

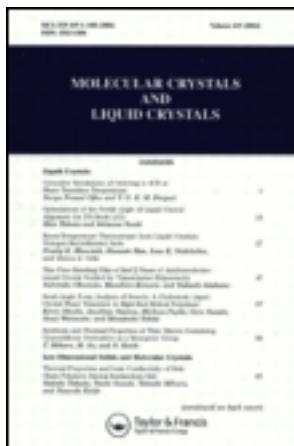
This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 05:39

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Détermination des sens de Torsion Absolus de Phases Cholestériques et Smectiques C Chirales

N. Isaert ^a, B. Soulestin ^a & J. Malthete ^b

^a Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires, Université des Sciences et Techniques, B.P. 36, F 59650, Villeneuve, d'Ascq

^b Laboratoire de Chimie Organiaque des Hormones, Collège de France, Place Marcelin Berthelot F, 75231, Paris Cédex 05

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: N. Isaert , B. Soulestin & J. Malthete (1976): Détermination des sens de Torsion Absolus de Phases Cholestériques et Smectiques C Chirales, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 37:1, 321-333

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608084366>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Détermination des sens de Torsion Absolus de Phases Cholestériques et Smectiques C Chirales

N. ISAERT et B. SOULESTIN

Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires[†], Université des Sciences et Techniques, B.P. 36, F 59650 Villeneuve d'Ascq

J. MALTHETE

Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, Collège de France, Place Marcelin Berthelot F 75231 Paris Cédex 05

(Received October 11, 1976)

Les sens de torsion relatifs de deux mésophases sont déterminés par la méthode de contact. Les variations, en fonction de la composition, du pouvoir rotatoire et de sa dispersion permettent la détermination des sens de torsion absolus. Vingt deux dérivés de l'androstane et de l'androstène-5 et quelques phases smectiques C chirales ont été ainsi étudiées.

The relative senses of twist of two mesophases are determined by the contact method. The variations, with the composition, of the rotatory power and of its dispersion permit the determination of the absolute sense of twist. Twenty two derivatives of androstane and androstene-5 and a few smectic C phases have been so studied.

1 INTRODUCTION

Le sens de torsion d'un cholestérique peut être déterminé par l'observation de la lumière circulaire réfléchie sélectivement, le sens du pouvoir rotatoire apparent,^{1,2} ou la variation, avec la composition, de la longueur d'onde moyenne de la lumière réfléchie sélectivement par les mélanges homogènes de la substance étudiée avec une substance de sens de torsion connu.³⁻⁵ L'examen d'une préparation de contact⁶ entre la substance étudiée et un corps de référence de sens de torsion connu est un procédé plus rapide.⁷

[†] Équipe associée au C.N.R.S.

2 DETERMINATION DES SENS DE TORSION RELATIFS DE DEUX MESOPHASES

2.1 Rappel du principe

La méthode consiste à mettre en contact entre lame et lamelle les deux substances et à observer la préparation obtenue au microscope polarisant à platine chauffante. Si les mésophases des deux corps sont miscibles en toute proportion, la torsion a une variation continue et monotone entre les valeurs qu'elle prend pour chacun des corps purs; en particulier, si les deux mésophases ont des sens de torsion différents, il existe une zone où le mélange est sans torsion. La zone sans torsion a une texture différente, ce qui permet de détecter son existence. Les sens de torsion relatifs de deux cholestériques peuvent ainsi être déterminés; la détermination du sens de torsion absolu d'une substance nécessite donc l'utilisation d'une substance de référence.⁷

2.2 Nouveaux résultats† concernant les cholestériques

Vingt deux dérivés de l'androstane et de l'androstène-5⁸ ont été ainsi étudiés. Les résultats sont consignés dans les trois premiers tableaux. Les substances de référence employées sont le butyrate de cholestérol,⁹ le propionate de cholestérol¹⁰ qui sont sénestres‡ et le *p*-cyanobenzal-*p*-aminocinnamate d'amyle¹¹ qui est dexter‡.^{1,7}

Les deux premiers dérivés (1 et 2) de l'androstane (Tableau I) se correspondent par échange de *R* et *R'* de 3β en 17β . Ils sont tous deux gauches.

Les quatre composés 2 à 5 ont des chaînes normales en *R'* de longueurs croissantes, ils sont tous gauches.

Pour les esters de l'acide trans-*p*-méthoxycinnamique (6 à 11), on constate un changement de sens de torsion par allongement de la chaîne normale en 17β .

L'échange des substituants entre les positions 3 et 17 (composés 6 et 12) entraîne un changement du sens de torsion.

L'ester n°13 de l'acide trans-cinnamique est gauche comme l'ester correspondant (8) de l'acide trans-*p*-méthoxycinnamique.

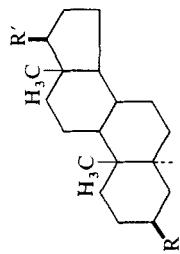
Le diester trans-cinnamique (14) est droit. Le benzoate de cholestanol (15) est gauche; ce composé possède sur la chaîne en 17β un carbone asymétrique.

† En fait, certaines des substances étudiées ne présentent pas, à l'état pur, de mésophase cholestérique stable. Les sens de torsion indiqués sont ceux induits dans les phases cholestériques des mélanges avec d'autres corps.

‡ \vec{OZ} est l'axe de torsion; le sens positif des angles autour de cet axe est le sens trigonométrique; l'angle de torsion est $\varphi = 2\pi z/p$ où p est le pas de torsion; si le pas de torsion est positif, la torsion est dextre ou droite, sinon elle est sénestre ou gauche.

TABLEAU I

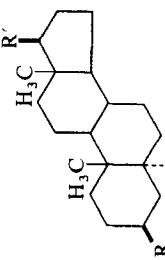
Sens de torsion de dérivés de l'androstane; les lettres *D* et *G* signifient respectivement droit et gauche; les trois dernières colonnes indiquent respectivement les températures d'apparition des phases smectique A, cholestérique et liquide.



no.	R	R'	sens de torsion	S_A	N^*	L
1	H—	—OH	G	G	166	
2	HO—	—H	G	G	151	
3	HO—	—CH ₃	G	G	123	
4	HO—	—C ₂ H ₅	G	G	134	
5	HO—	—C ₃ H ₇	G	G	109	

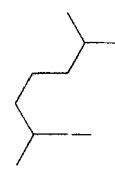
TABLEAU I BIS
Sens de torsion de dérivés de l'androstane (suite).

no.	R	R'	sens de torsion				$T^{\circ}\text{C}$
			S_A	N^*	L		
6	$\text{CH}_3\text{O}-$	$\text{O}-$	$-H$	G	(159)	165	
7	$\text{CH}_3\text{O}-$	$\text{O}-$	$-\text{CH}_3$	G	166	180	196
8	$\text{CH}_3\text{O}-$	$\text{O}-$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	G	156	182	241
9	$\text{CH}_3\text{O}-$	$\text{O}-$	$-\text{C}_3\text{H}_7$	D	(115)	143	257



10	<chem>O=C1C=C(C=C1Oc2ccccc2)C(=O)O-</chem>	$-C_4H_9$	<i>D</i>	169	236,5
11	<chem>O=C1C=C(C=C1Oc2ccccc2)C(=O)O-</chem>	$-C_5H_{11}$	<i>D</i>	141,5	194,5
12	<chem>O=C1C=C(C=C1Oc2ccccc2)C(=O)O-</chem>	$H-$	<i>D</i>	190	
			<i>G</i>	167	
13	<chem>O=C1C=C(C=C1Oc2ccccc2)C(=O)O-</chem>		$-C_2H_5$		
14	<chem>O=C1C=C(C=C1Oc2ccccc2)C(=O)O-</chem>		<i>D</i>	(157)	193
15	<chem>O=C1C=C(C=C1Oc2ccccc2)C(=O)O-</chem>		<i>G</i>	137	155

TABLEAU II
Sens de torsion de dérivés de l'androstène-5

no.	R	R'	sens de torsion				$T^{\circ}\text{C}$
			S_A	N^*	L		
16	HO—		— C_2H_5	G			129
17			— C_2H_5	G			(95) 158
18				D			(166) 175
19			— C_2H_5	G			(170) 183
20							160 226

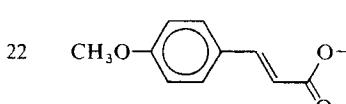
Les dérivés 16 et 17 de l'androstène-5 (Tableau II) sont gauches. Le diester de l'acide trans-cinnamique (18) est droit comme celui de l'androstanol (14).

Les esters (19) et (20) de l'acide transméthoxycinnamique sont gauches. Le dernier composé possède en plus un carbone asymétrique sur sa chaîne en 17β .

Les deux dérivés aromatiques 21 et 22 du 18 n D homo androstane (Tableau III) sont droits.

TABLEAU III

Sens de torsion de dérivés aromatiques du 18 n D homo androstane.

no.	R	sens de torsion	T($^{\circ}$ C)		
			S_A	N^*	L
21	H—	D			156
22		D	207	217	244

2.3 Extension aux smectiques C chiraux

La méthode de contact est en principe applicable aux smectiques C chiraux.⁷ Les phases smectiques C chirales des acides (2 méthyl) hexyloxy 4' biphenyl carboxylique 4(A) et (2 méthyl-3 phényl) propyloxy 4' biphenyl carboxylique 4(B) (éantiomères synthétisés par M. Leclercq¹²) ont été mises en contact; aucune zone sans torsion n'apparaît; leurs sens de torsion sont donc identiques. Ces deux composés étant les seuls disponibles, il n'a pas été possible de faire d'autres expériences. Les sens de torsion de ces deux substances ont été déterminés par l'étude de la lumière circulaire qu'ils réfléchissent sélectivement: cette lumière, polarisée circulairement, est gauche†; les torsions sont donc gauches.¹

† Une rotation dans le sens des aiguilles d'une horloge pour un observateur recevant la lumière est appelée dextre ou droite; le sens opposé est sénestre ou gauche.

3 DETERMINATION DES SENS DE TORSION ABSOLUS DE DEUX MESOPHASES PAR LA METHODE DE CONTACT

Les préparations de contact présentent divers phénomènes optiques. Leur analyse permettra la détermination des sens de torsion absolu.

3.1 Principe

Dans les zones des préparations de contact où la texture est planaire, deux types de phénomènes optiques peuvent avoir lieu.

D'abord la réflexion sélective de la lumière: la longueur d'onde moyenne de la lumière réfléchie est égale à :

$$\lambda_r = n|p| = \frac{1}{|\tau|}$$

n est l'indice de réfraction moyen du milieu dont la torsion est supposée nulle. $\tau = 1/np$ est une quantité proportionnelle à la torsion spécifique qui sera appelée dans la suite la "torsion". Ce phénomène ne se produit pour la lumière visible que si la torsion du corps pur est suffisante ($1/\tau < 0,75 \mu\text{m}$). Si cette condition est réalisée, et si les deux corps ont des sens de torsion opposés, la première couleur apparaissant à partir de la zone sans torsion est le rouge; se succèdent ensuite les autres couleurs du spectre visible.

L'observation de la lumière réfléchie sélectivement par une préparation de contact à texture planaire de deux corps de sens de torsion opposés permet de déterminer les sens de torsion de corps qui ont des torsions trop fortes pour réfléchir sélectivement dans le visible.

Le second phénomène observé dans les préparations à texture planaire est celui du pouvoir rotatoire apparent. Ce phénomène existe dans les domaines de longueurs d'onde et de pas pour lesquels les vibrations favorisées¹³ sont quasi-circulaires ($|\lambda/np| \gg \Delta n/2n$ et $|1 - |\lambda/np|| \gg \Delta n/2n$); son expression, en fonction de la longueur d'onde et de la torsion est la formule de De Vries²:

$$\Omega(\lambda, \tau) = \frac{-\pi(\Delta n)^2}{4n} \frac{1}{\lambda^2 \tau (1 - \lambda^2 \tau^2)}$$

où $\Delta n = n_1 - n_2$, n_1 et n_2 étant les indices du milieu supposé sans torsion.^{2,14}

L'étude du signe du pouvoir rotatoire est également une méthode de détermination du sens absolu de torsion.

Quand les rotations sont suffisantes, la dispersion du pouvoir rotatoire est visible: étant donné que la torsion varie avec la composition et que le pouvoir rotatoire et sa dispersion sont fonctions de la torsion, les couleurs

se succèdent en bandes sensiblement parallèles à la zone de contact et dessinent les courbes d'égale concentration dans une préparation isotherme.

Les sens des variations des couleurs transmises

- en divers points de la préparation quand l'analyseur est fixe,
- en un point de la préparation quand l'analyseur est tourné, et le sens de déplacement des isochromes lors d'une rotation de l'analyseur sont déterminés respectivement par les signes des trois quantités:

$$\left(\frac{\delta\lambda}{\delta\tau}\right)_\Omega = -\frac{\partial\Omega/\partial\tau}{\partial\Omega/\partial\lambda} = -\frac{\lambda}{2\tau} \frac{1-3\lambda^2\tau^2}{1-2\lambda^2\tau^2}$$

$$\left(\frac{\delta\Omega}{\delta\lambda}\right)_\tau = \frac{\partial\Omega}{\partial\lambda} = \frac{\pi(\Delta n)^2}{2n} \frac{1-2\lambda^2\tau^2}{\lambda^3\tau(1-\lambda^2\tau^2)^2}$$

$$\left(\frac{\delta\Omega}{\delta\tau}\right)_\lambda = \frac{\partial\Omega}{\partial\tau} = \frac{\pi(\Delta n)^2}{4n} \frac{1-3\lambda^2\tau^2}{\lambda^2\tau^2(1-\lambda^2\tau^2)^2}$$

Les résultats sont consignés dans le Tableau IV; la Figure 1, qui donne des exemples d'isogryres $\Omega(\lambda, \tau) = \text{constante}$, rend également compte des résultats qui peuvent être résumés ainsi:

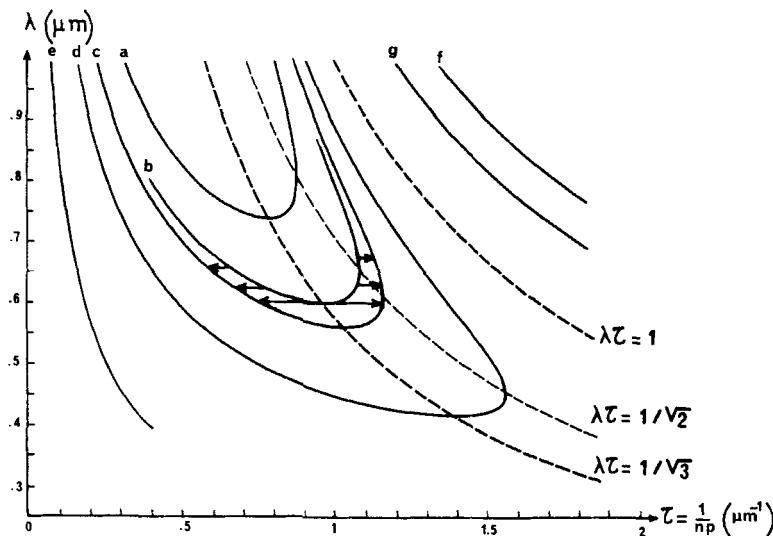


FIGURE 1 Isogryres pour une épaisseur de $10 \mu\text{m}$ d'un corps droit. Les courbes a, b, c, d, e, f et g correspondent respectivement à des rotations de $-11, -13, -14, -19, -110, +3$ et $+6$ degrés si la biréfringence est 0,1 et à des rotations cent fois plus petites si la biréfringence est 0,01. Aux courbes b et c correspondent deux positions proches de l'analyseur: une rotation de 1 degré (si $\Delta n = 0,1$) dans le sens de rotation des aiguilles d'une horloge pour l'observateur qui reçoit la lumière entraîne un déplacement des bandes isochromes dans le sens indiqué par les flèches.

TABLEAU IV

Dans ce tableau sont portés, en fonction du produit $\lambda\tau$: (1) le signe de $(\delta\lambda/\delta\tau)_\Omega$ (2) le signe de $(\delta\lambda/\delta\Omega)_\tau$, (3) le signe de $(\delta\lambda/\delta\Omega)_\lambda$, (4) le sens de défilement des bandes isochromes pour une rotation sénestre de l'analyseur (5) le sens de défilement des bandes isochromes pour une rotation dextre de l'analyseur.

		Torsions sénestres				Torsions dextres					
		-1	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{3}$	0	0	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{2}$	1	$+\infty$	
		+	+	-	+	-	+	-	-		
1	+	+	-	+	-	+	-	-	-		
2	+	+	-	-	+	+	-	-	-		
3	-	-	-	+	+	-	-	-	-		
4				●	●	●	●	●	●		
5						●	●				

A partir de la zone sans torsion, et sauf dans la région où $\frac{1}{3} < \lambda^2/n^2 p^2 < \frac{1}{2}$, les couleurs, quand l'analyseur est fixe, vont dans l'ordre des longueurs d'onde décroissantes quand la torsion croît en valeur absolue.

Quand l'analyseur tourne dans le sens de la torsion, les bandes isochromes divergent de la zone $\lambda^2/n^2 p^2 = \frac{1}{3}$. Elles convergent vers cette zone quand la rotation de l'analyseur est de sens opposé à celui de la torsion. Les sens de défilement des bandes isochromes sont caractéristiques du sens de torsion; leur étude permet alors la détermination du sens de torsion absolu de chacune des substances.

Les phénomènes optiques apparaissant dans une préparation de contact: réflexion sélective, pouvoir rotatoire et phénomènes colorés dus à la dispersion rotatoire permettent la détermination du sens de torsion absolu; une substance de référence n'est donc plus nécessaire.

3.2 Contrôles de la méthode

Quand les rotations sont faibles pour les longueurs d'onde de la lumière visible, les phénomènes colorés liés à la dispersion du pouvoir rotatoire ne peuvent être observés. Les observations dépendent donc essentiellement de la valeur du pouvoir rotatoire; celui-ci est proportionnel à $(\Delta n)^2$; ceci conduit à distinguer les substances selon la valeur de leur biréfringence.

3.2.1 *Substances à faible biréfringence ($\Delta n \simeq 0,01$)* La zone sans torsion forme un liséré en général étroit; sa largeur ΔX peut être estimée en considérant la condition d'existence du pouvoir rotatoire apparent ($\lambda\tau \gg \Delta n/2n$); ainsi, ΔX varie comme la quantité

$$\frac{\Delta n/2n}{\lambda(\partial\tau/\partial X)_{X=0}};$$

elle dépend d'une part du gradient de torsion, c'est-à-dire de la torsion du corps pur et du temps durant lequel les deux substances ont diffusé l'une dans l'autre; elle est d'autre part proportionnelle à Δn , ce qui explique la faible largeur du liséré sans torsion pour les gradients de torsion généralement réalisés par cette technique.

De part et d'autre et à une certaine distance du liséré sans torsion, sont situées deux bandes irisées caractéristiques de la réflexion sélective qui peut être observée tant en réflexion qu'en transmission; les couleurs sont nettes entre polars croisés, sinon à cause de la faible dispersion, elles sont noyées de blanc.

Ailleurs, la préparation est grise; la dispersion du pouvoir rotatoire avec la torsion est observée: la rotation est maximale près du liséré sans torsion et atteint quelques degrés; elle passe par un minimum de valeur quasi-nulle dans une région comprise entre le liséré et la zone irisée pour croître de nouveau aux abords de celle-ci; le changement de signe au passage de la zone irisée est observé; aux torsions plus importantes, les rotations tendent vers zéro. Ces valeurs sont confirmées par le calcul: l'épaisseur de la préparation est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$; pour $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$, les rotations sont de l'ordre de 10° pour $\lambda\tau = \Delta n/n$ et $0,2^\circ$ pour $\lambda\tau = 1/\sqrt{2}$. Les signes des rotations peuvent aisément être déterminés, donnant ainsi les sens de torsion absolus des corps étudiés.

3.2.2 *Substances à biréfringence élevée ($\Delta n \simeq 0,1$)* Les rotations sont beaucoup plus importantes que précédemment: 100 et 200 degrés pour $\lambda\tau = \Delta n/n$ et $\lambda\tau = 1/\sqrt{2}$. Les phénomènes colorés de dispersion du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde et la torsion sont alors observés. L'ordre de succession des couleurs, à partir du liséré sans torsion est celui des longueurs d'onde décroissantes; les couleurs varient rapidement près du liséré comme le confirme l'examen de la pente des isogyres. Plus loin du liséré apparaissent les couleurs de diffusion sélective si la torsion du corps pur est suffisante. Les bandes isochromes convergent ou divergent dans une zone intermédiaire ($\lambda^2\tau^2 = \frac{1}{3}$) lors d'une rotation de l'analyseur.

Il n'a pas été possible d'observer en lumière blanche l'inversion, pour $\frac{1}{3} < \lambda^2\tau^2 < \frac{1}{2}$, de l'ordre de succession des couleurs: d'une part, dans cette région, deux domaines de longueurs d'onde sont transmis par l'analyseur

(Figure 1); d'autre part, les rotations y sont faibles pour la lumière visible (10 à 20°), ce qui élargit le spectre transmis; cette zone est alors peu colorée. Le phénomène est visible en lumière monochromatique. L'emploi d'un filtre interférentiel de 200 Å de largeur de bande ajustable entre 4 000 et 7 500 Å (Leitz) permet de faire varier continuement la longueur d'onde d'observation et met en évidence que la convergence ou divergence des régions éteintes par l'analyseur se réalise en un endroit qui, quand la longueur d'onde croît, s'approche de la zone sans torsion, et pour des valeurs décroissantes de la rotation; l'examen des intersections des isogyres avec l'hyperbole $\lambda\tau = 1/\sqrt{3}$ confirme ces observations.

Dans ces préparations, la mesure du signe du pouvoir rotatoire est peu commode et l'observation du sens de déplacement des isochromes lors d'une rotation de l'analyseur est le procédé le plus aisé de détermination des sens absolus de torsion.

En résumé, quand la biréfringence et les rotations sont faibles, les phénomènes colorés liés à la dispersion du pouvoir rotatoire n'apparaissent pas; les sens absolus de torsion sont alors déduits des sens de rotation près de la zone sans torsion. Quand la biréfringence et les rotations sont importantes, c'est le sens de déplacement des isochromes par rotation de l'analyseur qui permet cette détermination.

Ces deux moyens sont suffisants, il n'est pas utile de recourir à l'analyse de la lumière réfléchie sélectivement.

Ces observations ont été effectuées sur de nombreuses substances dont le sens de torsion a déjà été identifié: les esters de cholestérol et le *p*-cyanobenzal-*p*-aminocinnamate d'amyle étudiés par Friedel,¹ et les substances étudiées ci-dessus par contact avec une référence (Tableaux I, II, III). Ces observations confirment les résultats précédemment obtenus (§1.2); elles permettent de conclure à la validité de la méthode de détermination des sens de torsion absolus par l'étude du pouvoir rotatoire et de sa dispersion dans les préparations de contact.

3.3 Etude de phases smectiques C torses

Les phases smectiques C chirales des substances (A) et (B) ont le même sens de torsion (§2.3). Ce sens de torsion est déterminé à l'aide de la méthode de contact par l'expérience suivante: la phase smectique C chirale du composé (A) est mise en contact avec la phase smectique C non torse du bis (4-*n*-décyloxy benzilidène)-2-chloro 1, 4 phénylénediamine (C),⁹ les bandes isochromes convergent pour une rotation droite de l'analyseur et divergent pour une rotation gauche; le smectique C(A) est donc de type sénestre, de même le smectique C(B).

Les sens de torsion des phases cholestériques des composés (A) et (B) ont été déterminés, ils sont tous deux gauches; dans ces deux cas, les sens de torsion de la phase smectique C de ces substances sont donc les mêmes que ceux de leur phase cholestérique.

La phase smectique C non torse (C) a été chiralisée par mélange avec le *p*-cyanobenzal-*p*-aminocinnamate d'amyle (D) qui possède une phase cholestérique dextre, et avec le smectique C gauche (A). Les mélanges obtenus ont été mis en contact. Une phase smectique C non torse sépare deux régions chiralisées en sens inverse et de même sens de torsion que les composants chiraux (A) et (D) de ces mélanges.

4 CONCLUSION

Les sens de torsion de vingt deux dérivés cholestériques de l'androstane et de l'androstène-5 ont été déterminés par la méthode de contact. Cette méthode a été étendue à la détermination des sens de torsion de phases smectiques C torses.

Les phénomènes optiques observés dans les préparations de contact de deux mésophases torses sont expliqués. Leur analyse permet de déterminer rapidement les sens de torsion absolus sans avoir recours à une référence, ce qui pourrait être très utile pour l'étude de substances difficilement miscibles ou trop réactives avec d'autres. Il suffit alors d'analyser le contact entre composé chiral et le racémique.

Remerciements

Nous remercions Madame M. LECLERCQ pour les produits qu'elle nous a procurés et Monsieur J. JACQUES pour l'aide et les conseils qu'il nous a donnés durant cette étude.

Bibliographie

1. G. Friedel, *Ann de Phys.*, **IX** **18**, 273 (1922).
2. H. de Vries, *Acta Cryst.*, **4**, 219 (1951).
3. J. Adams et L. B. Leder, *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 90 (1970).
4. L. B. Leder, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4671 (1971).
5. L. B. Leder, *J. Chem. Phys.*, **55**, 2649 (1971).
6. L. Kofler et A. Kofler, *Thermo-mikro-Methoden*, Verlag Chemie, Weinheim (1954).
7. J. Billard, *C. R. hebd. Acad. Sci. Paris*, **274B**, 333 (1972).
8. J. Malthète, J. Billard, et J. Jacques, *Bul. Soc. Chim. France*, **5-6**, 1199 (1974).
9. Fourni par Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, Wisconsin, Etats Unis d'Amérique.
10. Fourni par Eastman Organic Chemicals, Rochester, New York, Etats Unis d'Amérique.
11. Préparé par Madame M. Leclercq du Laboratoire de Chimie Organique des Hormones (Collège de France).
12. M. Leclercq, J. Billard, et J. Jacques, *Mol. Cryst.*, **8**, 367 (1969).
13. Ch. Mauguin, *Bul. Soc. Fr. Min.*, **34**, 71 (1911).
14. O. Parodi, *J. de Phys.*, **36**, C1-325 (1975).