°).

BULLETIN DES SÉANCES DE L'INSTITUT ROYAL COLONIAL BELGE

	Belgique.	Congo belge.	Union postale universelle.
Abonnement annuel. . . . .	fr. 480.—	fr. 240.—	fr. 225.—
Prix par fascicule . . . . .	fr. 75.—	fr. 90.—	fr. 90.—

Tome I (1929-1930) . . . . .	608 pages	Tome IX (1938) . . . . .	871 pages
Tome II (1931) . . . . .	694 »	Tome X (1939) . . . . .	473 »
Tome III (1932) . . . . .	680 »	Tome XI (1940) . . . . .	598 »
Tome IV (1933) . . . . .	884 »	Tome XII (1941) . . . . .	592 »
Tome V (1934) . . . . .	738 »	Tome XIII (1942) . . . . .	510 »
Tome VI (1935) . . . . .	765 »	Tome XIV (1943) . . . . .	632 »
Tome VII (1936) . . . . .	636 »	Tome XV (1944) . . . . .	442 »
Tome VIII (1937) . . . . .	895 »		

<i>Table décennale du Bulletin des Séances 1930-1939</i> , par E. DEVROEY . . . . .	fr. 60 »
<i>Tienjarige inhoudstafel van het Bulletin der Zittingen 1930-1939</i> , door E. DEVROEY . . . . .	fr. 60 »

M. HAYEZ, Imprimeur de l'Académie royale de Belgique, rue de Louvain, 112, Bruxelles.  
 (Domicile légal : rue de la Chancellerie, 4)

Made in Belgium