

## **ANALYSE DU COMPORTEMENT THERMIQUE D'UNE SERIE DE DERIVES CAMPHORIQUES**

*A. Terol<sup>1</sup>\* B. Pauvert\*, A. Bouassab\*, P. Chevallet\*\* et  
G. Cassanas\*\*\**

\* LABORATOIRE DE CHIMIE GENERALE ET MINERALE

\*\* LABORATOIRE DE CHIMIE THERAPEUTIQUE

\*\*\* DEPARTEMENT DE PHYSIQUE INDUSTRIELLE, UNIVERSITE DE  
MONTPELLIER I, 15 AV. CHARLES FLAHAULT, 34060 MONTPELLIER, CEDEX,  
FRANCE

(Reçu le 10 octobre 1991)

Thermal analysis of a series of camphor derivatives has been studied by differential scanning calorimetry. Different behaviors with the appearance of glassy, amorphous, crystalline, polymorphous compounds and tautomeric mixture were detected.

These results have been confirmed by infrared spectroscopy and by X-ray diffraction.

**Keywords:** camphor derivatives, DSC, IR, X-ray

### **Introduction**

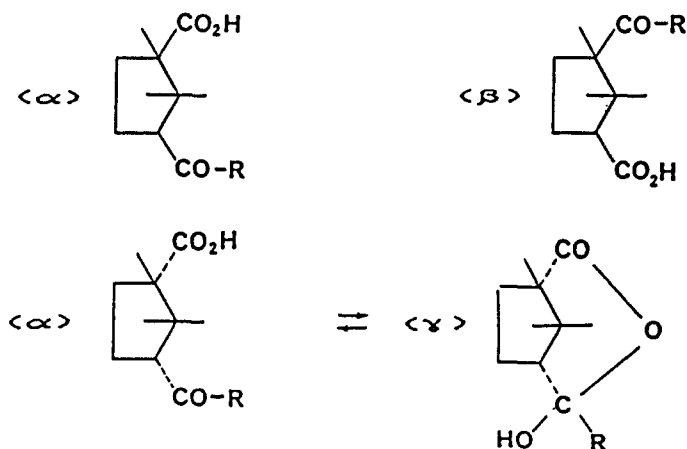
Les acides ortho-royl ( $\alpha$ ) et allo-royl ( $\beta$ ) sont des dérivés de l'acide camphorique. Certains présentent chez le rat une activité anorexigène intéressante, à côté parfois d'un net pouvoir cholérétique [1]. Ils sont préparés à partir de l'anhydride camphorique, par condensation avec différents composés aromatiques [2, 3].

Lors d'une étude thermoanalytique effectuée sur l'un d'entre eux [4], nous avons observé qu'ils pouvaient très facilement être obtenu sous diverses formes cristallines. Ces résultats nous ont incité à effectuer l'étude thermoanalytique, in-

---

<sup>1</sup> Auteur à qui la correspondance doit être adressée.

frarouge et par diffraction de rayons X de toute une série homogène d'acides ortho-royl ( $\alpha$ ). Or ces composés  $\alpha$  ou  $\beta$  sont des acides  $\gamma$  carbonyliques: les isomères cis notés ( $\alpha$ ) sont alors susceptibles de présenter la tautomérie chaîne = cycle (5) conduisant à la forme hydroxy-lactonique ( $\gamma$ ).



Afin, de faciliter l'analyse spectrale des divers produits, il nous a paru souhaitable, dans un premier temps d'étudier un certain nombre de composés soit dérivés (2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ , 8 $\alpha$ ), soit isomères géométriques (4 $\alpha$ , 4 $\alpha$ b) ou de position (5 $\alpha$ , 5 $\beta$ , 6 $\alpha$ , 7 $\alpha$ ) comparativement avec les acides camphoriques cis (1a) ou trans (1b) et la forme lactone 9 $\gamma$  (cf. Fig. 1).

Ce travail préliminaire permet donc de caractériser les bandes infrarouges des fonctions carboxylique, cétone et hydroxy-lactone, ainsi que le comportement thermique de chacun des produits.

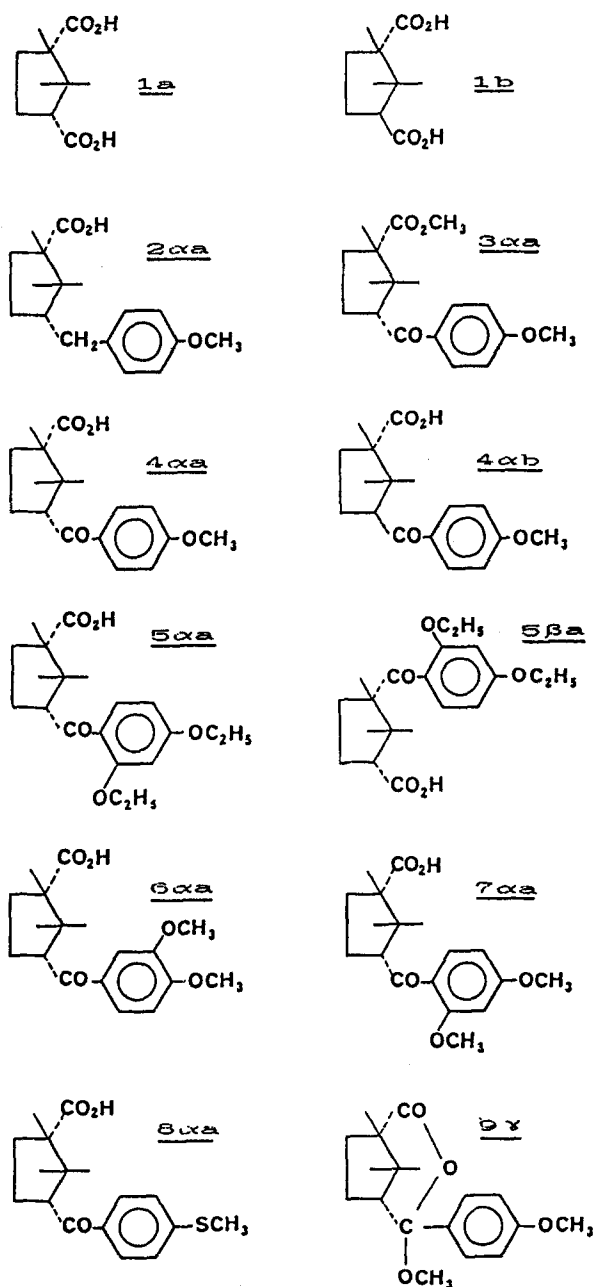
## Partie expérimentale

### Appareillage

L'analyse calorimétrique différentielle a été réalisée sur l'appareillage Perkin Elmer DSC-4 couplé avec l'ordinateur 3600 utilisant l'indium comme référence thermométrique et calorimétrique.

Toutes les manipulations calorimétriques ont été effectuées sous courant d'azote, sur des prises d'essais de 2 à 3 mg en capsules serties chauffées à 20 deg-min<sup>-1</sup>. Après fusion, tous les échantillons ont été refroidis rapidement, à 320 deg-min<sup>-1</sup>, puis à nouveau soumis à un chauffage à raison de 20 deg-min<sup>-1</sup>.

La modification de la transparence due aux changements de phases lors des phénomènes de fusion ou de recristallisation des échantillons, a été enregistrée à



**Fig. 1** Composés étudiés: acides camphorique cis (1a) et trans (1b); acides ortho-royl: 4αa, 4αb, 5αa, 6αa, 7αa, 8αa et dérivés 2αa, 3αa; acide allo-royl 5βa; 9γ

l'aide de l'appareil Mettler à détermination automatique de fusion, composé du four FP1 et du programmeur FP1.

Les diagrammes de diffraction X ont été réalisés sur un goniomètre CGR avec monochromateur et le cuivre comme anticathode ( $K\alpha=1.5405 \text{ \AA}$ ), pour une vitesse de  $15^\circ\theta/\text{heure}$  dont le réglage a été vérifié au moyen de l'enregistrement des diagrammes fournis par un échantillon de référence de gypse. La reproductibilité des mesures est de 2/100 de degré sur l'ensemble du diffractogramme.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer modèle 983 G, dans l'intervalle  $4000\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ . L'étude comparative a été effectuée en suspension dans le nujol et par compression en pastille de bromure de potassium sur les produits commerciaux et de synthèse, puis sur les composés deutériés obtenus par évaporation des solutions dans l'eau lourde.

### Réactifs

Excepté l'acide camphorique cis 1a qui est un produit commercial Merck, les autres composés ont été obtenus par synthèse [2, 3, 6]. Les produits 3 $\alpha$  et 9 $\gamma$  sont en mélange racémique, mais tous les autres sont optiquement actifs, leur pouvoir rotatoire  $[\alpha]_{20}^D$  mesuré dans le chloroforme est le suivant:

1a	:	$-44^\circ$	[6]	4 $\alpha$ a	:	$+19.9^\circ$	[2]	6 $\alpha$ a	:	$-20.4^\circ$	[3]
1b	:	$+46^\circ$	[6]	4 $\alpha$ b	:	$-91.1^\circ$	[2]	7 $\alpha$ a	:	$-51.4^\circ$	[2]
2 $\alpha$ a	:	$+66.5^\circ$	[1]	5 $\alpha$ a	:	$-55.2^\circ$	[3]	8 $\alpha$ a	:	$-50.4^\circ$	[1]
3 $\alpha$ a	:	$0^\circ$	[2]	5 $\beta$ a	:	$-29.4^\circ$	[3]	9 $\gamma$	:	$0^\circ$	[2]

## Résultats

### Spectroscopie infrarouge

Les fréquences des vibrations fondamentales des acides camphoriques cis et trans (1a, 1b), avant et après deutériation, sont présentées dans le Tableau 1.

Les vibrations des groupements carboxyliques ont été analysées. Les spectres présentent une large bande centrée à  $1696 \text{ cm}^{-1}$  (1a) et  $1692 \text{ cm}^{-1}$  (1b) qui a été identifiée au mode de vibration de valence  $\nu_{AC}C=O$ .

Les bandes d'absorption à  $1280 \text{ cm}^{-1}$  (1a) et  $1288 \text{ cm}^{-1}$  (1b) se déplacent après deutériation respectivement à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  et  $1310 \text{ cm}^{-1}$ : elles traduisent le mode de vibration  $\nu_{AC}C-O$  couplé à la vibration de déformation  $\delta_{AC}OH$  du groupement carboxylique associée sous forme de dimère [7].

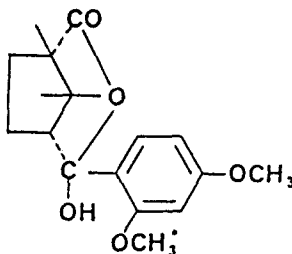
**Tableau 1** Fréquences infrarouges des groupements carboxyliques des acides camphoriques cis et trans (M: moyen; F: fort; entre parenthèses: fréquences des composés deutériés; AC: acide).

	1a		1b	
	cm <sup>-1</sup>	I	cm <sup>-1</sup>	I
$\delta_{ACOH} + \nu_{AC}C-O$	1410 (1060)	M	1377 (1071)	M
$\nu_{AC}C-O + \delta_{ACOH}$	1280 (1350)	F	1288 (1310)	F
$\gamma_{ACOH}$	942 (675)	F	925 (670)	F
$\nu_{AC}C=O$	1696 (1697)	F	1692 (1694)	F

Les bandes situées à 1410 cm<sup>-1</sup> pour le composé cis et à 1377 cm<sup>-1</sup> pour l'isomère trans sont attribuées au mode  $\delta_{ACOH}$  couplé à la vibration  $\nu_{AC}C=O$ , elles se déplacent après deutériation à 1060 cm<sup>-1</sup> pour 1a et à 1071 cm<sup>-1</sup> pour 1b.

Enfin, les bandes très fortes centrées à 942 cm<sup>-1</sup> pour 1a et 925 cm<sup>-1</sup> pour 1b et se déplaçant après deutériation respectivement à 675 cm<sup>-1</sup> et 670 cm<sup>-1</sup> caractérisent le mode de vibration de déformation  $\gamma_{ACOH}$ .

L'étude comparative du spectre de tous les autres composés a permis, outre l'attribution des modes de vibration  $\delta_{ACOH}$ ,  $\gamma_{ACOH}$ ,  $\nu_{AC}C=O$  et  $\nu_{AC}C-O$  des groupements carboxyliques, de caractériser les bandes d'absorption  $\nu_{CE}C=O$ ,  $\nu_{ES}C=O$ ,  $\nu_{LAC}C=O$  et  $\nu_{ALOH}$  relatives respectivement aux fonctions cétone, ester, lactone ainsi qu'à la fonction alcool de l'hydroxylactone 7 $\gamma$  (cf. Tableau 2).



En effet, l'analyse des spectres des composés 6 $\alpha$ a et 7 $\alpha$ a (cf. Fig. 2) révèle pour ce dernier une bande centrée à 1719 cm<sup>-1</sup>, un massif d'absorption  $\nu_{ALOH}$  très intense à 3258 cm<sup>-1</sup> et la disparition de la bande d'absorption  $\delta_{ACOH}$  couplée au mode de vibration  $\nu_{AC}C-O$  du groupement carboxylique et notamment de la bande  $\gamma_{ACOH}$  située à 974 cm<sup>-1</sup> dans le spectre du composé 6 $\alpha$ a.

Ces résultats sont en faveur de la structure hydroxylactone 7 $\gamma$  pour le composé 7 $\alpha$ a, même si un pic très fin centré à 1660 cm<sup>-1</sup> est observé qui peut par ailleurs être attribué à la vibration de valence  $\nu_{C=C}$  du noyau aromatique trisubstitué [8].

**Tableau 2** Fréquences infrarouges des acides allo-aryl 2 $\alpha$  - 8 $\alpha$ , de l'acide ortho-aryl 5 $\beta$ a et des lactones 7 $\gamma$  et 9 $\gamma$ . (ep.: épaulement f: faible; M: moyen; F: fort; AC: acide; AL: alcool; CE: cétone; LA: lactone; ES: ester).

	2 $\alpha$	3 $\alpha$	4 $\alpha$	4 $\alpha$ b	5 $\alpha$	5 $\beta$ a	6 $\alpha$	7 $\gamma$	8 $\alpha$	9 $\gamma$
	cm <sup>-1</sup> I	cm <sup>-1</sup> I	cm <sup>-1</sup> I	cm <sup>-1</sup> I	cm <sup>-1</sup> I	cm <sup>-1</sup> I	cm <sup>-1</sup> I	cm <sup>-1</sup> I	cm <sup>-1</sup> I	cm <sup>-1</sup> I
$\delta_{AC}OH + \nu_{AC}C-O$	1413 M		1417 ep	1374 M	1419 f	1423 f	1417 F		1402 F	
$\nu_{AC}C-O + \delta_{AC}COH$	1290 M		1292 M	1275 M	1289 ep	1272 M	1280 ep		1275 M	
$\nu_{AC}COH$	961 M		949 M	921 f	962 f	960 f	974 M		949 M	
$\nu_{AC}C=O$	1692 F		1693 F	1698 F	1699 F	1698 F	1688 F		1692 F	
$\nu_{CE}C=O$			1662 F	1664 F			1664 F		1661 F	
$\nu_{ES}C=O$										
$\nu_{LA}C-O$										1719 F
$\nu_{AL}OH$										3258 F
										1735 F

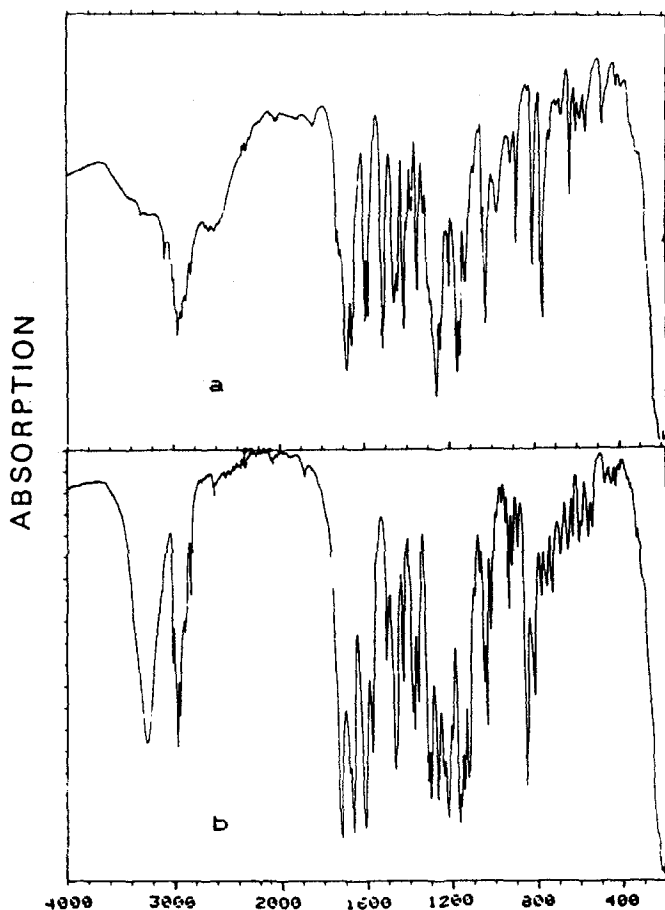


Fig. 2 Spectres infrarouges: (a) – composé 6 $\alpha$ ; (b) – composé 7 $\alpha$

La bande d'absorption  $\nu_{\text{LAC}=\text{O}}$  observée pour la lactone méthylée à  $1735\text{ cm}^{-1}$  est abaissée, pour le composé 7 $\gamma$ , à  $1719\text{ cm}^{-1}$ . Cet abaissement est certainement dû à une association moléculaire où interviendrait la fonction hydroxy-lactone qui serait responsable de la bande d'absorption  $\nu_{\text{ALOH}}$  liée à  $3258\text{ cm}^{-1}$ .

Ce phénomène est identique à celui observé avec la lactone méthylée et l'hydroxy-lactone correspondante de l'acide orthophtalaldéhydrique où la fréquence du mode de valence  $\nu_{\text{LAC}=\text{O}}$  s'abaisse à  $1738\text{ cm}^{-1}$ , conjointement avec l'apparition de la bande d'absorption  $\nu_{\text{ALOH}}$  à  $3250\text{ cm}^{-1}$  [5].

Excepté le composé 7 $\alpha$ , tous les autres acides (2 $\alpha$ , 4 $\alpha$ , 4 $\alpha$ b, 5 $\alpha$ , 5 $\beta$ a, 6 $\alpha$  et 8 $\alpha$ ) sont associés sous forme dimère, la vibration de valence  $\nu_{\text{AC}=\text{O}}$  du groupe carboxyle oscillant autour de  $1695\text{ cm}^{-1}$ . Notons toutefois que le spectre

du composé 5 $\beta$ a ne présente qu'un seul pic centré à 1698  $\text{cm}^{-1}$  dans la région des vibrations C=O; la présence d'un pic unique est aussi observée pour tous les acides aroyls  $\beta$  [3] et c'est certainement dû à une très faible différence de fréquence entre les vibrations  $\nu_{\text{AC}}\text{C}=\text{O}$  et  $\nu_{\text{CE}}\text{C}=\text{O}$ .

### Analyse thermique

Les températures de fusion de tous les composés étudiés et les enthalpies correspondantes sont données dans le Tableau 3. Excepté pour les composés 1a, 3 $\alpha$ a, 5 $\alpha$ a, 5 $\beta$ a, 7 $\gamma$  et 8 $\alpha$ a, les températures de fusion ne sont pas modifiées par le traitement thermique; ce dernier fait cependant apparaître plusieurs comportements quant à la nature des solides obtenus.

**Tableau 3** Températures et enthalpies de fusion des différents composés (Les points de fusion mesurés au banc Kofler n'ont pas été corrigés)

	$T_F / ^\circ\text{C}$			$\Delta H_F / \text{J.g}^{-1}$
	ACD	KOFLER		
1a	188.8	189.5	(6)	111.8
1b	176.6	179.6	(6)	131.3
2 $\alpha$ a	132.5	135	(1)	72.1
3 $\alpha$ a	76.7	76	(2)	96.3
4 $\alpha$ a	176.2	178	(2)	98.0
4 $\alpha$ b	132.0	136	(2)	92.0
5 $\alpha$ a	126.8	130	(3)	95.6
5 $\beta$ a	125.2	130	(3)	74.3
6 $\alpha$ a	152.2	154	(3)	119.1
7 $\gamma$	143.7	145	(2)	95.4
8 $\alpha$ a	120.3	124	(1)	69.7
9 $\gamma$	111.0	116	(2)	90.7

### Solides cristallins

Ainsi, les composés 1b, 2 $\alpha$ a, 4 $\alpha$ a recristallisent après refroidissement (cf. Fig. 3a): la transparence qui est maximale pour les composés fondus chute alors brutalement et la transmission de la lumière à travers l'échantillon solide devient nulle.

En outre, les thermogrammes obtenus lors de la deuxième montée en température sont parfaitement identiques à ceux des échantillons originaux.



### Solides vitreux

Après le traitement thermique, la transparence reste maximale et identique tout au long de la deuxième montée en température pour les composés 3 $\alpha$ a, 5 $\alpha$ a et 5 $\beta$ a (cf. Fig. 3b) ce qui dénote l'obtention d'un verre : le thermogramme obtenu lors de la deuxième montée en température est dépourvu d'endotherme et il est caractérisé par une ligne de base qui évolue constamment.

### Solides amorphes

Après refroidissement rapide, les produits 4 $\alpha$ b, 6 $\alpha$ a et 9 $\gamma$  deviennent amorphes. La transmission est maximale au début de la remontée en température mais elle s'annule brusquement quand les composés amorphes recristallisent (cf. Fig. 3c). Cette recristallisation se traduit par un exotherme sur le thermogramme, et elle est précédée par un endotherme très faible qui dénote une transition vitreuse (cf. Tableau 4).

**Tableau 4** Température de transition vitreuse  $T_v$  de recristallisation  $T_c$  et enthalpies de recristallisation correspondantes des composés obtenus à l'état semi-cristallins après traitement thermique

	$T_v /$ °C	$T_c /$ °C	$\Delta H_c /$ J·g <sup>-1</sup>
4 $\alpha$ b	39.4	81.2	-73.4
6 $\alpha$ a	33.4	53.4	-58.7
7 $\gamma$	36.0	90.0	-58.0
8 $\alpha$ a	40.0	95.0	-30.6
9 $\gamma$	36.2	52.4	-51.6

Cette transition vitreuse n'est pas observée lors du traitement des produits 3 $\alpha$ a, 5 $\alpha$ a et 5 $\beta$ a, soit car elle est trop faible pour être décelée soit parce qu'elle se produit à une température inférieure à 30°C. Rappelons que cette température de transition vitreuse  $T_v$  marque le passage de l'état vitreux au liquide surfondu [9].

### Polymorphisme

L'originalité des thermogrammes des produits 1a, 7 $\gamma$  et 8 $\alpha$ a est de présenter, après traitement thermique, plusieurs endothermes. Ils correspondent à l'apparition de modifications cristallines pour les composés 1a et 8 $\alpha$ a; par contre, ils sont dû pour le composé 7 $\gamma$ , à l'apparition de la tautomérie chaîne-cycle précédemment décrite.

#### *Composé 1a*

Ainsi, lors de la deuxième montée en température, outre un effet endothermique peu énergétique décelé à 126°C ( $\Delta H=1.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ), le composé 1a présente un

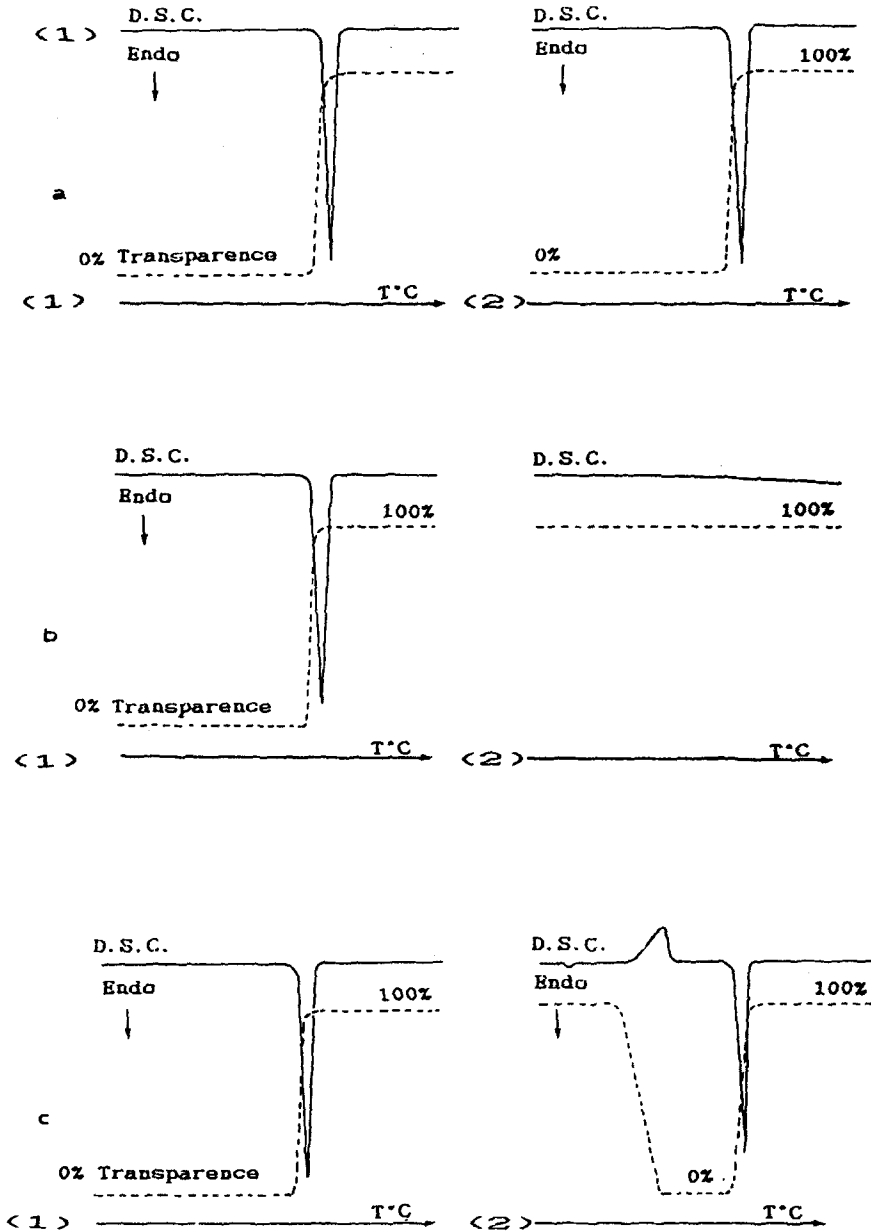


Fig. 3 Courbes ACD et de transparence obtenues (1) au cours de la première montée en température; (2) au cours de la seconde montée en température après refroidissement rapide de l'échantillon. 3a - composés 1b, 2 $\alpha$ a, 4 $\alpha$ a; 3b - composés 3 $\alpha$ a, 5 $\alpha$ a, 5 $\beta$ a; 3c - composés 4 $\alpha$ b, 6 $\alpha$ a, 9 $\gamma$  (\*: Température onsets)

autre endotherme précédant la fusion (cf. Fig. 4b). Situé à 178.6°C, cet endotherme correspond aussi à une fusion ainsi que le montre l'évolution de la transparence. Par contre, l'incident situé à 126.6°C ne s'accompagne pas d'une variation de la transparence, il relève donc une transition solide-solide.

L'intensité de l'endotherme de transition varie peu après chaque cycle chauffage-refroidissement du composé 1a, alors qu'elle augmente de façon notable pour le nouveau pic de fusion (cf. Fig. 4c). Le phénomène observé en analyse calorimétrique différentielle s'accompagne de modifications au niveau des diffractogrammes (cf. Fig. 5).

En effet, alors que les spectres infrarouge du produit initial 1a et des échantillons trempés sont identiques, leurs diagrammes de diffraction X font apparaître de nouvelles raies: la plus importante se situe à  $8.16^\circ\theta$ , son intensité augmentant progressivement avec le nombre de cycles chauffage-refroidissement.

Il y a donc apparition d'une nouvelle forme cristalline fondant à 178.6°C. Son existence est favorisée par un refroidissement rapide et répété de la forme haute initiale 1a<sub>1</sub>, (I) fondue ( $T_F=188.8^\circ\text{C}$ ).

La forme basse 1a<sub>2</sub> (II) semble en outre être obtenue grâce à une transition solide-solide s'effectuant à 126.6°C et le peu d'énergie à fournir ( $4.3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  au maximum) doit correspondre au passage d'une structure centrosymétrique I à non centrosymétrique II.

#### *Composé 8αa*

L'étude des divers traitements thermiques du composé 8αa montre tout d'abord une recristallisation partielle de l'échantillon fondu (cf. Fig. 6b). C'est apparemment la seule différence notable de comportement avec le composé 7γ.

En effet, tous deux deviennent semi-cristallins: après le premier traitement thermique pour 7γ (cf. Fig. 7b), après le deuxième traitement thermique pour 8αa (cf. Fig. 6c). Les températures de transitions vitreuses et de recristallisations ainsi que les enthalpies correspondantes sont données dans le Tableau 4.

Pour ces deux composés, un nouveau endotherme de fusion apparaît aussi sur leur thermogramme et son intensité augmente après chaque cycle chauffage-refroidissement, comme pour le composé 1a. Toutefois, il se positionne ici différemment par rapport au pic de fusion du produit original: avant, à 136.7°C pour le composé 7γ ( $T_F=143.7$ ) (cf. Fig. 7b), après à 129°C pour le composé 8αa ( $T_F=120.3^\circ\text{C}$  (cf. Fig. 6b).

De plus, l'allure des exothermes fait apparaître deux minimums qui correspondent à deux recristallisations successives, comme le confirme l'évolution de la transparence (7γ cf. Fig. 7b; 8αa: Fig. 6c).

Pour le composé 8αa, si on effectue le traitement thermique à 125°C, juste après le premier endotherme, il y a recristallisation totale car la transparence devient nulle (cf. Fig. 6c) et la nouvelle remontée en température ne met en évidence qu'un seul endotherme de fusion, le dernier, à 129°C (cf. Fig. 6d).

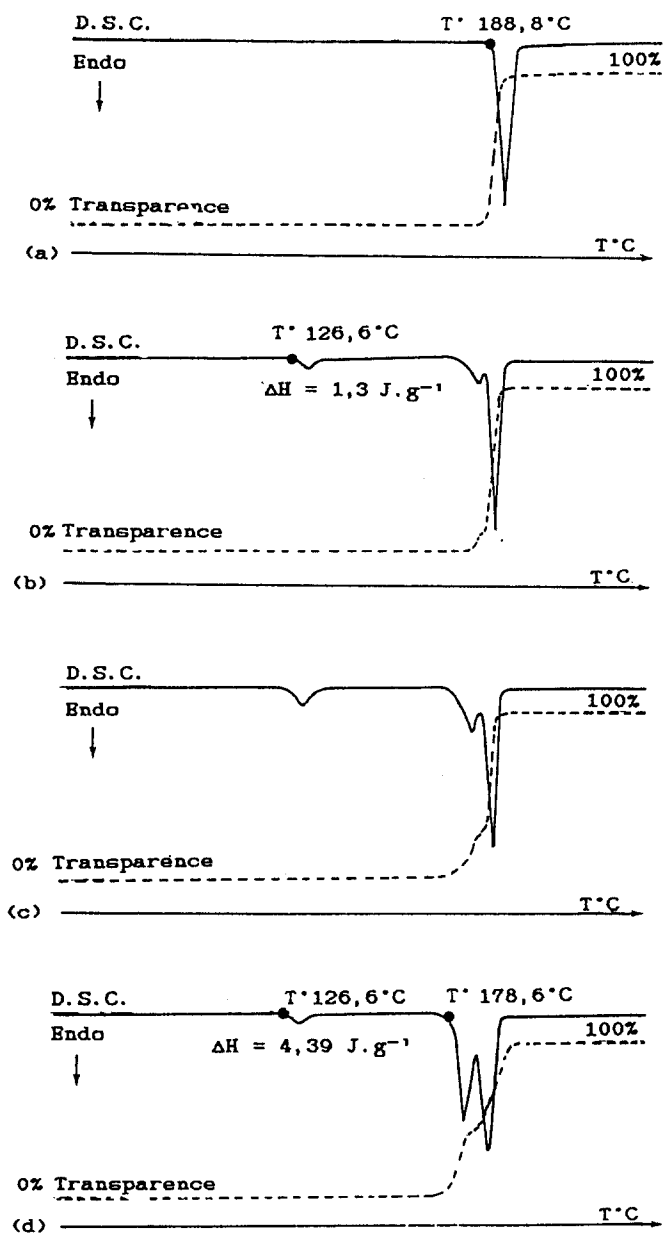


Fig. 4 Courbes ACD et de transparence obtenues pour le composé 1a au cours de la première montée en température (a) et des montées en températures après: (b) le premier traitement thermique, (c) le deuxième traitement thermique (d) le troisième traitement thermique (°: Température onset)

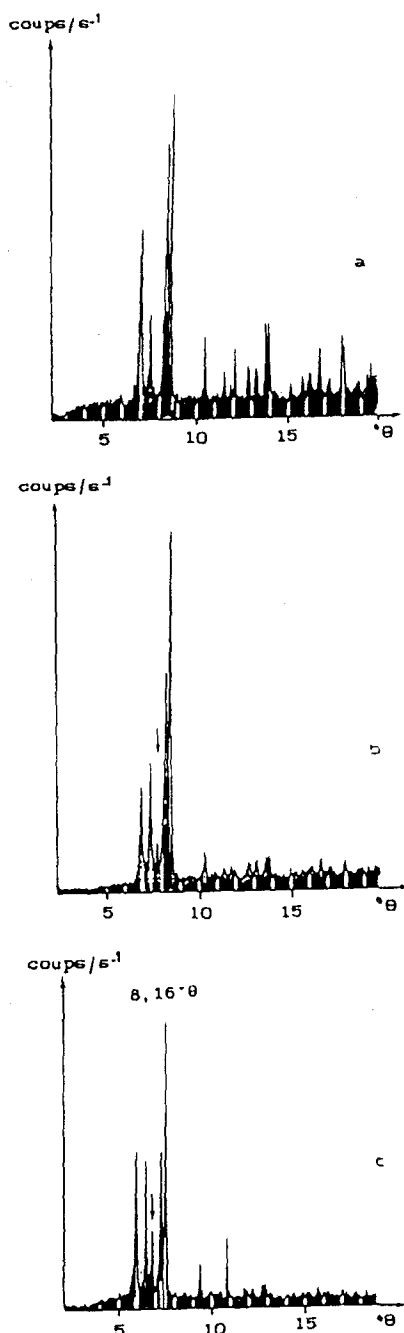


Fig. 5 Spectres RX du composé 1a, 5a – avant le traitement thermique, 5b – après le deuxième traitement thermique, 5c – après le quatrième traitement thermique

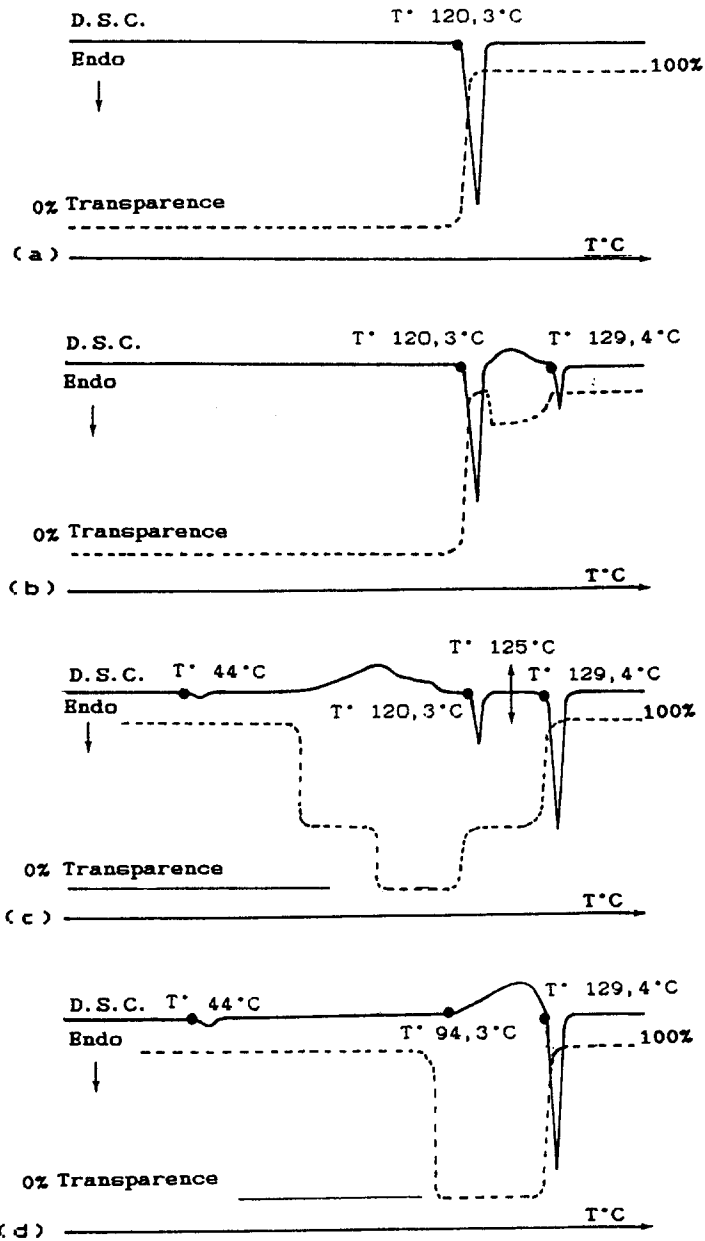


Fig. 6 Courbes ACD et de transparence obtenues pour le composé 80za au cours de la première montée en température (a) et des montées en températures après: (b) – le premier traitement thermique, (c) – le deuxième traitement thermique, (d) – le troisième traitement thermique effectué à 125°C, après le premier endotherme de fusion. (e: Température onset)

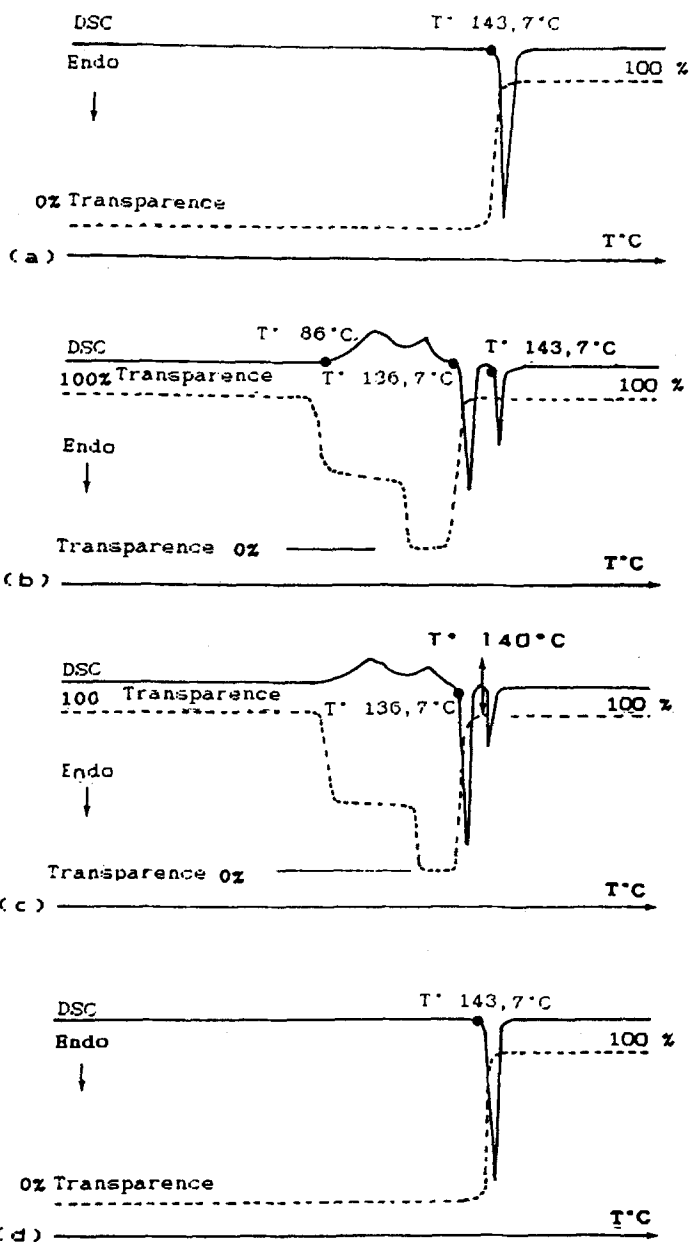


Fig. 7 Courbes ACD et de transparence obtenues pour le composé  $7\gamma$  au cours de la première montée en température (a) et des montées en températures après: (b) – le premier traitement thermique, (c) – le deuxième traitement thermique, (d) – le troisième traitement thermique effectué à  $140^{\circ}\text{C}$ , après le premier endotherme de fusion. (\*: Température onset)

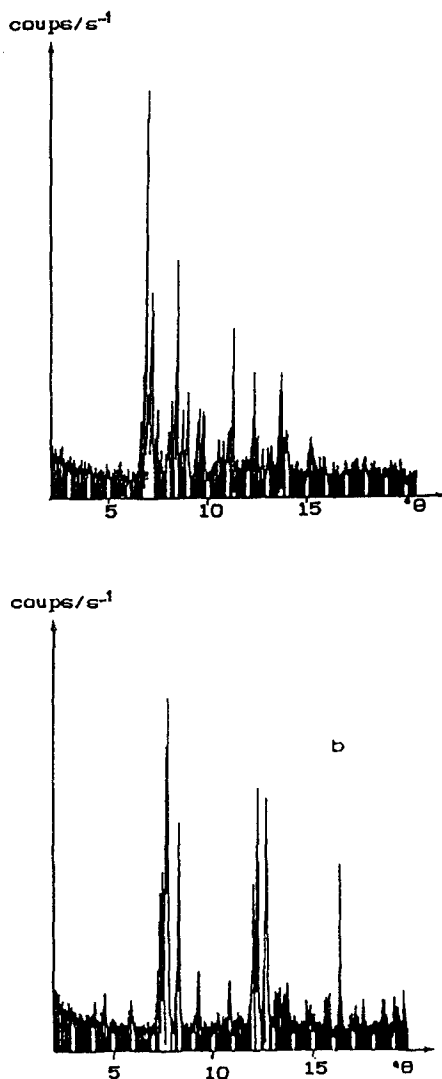


Fig. 8 Spectres RX du composé  $8\alpha a$ ; 8a - forme  $8\alpha a_1$  8b.- forme  $8\alpha a_2$

L'étude infrarouge des échantillons fondant à  $120^\circ\text{C}$  et  $129^\circ\text{C}$  révèle pour tous deux une structure linéaire du type ( $\alpha$ ), même si les spectres font apparaître quelques modifications dans les fréquences d'absorption des groupements carboxyliques et cétoniques (cf. Tableau 5).

Nous sommes donc en présence de deux modifications cristallines: une forme haute  $8\alpha a_1$ , ( $I:T_F=129^\circ\text{C}$ ) et une forme basse  $8\alpha a_2$  ( $II:T_F=120^\circ\text{C}$ ), ainsi que le confirme leurs spectres de diffraction X différents (cf. Fig. 8); l'apparition de la



forme haute est favorisée par un refroidissement rapide et répété de la forme basse initiale métastable.

### Tautomérie

L'étude des divers traitements thermiques du composé  $\gamma$  montre tout d'abord l'apparition de solides semi-cristallins dès la deuxième montée en température (cf. Fig. 7b) et l'obtention d'un seul endotherme qui correspond à la fusion de l'échantillon original à 144°C si le traitement thermique est effectué à 140°C (cf. Fig. 7d).

Alors que le spectre infrarouge du produit fondant à 143.7°C correspond toujours à la forme hydroxy-lactone  $\gamma$ , celui de l'échantillon fondant à 136.7°C révèle une structure linéaire ( $\alpha$ ) avec tout d'abord disparition des bandes d'absorption  $\nu_{\text{LAC-O}}$  et  $\nu_{\text{ALOH}}$  et apparition des absorptions caractéristiques des fonctions carboxylique et cétonique (cf. Tableau 5).

**Tableau 5** Fréquences infrarouges de la forme tautomère  $\gamma\alpha$  et des polymorphes  $8\alpha_1$ , et  $8\alpha_2$  (AC: acide; CE: cétone)

	$\delta_{\text{ACOH}}$	$\nu_{\text{AC-O}}$	$\gamma_{\text{ACOH}}$	$\nu_{\text{AC=O}}$	$\nu_{\text{CE=O}}$
$\gamma\alpha$	1412	1284	948	1679	1648
$8\alpha_1$	1403	1289	959	1693	1655
$8\alpha_2$	1401	1275	949	1692	1661

A l'évidence, le composé  $\gamma$  fondu est sujet à l'équilibre de tautomérie, avec coexistence des formes cyclique  $\gamma$  et linéaire  $\gamma\alpha$ .

Figé par le refroidissement rapide de l'échantillon liquide, l'équilibre conduit alors à un mélange solide amorphe où chaque entité, lors de la montée en température suivante, recristallise séparément.

Notons que les divers traitements thermiques favorisent la forme linéaire  $\gamma\alpha$  puisque l'intensité de son endotherme de fusion augmente progressivement avec le nombre de cycles chauffage-refroidissement.

### Conclusion

L'analyse vibrationnelle de tous ces composés dérivés d'acides  $\gamma$  carbonyliques permet de mettre en évidence pour l'un d'entre eux ( $\gamma\alpha$ ) l'obtention préférentielle à l'état solide de la forme hydroxy-lactone  $\gamma$ . Cela est très certainement dû à la position des deux groupements méthoxy sur le noyau aromatique ainsi qu'à la nature de l'effet mésomère qu'ils induisent.

Outre les critères spectraux permettant de connaître à l'état solide la structure préférentielle des acides ortho et allo-aryl, ce travail préliminaire met en

évidence la diversité de leur comportement thermique, les produits de la trempe étant cristallins, amorphes ou vitreux. Il est cependant difficile à partir de l'échantillonnage très diversifié des produits étudiés, de pouvoir dégager une corrélation entre comportement thermique et structure.

En effet, si ce comportement est différent pour les isomères cis-trans tels que 1a et 1b d'une part, 4 $\alpha$ a et 4 $\alpha$ b d'autre part, il est par contre identique pour des composés linéaires (4 $\alpha$ b, 5 $\alpha$ a) ou cycliques (9 $\gamma$ ).

L'exemple du composé 7 $\gamma$  montre par ailleurs que le traitement thermique peut déplacer l'équilibre tautomère et favoriser la forme linéaire qui, initialement, est ici la moins prépondérante.

Notons toutefois que la trempe est susceptible d'induire des arrangements moléculaires différents à l'état solide comme le prouve le polymorphisme observé pour les composés 1a et 8 $\alpha$ a. Pour ce dernier, l'obtention de monocristaux des formes correspondantes à 8 $\alpha$ a<sub>1</sub>, et 8 $\alpha$ a<sub>2</sub> doit nous permettre en déterminant leur structure, de connaître la nature et la variation des différentes forces de cohésion.

## Bibliographie

- 1 P. Chevallet, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences, Montpellier (1985).
- 2 P. Chevallet et H. Orzalesi, Bull. Soc. Chim. France, 5 (1984) 217.
- 3 P. Chevallet et H. Orzalesi, Bull. Soc. Chim. France, 5 (1985) 947.
- 4 A. Terol, J. Masse, P. Chevallet et H. Orzalesi, Thermochim. Acta, 107 (1986) 189.
- 5 M. Auram et G.H. D. Mateescu, Spectroscopie infrarouge, Dunod, Paris 1970, p. 511.
- 6 W. Bleazard et E. Rothstein, J. Chem. Soc., (1961) 68.
- 7 N. B. Colthup, L. H. Daly et S. E. Wiberley, Introduction to infrared and raman spectroscopy, Academic Press, New York and London 1984.
- 8 M. Auram et G.H. D. Mateescu, Spectroscopie infrarouge, Dunod, Paris 1970, p. 303.
- 9 J. Zarzycky, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris 1982, p. 16.

**Zusammenfassung** — Mittels DSC wurde eine Reihe von Kampferderivaten untersucht. Dabei konnte verschiedenes Verhalten mit dem Auftreten von glasartigen, amorphen, kristallinen und polymorphen Verbindungen und tautomeren Gemischen beobachtet werden. Die erhaltenen Resultate wurden durch IR-Spektroskopie und Röntgendiffraktion bestätigt.