

SYNTHESE COMMODE D'HYDROCARBURES NEMATIQUES

D. Varech, M.J. Brienne et J. Jacques *

Chimie des Interactions Moléculaires †

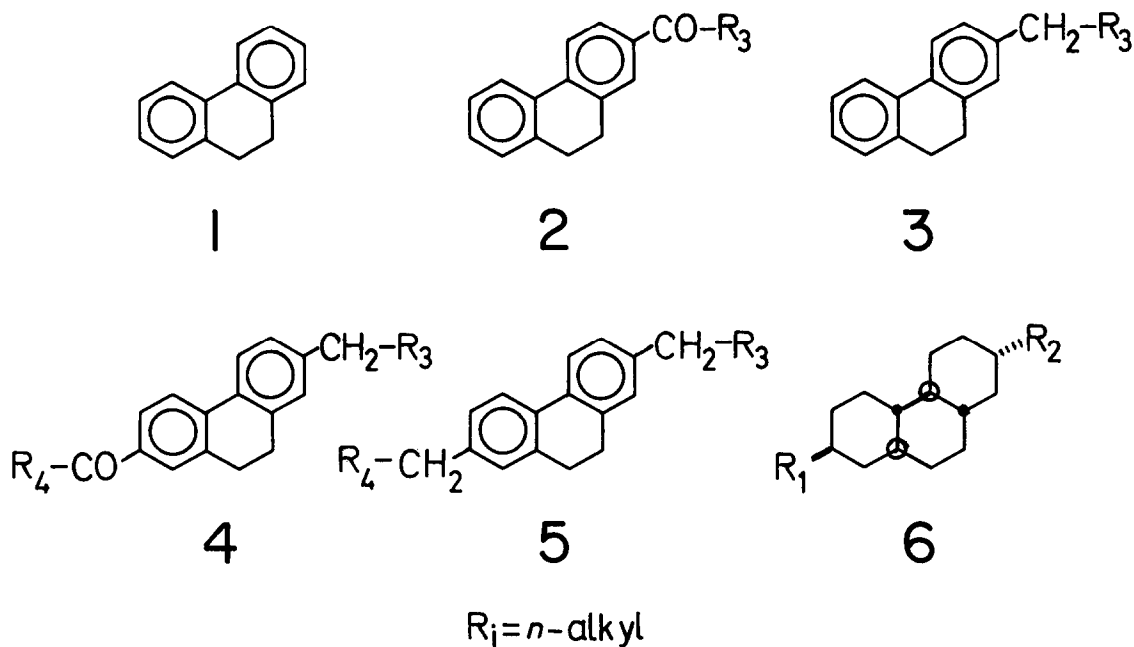
Collège de France, 11, Pl. Marcelin Berthelot, 75005 Paris.

Abstract : *A short and simple synthesis of nematic polycyclic hydrocarbons is described. In the key step, the dialkylated aromatic precursors are perhydrogenated under equilibrating conditions. The desired (all-trans) isomer which is the major product of the reaction is readily obtained by crystallization.*

L'intérêt des perhydrophénanthrènes substitués de type 6, hydrocarbures doués de propriétés mésomorphes, justifiait que l'on cherchât une méthode de préparation plus commode que celle que nous avons antérieurement décrite (1,2) et au cours de laquelle la stéréochimie des centres asymétriques était contrôlée à chaque étape d'une longue synthèse.

Celle que nous proposons maintenant rend désormais très accessibles ces solvants destinés à l'étude du pouvoir torsadant des molécules chirales (3).

La voie empruntée est indiquée ci-dessous :



† Equipe de recherche CNRS.

Les 2-alkyl 7-acyldihydrophénanthrènes 4 dont nous partons ont été déjà décrits antérieurement ⁽⁴⁾ et sont obtenus classiquement à partir du dihydrophénanthrène 1 commercial. Une réduction selon Kishner-Wolff de ces composés fournit les dialkyl dihydrophénanthrènes 5 : ceux-ci sont hydrogénés en solution dans l'hexane en présence de palladium sur charbon à une température de 200°C et sous une pression de 120 à 170 atmosphères ⁽⁵⁾. Après quatre à six jours, dans ces conditions équilibrantes, on obtient un mélange d'hydrocarbures épimères dont le constituant principal est l'isomère de type 6 tout-trans précédemment obtenu ⁽¹⁾.

Cet hydrocarbure largement majoritaire est facilement purifié par cristallisation dans un mélange méthanol-éther.

Les propriétés physiques des nouveaux hydrocarbures préparés par cette méthode générale sont rassemblées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1
Températures (°C) et enthalpies (Kcal.mol⁻¹) (en italiques)
des transitions des 2,7-dialkylperhydrophénanthrènes 6

R ₁	R ₂	K		N	I
C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	. 86	<i>7,8</i>	. 93	<i>0,14</i> .
C ₄ H ₉	C ₇ H ₁₅	. 63	<i>6,9</i> ; 71	. 88,5	<i>0,16</i> .
C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	. 70	;	. 87,5	<i>0,15</i> .
C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	. 71	;	. 91,5	<i>0,20</i> .
C ₅ H ₁₁	C ₉ H ₁₉	. 86	<i>12,0</i>	. 91	<i>0,20</i> .
C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	. 71	<i>5,0</i>	. 93	<i>0,14</i> . ^(b)

(a) Polymorphisme cristallin

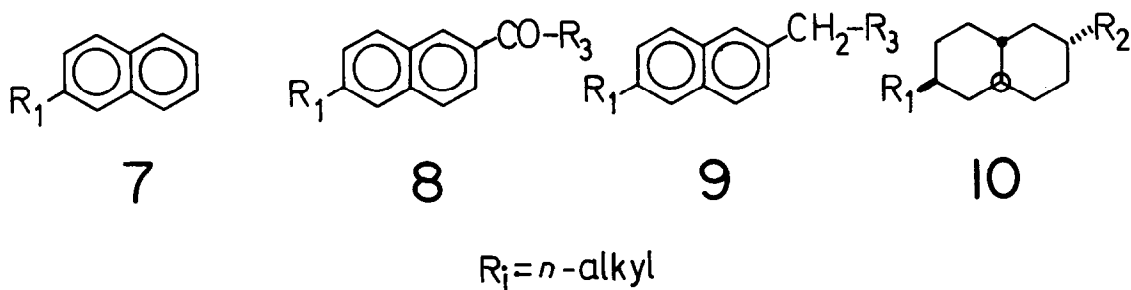
(b) Voir réf. (1)

Les températures de transition ont été déterminées soit au microscope polarisant à platine chauffante, soit par microcalorimétrie différentielle (Perkin-Elmer DSC2).

Ces résultats nous ont incités à étendre nos investigations à la série des 2,6-dialkyldécalines de structure 10.

Les 2-alkylnaphtalènes 7 ont été préparés selon une méthode préconisée par Wibaut et coll. ⁽⁶⁾ pour des homologues supérieurs. Par réaction de Friedel et Crafts (en solution dans le nitrobenzène) avec les chlorures d'acides appropriés, selon Bartlett et Wiesner ⁽⁷⁾, ceux-ci fournissent facilement les 2-acyl 6-alkylnaphtalènes 8. L'hydrogénolyse (Pd/C, HClO₄, AcOH) puis l'hydrogénation équilibrante des carbures 9 dans les conditions décrites plus haut

pour l'obtention des perhydrophénanthrènes, conduisent aux dialkyl décalines 10. Là encore, la cristallisation permet d'isoler l'isomère possédant la stéréochimie souhaitée, laquelle peut être confirmée par une analyse des spectres de RMN/¹³C (8).



Les propriétés physiques des composés obtenus sont rassemblées dans le Tableau 2.

TABLEAU 2
Températures (°C) et enthalpies (Kcal.mol⁻¹) (en italiques)
de transitions des 2,6-dialkyldécalines 10.

R_1	R_2	K		N		I
C_7H_{15}	C_4H_9	. 20	; 23	<i>7,6</i> ^(a)	(. 12,5	<i>0,17</i>) ^(b) .
C_7H_{15}	C_6H_{13}	. 34,5	; 39	<i>9,3</i> ^(a)		.
C_7H_{15}	C_7H_{15}	. 53,5	<i>9,6</i>			.
C_8H_{17}	C_3H_7	. 34	; 35	<i>9,8</i> ^(a)		.
C_8H_{17}	C_5H_{11}	. 32,5	; 41	<i>10,4</i> ^(a)	(. 26	<i>0,20</i>) ^(b) .

(a) Polymorphisme cristallin

(b) Transitions métastables

Certains de ces hydrocarbures présentent une phase nématique métastable, ce qui constitue une propriété inédite pour des molécules aussi courtes et possédant un coeur rigide saturé. En mélange avec les dialkylperhydrophénanthrènes décrits plus haut, nous avons vérifié qu'ils permettent de préparer des mélanges nématiques utilisables à la température ordinaire. C'est ainsi, pour ne citer que cet exemple, qu'un mélange 35 : 65 (mol/mol) de 6 ($R_1 = C_5H_{11}$, $R_2 = C_6H_{13}$) et de 10 ($R_1 = C_8H_{17}$, $R_2 = C_3H_7$) présente une phase nématique stable entre 27,5 et 40°C.

REFERENCES ET NOTES

- 1) D. Varech et J. Jacques, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters) 1983, 92, 141.
- 2) D. Varech, L. Lacombe et J. Jacques, Nouv. J. Chim., 1984, 8, 445.
- 3) J.P. Berthault, J. Billard et J. Jacques, C.R. Acad. Sci. (Paris), 1977, 284C, 155.
- 4) J. Malthête, J. Canceill, J. Gabard et J. Jacques, Tetrahedron, 1981, 37, 2815.
- 5) Conditions utilisées par Farina et coll. dans un problème analogue. Voir par exemple : M. Farina, G. di Silvestro, E. Mantica, D. Botta et G.L. Triveri, Tetrahedron, 1979, 35, 1981 et références citées.
- 6) J.P. Wibaut, K. van Nes et J. Stofberg, Rec. Trav. Chim. P.B., 1954, 73, 501.
- 7) M.F. Bartlett et K. Wiesner, Chem. Ind., 1954, p. 542.
- 8) Pour la méthode utilisée en collaboration avec L. Lacombe, voir réf. (2). Les valeurs expérimentales trouvées pour les déplacements chimiques des carbones du noyau décaline sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir des données de la décaline trans (D.K. Dalling et D.M. Grant, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 5318) et des incréments relatifs à la présence d'une chaîne n-alkyl en position équatoriale sur un cyclohexane (J.B. Stothers "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Academic Press, New York 1972, p. 67). A titre d'exemple, on trouve pour 6 ($R_1=C_8H_{17}$, $R_2=C_5H_{11}$):

N° carbone	1 et 5	2 et 6	3 et 7	4 et 8	4a et 8a
δ calculé	41,1	37,1	33,6	34,0	42,8
δ expérim.	40,72	37,80	33,35 ou 33,98	33,98 ou 33,35	43,03

(Received in France 11 October 1984)