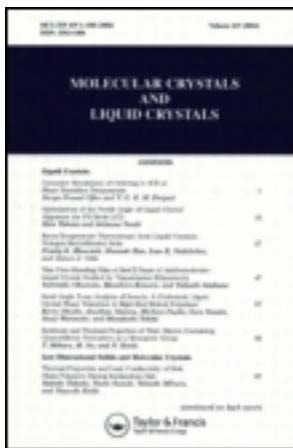


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 06:01
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Syntheses de Nouveaux Composes Mesomorphes de la Serie des p-Alkoxyphenylazoxy-p'-Phenylesters

A. Hochapfel^a, D. Lecoin^a & Et R. Viovy^a

^a Laboratoire de physico-chimie des pigments végétaux et substances modèles, Ecole Normale Supérieure, 92211, Saint-Cloud, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: A. Hochapfel , D. Lecoin & Et R. Viovy (1976): Syntheses de Nouveaux Composes Mesomorphes de la Serie des p-Alkoxyphenylazoxy-p'-Phenylesters, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 37:1, 109-119

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608084350>

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.

Syntheses de Nouveaux Composés Mesomorphes de la Serie des *p*-Alkoxyphenylazoxy-*p'*-Phenylesters†

A. HOCHAPFEL, D. LECOIN, et R. VIOVY

*Laboratoire de physico-chimie des pigments végétaux et substances modèles,
Ecole Normale Supérieure, 92211 Saint-Cloud, France*

(Received August 23, 1976)

The *p*-methoxy-, *p*-ethoxy and *p*-butoxy-phenylazoxy-*p'*-phenylesters of the following acids have been prepared: β -chloro and β -bromopropionic acid and acrylic acid. The transition temperatures of these compounds were determined by microscopy and their behaviour discussed.

I INTRODUCTION

A la suite de la préparation de trois séries homologues de cristaux liquides nouveaux à fonction centrale azo¹ nous avons synthétisé les dérivés azoxy correspondants afin d'une part d'étudier leur propriétés, d'autre part de mettre en évidence l'influence de la fonction centrale et des substituants terminaux sur l'existence et la nature de la mésophase observée. Ces composés sont les *p*-alkoxyphenylazoxy-*p'*-phenylesters des acides β -bromo et β -chloropropioniques et de l'acide acrylique; dans chaque série nous avons préparé les dérivés méthoxy, éthoxy et butoxy.

Si des travaux récents²⁻⁴ ont fait état de la synthèse et de l'étude des cristaux liquides à fonction polymérisable, nous n'avons par contre trouvé que peu d'exemples de composés mésomorphes à fonction halogénée terminale^{5,6} dans la littérature. L'ensemble de notre étude a donc permis de préparer des composés nouveaux appartenant aux deux types de cristaux liquides précédemment évoqués.

Les dérivés halogénés ont été obtenus par oxydation des composés décrits dans¹ avec un bon rendement. Nous avons tenté la préparation des

† Presenté au 6^e Congrès International sur les Cristaux Liquides, Kent, Ohio, USA (Aout 1976).

acrylates par élimination à partir des dérivés halogénés. Ces essais ont conduit à des mélanges d'où nous n'avons pu isoler le composé recherché. Par contre nous sommes parvenus à synthétiser les esters acryliques par voie indirecte.

Nous devons aussi souligner que les techniques de préparation des azoxy conduisent à l'oxydation de l'un ou de l'autre des atomes d'azote des molécules à substitution terminale assymétrique. Nous obtenons donc un mélange de deux isomères de position que nous n'avons pas essayé de séparer dans cette étude.

II TECHNIQUES UTILISEES

1 Microscopie

L'observation des phases et des points de transition a été effectuée à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert.

2 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

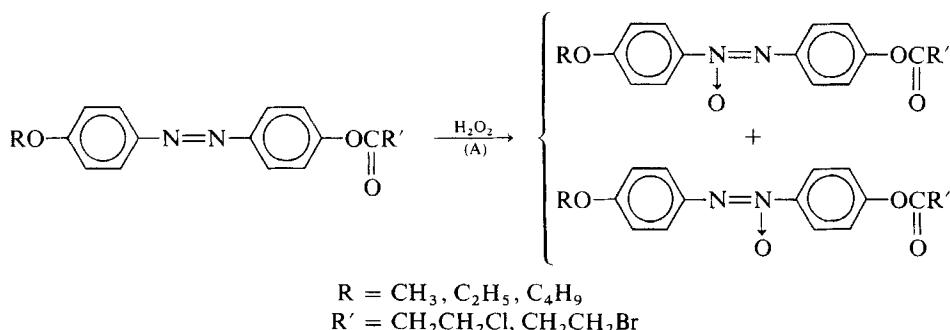
Nous avons utilisé un appareil Girdel à ionisation de flamme avec une colonne en inox ($d = 1/8"$, $l = 1.5$ m) avec comme phase stationnaire 3% OV 17 (50% méthylsiloxane, 50% phenylsiloxane) et avec de l'azote comme gaz vecteur. Pour les dérivés halogénés la température de la colonne est de 230° et la pression d'azote de 1.3 bar. Les conditions de température de 240° et de pression de 1.5 bar sont différentes pour les acrylates. La température de l'injecteur reste voisine de celle de la colonne. Les produits sont injectés en solution dans l'acétone à une concentration d'environ 1.5 mg/ml.

3 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Par la technique de Stahl⁷ nous avons suivi la purification des dérivés halogénés. Nous nous sommes servis de plaques 20 × 20 cm recouvertes d'une couche de SiF₂₅₄ d'épaisseur 250 μ . Pour chaque chromatogramme on dépose 50 μ l d'une solution de concentration 1.5 mg/ml du composé à tester dans le chloroforme. L'élution est effectué par du benzène.

III SYNTHESES ET PURIFICATION

1 *p*-Alkoxyphenylazoxy-*p*'-phenyl β -chloro et β -bromopropionates



La méthode est décrite par un exemple :

1.1 Préparation du *p*-méthoxy-phenylazoxy-*p*'-phenyl β -bromopropionate (A)

On dissout 0.6 g (0.00165 M) de *p*'-méthoxy-phenylazo-*p*'-phenyl β -bromopropionate¹ dans 35 ml d'acide acétique sous agitation magnétique. On y ajoute 7 ml d'eau oxygénée à 36 volumes et on poursuit l'agitation 24 h en chauffant la solution à 50–60° sur bain d'huile. On laisse ensuite couler la solution dans de l'eau sous agitation. Le produit est extrait à l'éther, la solution est lavée jusqu'à neutralité avec du bicarbonate de sodium à 5% puis avec de l'eau. Elle est séchée sur sulfate de sodium anhydre puis évaporée à sec. Le résidu est recristallisé deux fois dans le méthanol pour obtenir des températures de transition constantes.

1.2 *Résultats* Le produit brut de synthèse présente un seul pic en CPG et une seule tache est éluee en CCM. Les résultats sont donnés dans le Tableau I. On y trouve : le rendement de la synthèse en produit brut, le *r_f* mesuré par CCM, le temps de rétention en CPG *t*, par rapport au pic solvant en unités arbitraires dans les conditions données, ainsi que la microanalyse des composés après recristallisation.

Les températures de transition des cristaux liquides figurent dans le Tableau II.

1.3 *Commentaires* Dans les cas des synthèses des dérivés butoxy, les conditions décrites sont insuffisantes pour maintenir le produit en solution pendant la réaction. L'expérience nous a montré que l'oxydation en milieu hétérogène s'effectue avec un très mauvais rendement. Il a suffi d'augmenter la quantité d'acide acétique d'environ 35% par rapport à la méthode générale pour tout solubiliser et obtenir un rendement correct.

TABLEAU I
Les résultats des analyses des cristaux liquides synthétisés.

	R	R'	Formule brute	Rendement	r_f	I _f	Microanalyse							
							C		H		O		N	
							calc	trouvé	calc	trouvé	calc	trouvé	calc	trouvé
(A)	CH ₃	CH ₂ Cl	C ₁₆ H ₁₀ O ₄ N ₂ Cl	94%	0.17	116	57.40	57.31	4.53	4.43	19.12	18.73	8.37	8.38
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ Cl	C ₁₇ H ₁₁ O ₄ N ₂ Cl	98%	0.22	144	58.51	58.45	4.81	4.82	18.45	18.24	8.04	7.80
	C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂ Cl	C ₁₉ H ₂₁ O ₄ N ₂ Cl	80%	0.25	261	60.55	60.45	5.63	5.60	16.98	16.80	7.44	7.35
(A)	CH ₃	CH ₂ Br	C ₁₆ H ₁₀ O ₄ N ₂ Br	80%	0.15	117	50.67	50.81	4.00	3.99	16.88	16.61	7.39	7.33
	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ Br	C ₁₇ H ₁₁ O ₄ N ₂ Br	64%	0.20	145	51.92	52.65	4.37	4.45	16.27	15.78	7.13	7.26
	C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂ Br	C ₁₉ H ₂₁ O ₄ N ₂ Br	95%	0.24	261	54.16	54.40	5.03	4.86	15.19	15.32	6.65	6.49
(E)	CH ₃	CH=CH ₂	CH ₁₆ H ₁₄ O ₄ N ₂	37%		60	64.41	64.41	4.74	4.70	21.45	21.44	9.39	9.51
	C ₂ H ₅	CH=CH ₂	C ₁₇ H ₁₅ O ₄ N ₂	40%		73	65.37	65.37	5.17	5.26	20.49	20.46	8.97	9.21
	C ₄ H ₉	CH=CH ₂	C ₁₉ H ₂₀ O ₄ N ₂	65%		114	67.03	66.82	5.93	6.11	18.80	18.04	8.23	7.94

Les conditions expérimentales sont données dans le texte. r_f : la valeur mesurée en CCM. I_f : le temps de rétention en unités arbitraires par rapport au solvant en CPG.

TABLEAU II
Les températures de transition des cristaux liquides synthétisés

Les cristaux liquides synthétisés		Cr + N	N	Iso
	OC(=O)CH ₂ CH ₂ Cl + CH ₃ O	—	81° ou 75°	126°
	OC(=O)CH ₂ CH ₂ Cl + C ₂ H ₅ O	—	88°	143°
	OC(=O)CH ₂ CH ₂ Cl + C ₄ H ₉ O	68°	72°	131°
	OC(=O)CH ₂ CH ₂ Br + CH ₃ O	75	82°	117°
	OC(=O)CH ₂ CH ₂ Br + C ₂ H ₅ O	91°	112°	136°
	OC(=O)CH ₂ CH ₂ Br + C ₄ H ₉ O	—	78°	126°
	OC(=O)CH=CH ₂ + CH ₃ O	85°	87°	147°
	OC(=O)CH=CH ₂ + C ₂ H ₅ O	110°	114°	160°
	OC(=O)CH=CH ₂ + C ₄ H ₉ O	—	65°	145°

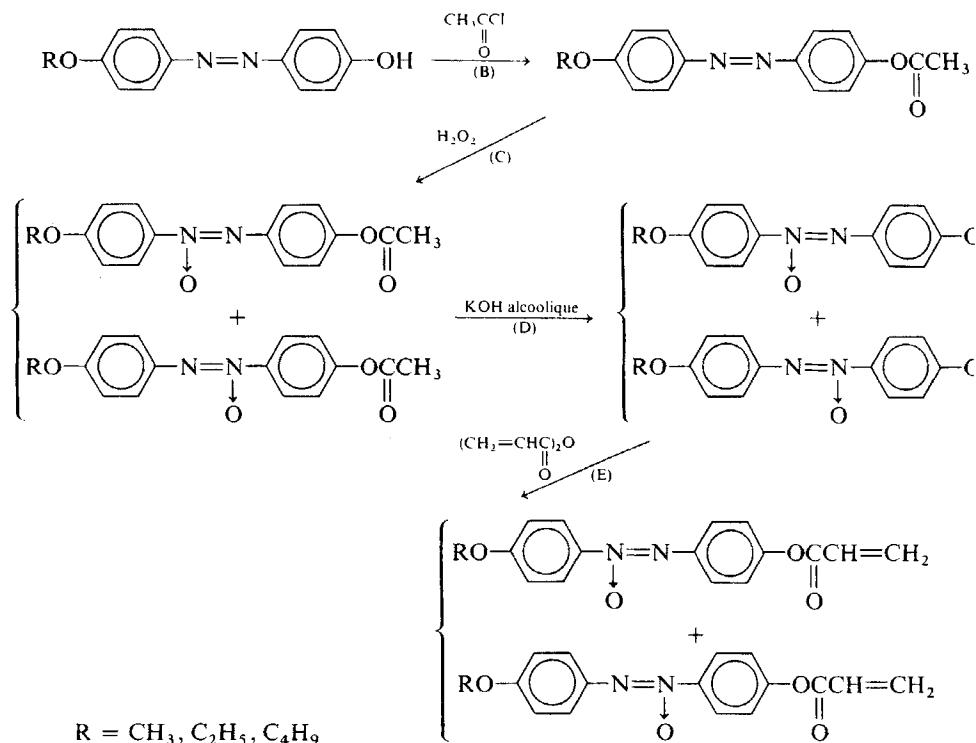
2 *p*-Alkoxyphénylazoxy-*p'*-phénylacrylates

Nous avons essayé diverses techniques d'élimination sur les cristaux liquides halogénés préparés dans I pour obtenir les dérivés acryliques correspondants.

Le passage du composé halogéné sur colonne d'alumine, qui dans l'étude précédente semblait avoir conduit à une déshydrohalogénéation du dérivé chloré, n'a pas donné de bons résultats.

La technique utilisée par Guest⁸ nous a alors semblé la mieux adaptée à notre problème, nous l'avons donc appliquée.

Le réactif utilisé est l'acétate de sodium anhydre dans l'acide acétique. Nous avons essayé la réaction sur un dérivé chloré puis sur un dérivé bromé. Dans les deux cas elle n'a été que partielle. Des recristallisations successives dans divers solvants n'ont pas été suffisantes pour séparer le dérivé acrylique du dérivé halogéné. La proportion respective des deux composés a été déterminée par microanalyse et par RMN. Dans le cas où nous sommes partis du *p*-méthoxyphénylazoxy-*p'*-phényl β -chloropropionate, il reste après purification encore 59% du dérivé initial dans le mélange et dans le cas du *p*-butoxyphénylazoxy-*p'*-phényl β -bromopropionate nous sommes parvenus à un mélange contenant 30% de réactif. Nous avons donc abandonné ce type de réactions et choisi le schéma suivant:



La méthode est décrite par un exemple:

2.1 Préparation du *p*-éthoxyphénylazo-*p'*-phénylacétate (B) Dans un erlenmeyer muni de réfrigérant, ampoule à brome et une garde de chlorure de calcium on dissout 3.3 g (0.0136 M) de *p*-éthoxyphénylazo-*p'*-phénol¹ dans 20 ml de benzène anhydre sous agitation magnétique. On ajoute alors goutte à goutte 1.07 g (0.0136 M) de chlorure d'acétyle fraîchement distillé. Un solide rouge foncé se forme. On ajoute alors 2.15 g (0.0272 M) de pyridine anhydre et on observe une modification du milieu et une formation de précipité de chlorhydrate de pyridinium. On laisse la réaction à reflux sur bain d'huile pendant 3 h 30. Ensuite on filtre le contenu de l'rlenmeyer, on lave le solide deux fois avec du benzène que l'on ajoute au filtrat puis on évapore le tout. Le résidu est recristallisé dans le méthanol.

2.2 Résultats Le produit obtenu est analysé en CPG et ne contient plus de réactif.

Le Tableau III (B) donne le résultat de la réaction. Le rendement est donné en produit recristallisé.

2.3 Commentaires Nous avons préféré protéger la fonction phénol en préparant le dérivé acétoxy correspondant. Il est important d'éviter la présence d'eau et dans le cas du dérivé butoxy il a fallu soigneusement déshydrater les solvants pour obtenir le rendement donné qui reste nettement inférieur aux deux autres réactions.

Ces composés sont des cristaux liquides, seuls les deux premiers figurent dans les tables de Kast. Le dérivé éthoxy est selon⁹ mésomorphe entre 119 et 122°. Nous n'avons pu observer qu'une phase monotrope pour le notre.

3 *p*-Alkoxyphenylazoxy-*p'*-phenylacetate (C)

3.1 Préparation du *p*-éthoxyphénylazoxy-*p'*-phénylacétate On dissout 2.5 g (0.009 M) de *p*-éthoxy-phénylazo-*p'*-phénylacétate dans 192 ml d'acide acétique. On y ajoute 38.4 ml d'eau oxygénée à 36 vol et laisse la solution sous agitation magnétique 24 h à 60°. On laisse couler la solution dans de l'eau puis on extrait le produit qui précipite à l'éther. Dans certains cas on peut le filtrer sur Büchner. On lave à l'eau et on sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium. Après évaporation le produit brut est recristallisé dans le méthanol.

3.2 Résultats On vérifie en CPG que le produit obtenu est pur. On trouvera les résultats de la réaction dans le Tableau III (C). Le rendement est donné en produit recristallisé.

TABLEAU III

Les résultats des analyses et les températures de transition des composés intermédiaires de synthèse.

	Dérivé obtenu	R	Formule brute	Rendement	t_r	Températures de transition			Références dans la littérature
						Cr + N	N	Iso	
(B)		CH_3 C_2H_5 C_4H_9	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$	82% 70% 42%	22 26.5 41.5	120° 120° 120°	121-122° 137° 120°	Composé 994-Kast ⁹ Composé 995-Kast ⁹	
(C)		CH_3 C_2H_5 C_4H_9	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$	51% 52% 67%	47 55.5 86	72	121° 88° 128°	Composé 1311-Kast ⁹ Composé 1312-Kast ⁹	
(D)		CH_3 C_2H_5 C_4H_9	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$	92% 97% 98%	48 et 52 58 et 64 88 et 96.5	100° 95° 82°	100° 95° 82°	Cr + Iso 134° 110-112° 100°	

Les conditions expérimentales sont données dans le texte. t_r : le temps de rétention en unités arbitraires par rapport au solvant en CPG. Cr + Iso: fusion étalée du composé.

3.3 Commentaires Dans le cas du dérivé butoxy la solution reste trouble en opérant dans les conditions générales. On a pu tout solubiliser en augmentant la quantité d'acide acétique de 9%.

Le rendement relativement faible de cette réaction semble être dû à une hydrolyse facile de l'ester car nous avons retrouvé dans les eaux de recristallisation du phénol libre accompagné d'autres impuretés.

Seuls, les deux premiers termes de ces cristaux liquides sont donnés dans les tables de Kast.

4 *p-Alkoxyphénylazoxy-p'-phénol (D)*

4.1 Préparation du p-éthoxyphénylazoxy-p'-phénol On met sous reflux pendant 1 h, 1.2 g (0.004 M) de *p*-éthoxyphénylazoxy-*p*'-phénylacétate avec 20 ml de potasse alcoolique 0.45 N. Ensuite on évapore l'alcool, on dilue le résidu à l'eau et on acidifie la solution par de l'acide chlorhydrique dilué. Le précipité est filtré sur Büchner, lavé à l'eau et séché. Les dérivés méthoxy et éthoxy peuvent être recristallisés dans le méthanol et le dérivé butoxy dans le mélange cyclohexane-benzène.

4.2 Résultats La recristallisation n'a pas apporté de modifications par rapport au produit brut. La CPG a mis en évidence deux pics séparés au sommet.

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau III (D). Le rendement de la réaction est donné en produit brut.

4.3 Commentaires Le produit brut de saponification peut servir dans l'étape suivante de la synthèse après évaporation de l'alcool. Nous avons isolé les phenols pour les caractériser.

Le comportement lors de la fusion correspond à celui d'un mélange et la CPG révèle deux constituants à environ 40 et 60% par ordre d'élution. On peut donc supposer que ce sont ici les deux isomères de position qui ont été séparés. Ceci est confirmé dans l'étape suivante de synthèse qui conduit de nouveau à un seul pic. C'est donc uniquement dans le cas du phénol libre que les deux isomères sont mis en évidence par CPG pour les conditions décrites.

5 *p-Alkoxyphenylazoxy-p'-phenylacrylate (E)*

5.1 Préparation du p-éthoxyphénylazoxy-p'-phénylacrylate On laisse une nuit à température ambiante 1 g (0.004 M) de *p*-éthoxyphénylazoxy-*p*'-phénol et 20 ml de potasse alcoolique 0.45 N. On évapore complètement l'alcool sous vide puis on refroidit le récipient autour de 0° et on agite le contenu avec quelques grammes de glace pilée. Ensuite on ajoute à froid

1.01 g (0.008 M) d'anhydride acrylique fraîchement distillé sous vide avec capillaire d'azote (Eb 68° 10 mm) (provenance K & K), puis à nouveau quelques grammes de glace. Le récipient bien bouché, en atmosphère d'azote est agité pendant 10 mn. Un précipité jaune clair se forme, il est filtré sur Büchner puis lavé à l'eau. On recristallise le produit dans le méthanol.

5.2 Résultats La CPG montre que le produit une fois recristallisé est pratiquement pur. Le début de la base du pic présente un petit élargissement qui ne diminue pas lors des recristallisations suivantes. Les températures de transition des cristaux liquides sont données après une deuxième recristallisation ; elles sont de 3 à 5° supérieures aux premières observations.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I (E). Les rendements sont donnés en produit recristallisé.

5.3 Commentaires Il est important de refroidir les réactifs et d'ajouter de la glace. Ceci a permis d'améliorer le rendement dans le cas de la préparation du dérivé butoxy.

IV CONCLUSION

Le rapport entre structure et phase mésomorphe reste assez difficile à faire, car pour chaque cristal liquide nous sommes en présence du mélange des deux isomères de position α et β dans des proportions voisines probablement de l'eutectique. L'existence des diastéréoisomères cis et trans est également possible pour chacune des formes α et β , nous pouvons toutefois supposer que cette isométrie géométrique n'entraîne pas de modification notable de la transition mésomorphe-isotrope entre le composé cis et le composé trans vraisemblablement majoritaire.

En comparant les dérivés azoxy et les dérivés azo que nous avons préparés précédemment¹ nous retrouvons l'effet déstabilisant de l'halogène sur la mésophase. Dans toutes les séries, nous constatons un maximum des températures de transition pour le dérivé éthoxy qui s'explique probablement par un effet pair-impair de la chaîne terminale. Les mésophases des composés azoxy présentent une plus grande stabilité que celles des composés azo correspondants, cette remarque confirme les observations faites sur d'autres séries de cristaux liquides azoxy et azo.

La température de transition cristal-mésomorphe pour un certain nombre de ces dérivés dépend des conditions dans lesquelles est obtenu l'état solide. Nous pensons que ce phénomène peut être dû à des états cristallins polymorphes tel que nous l'avons observé dans.¹⁰

La détermination de la nature des mésophases au microscope est ambiguë, nous espérons éclaircir les problèmes liés à la nature et aux domaines d'existence des phases par des mesures calorimétriques et ainsi confirmer nos résultats.

Bibliographie

1. D. Lecoin, A. Hochapfel, et R. Viovy, *Mol. Cryst.*, **31**, 233 (1975).
2. W. Kast, *Tables, Landolt-Börnstein*, 6ème édition (Springer, Berlin, 1960) Vol. II, partie 2a.
3. C. Paleos et M. Labes, *Mol. Cryst.*, **II**, 385 (1970).
4. L. Strzelecki et L. Liebert, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2**, 597, 603, 605 (1973).
5. D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, **A126**, 449 (1927).
6. G. W. Gray, *Mol. Cryst.*, **7**, 127 (1969).
7. E. Stahl, *Thin Layer Chromatography* (Springer, Berlin, 1965) p. 31.
8. H. Guest, *JACS*, **69**, 300 (1947); et N. H. Cromwell, D. J. Cram, et C. E. Harris, *Organic Synthesis* (John Wiley, New York, 1967) Coll., Vol. III, p. 125.
9. W. Kast, *Tables* (voir Référence 2) p. 320, 329.
10. A. Hochapfel, D. Berchet, R. Perron, et J. Petit, *Mol. Cryst.*, **13**, 165 (1971).