

## RECHERCHES SUR LES SUBSTANCES MESOGENES—VIII

### PREPARATION ET PROPRIETES MESOMORPHES DE SERIES ISOMETRIQUES

JACQUES MALTHÉTE, JOSETTE CANCELL, JACQUELINE GABARD et JEAN JACQUES

Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, Groupe de Recherche C.N.R.S. 20,  
 Collège de France, 11 pl. Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 10 July 1980)

**Résumé**—La synthèse et les propriétés mésomorphes de diverses séries de composés mésogènes *isométriques* sont décrites. Il se confirme que des molécules mésogènes *isométriques* peuvent, selon la place du noyau rigide polaire, être nématogènes et/ou smectogènes.

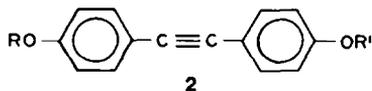
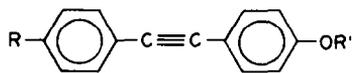
**Abstract**—The synthesis and the mesomorphic properties of various series of *isometric* mesogenic compounds are described. It is confirmed that *isometric* mesogenic molecules may be nematogenic and/or smectogenic according to the position of the polar rigid core.

La plupart des travaux portant sur les relations entre structure et propriétés mésomorphes reposent sur l'examen de séries de composés homologues.<sup>1</sup> Cette approche apporte évidemment d'intéressants résultats concernant l'influence de la longueur moléculaire, l'effet de l'alternance "pair-impair" du nombre de carbones des chaînes aliphatiques, etc. Mais elle a l'inconvénient de ne pas laisser constantes les possibilités conformationnelles, et interdit les comparaisons concernant par exemple les effets de déplacement du centre de gravité des molécules et de la symétrisation. Ces considérations nous ont conduits à centrer notre attention sur les variations des propriétés mésomorphes dans des séries isométriques, c'est-à-dire dont les dimensions moléculaires sont égales, et où, en particulier, la valeur des moments dipolaires ne varie pas d'un isomère à l'autre. A notre connaissance, ce type de méthodologie a déjà été utilisé, dans un autre domaine, par Breusch<sup>2</sup> qui a étudié les modifications du point de fusion de cétones ou d'alcools linéaires, lorsqu'on déplace sur une chaîne hydrocarbonée la position de la fonction oxygénée.

Nous décrivons dans le présent mémoire un certain nombre de substances isométriques appartenant à diverses séries mésogènes. Ces données complètent et précèdent celles sur lesquelles a reposé une revue générale préliminaire.<sup>3</sup> Nous présentons nos résultats en les classant suivant la structure générale des séries étudiées.

#### *p-n-Alkyl p'-n-alcoxytolanes et di-p,p'-n-alcoxytolanes*

Nous avons dans un mémoire précédent<sup>4</sup> décrit un certain nombre de diphenylacétylènes substitués du type 1 et 2.



De ces données antérieures on peut extraire les constantes caractéristiques de plusieurs séries isométriques. Nous rappelons dans le Tableau 1, à titre d'exemple, la série des tolanes du type 2 avec  $R + R' = 10$  carbones. Il est clair que pour ces isomères *nématogènes*, le déplacement continu du centre de gravité aromatique de la molécule n'a pas d'influence notable ni sur la nature de la mésophase, ni sur l'étendue de son domaine d'existence.

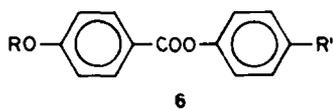
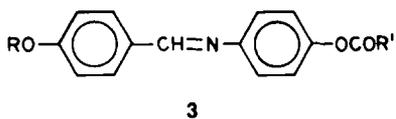
#### *Bases de Schiff*

De même que pour les tolanes précédents, nous avons observé que, dans plusieurs séries de bases de Schiff (du type 3, par exemple, avec  $R + R' = 9$  carbones) dont tous les représentants sont nématogènes (et seulement nématogènes), la position du noyau aromatique dans les structures isométriques na que peu de conséquences sur

Tableau 1.\* *p-n-Alcoxy p'-n-alkyldiphenylacétylènes 1*

$R + R' = 10$ carbones			
R	R'	N	I
$\text{CH}_3$	$\text{C}_9\text{H}_{19}$	(61)	72,5
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	(65)	76
$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_7\text{H}_{15}$	48	70,5
$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	44	67
$\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	48,5	68,5
$\text{C}_6\text{H}_{13}$	$\text{C}_4\text{H}_9$	46,5	69,5
$\text{C}_7\text{H}_{15}$	$\text{C}_3\text{H}_7$	41	63
$\text{C}_8\text{H}_{17}$	$\text{C}_2\text{H}_5$	47,5	73,5
$\text{C}_9\text{H}_{19}$	$\text{CH}_3$	41	53,5

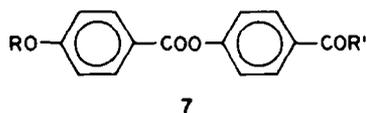
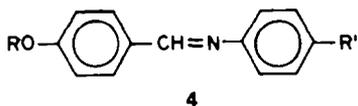
(\*) Les températures de transition ( $^{\circ}\text{C}$ ) correspondent à l'apparition des phases dont l'initiale figure en haut de colonne. Les valeurs entre parenthèses correspondent à des phases métastables. Dans ce Tableau, comme dans les Tableaux suivants, les températures de transition empruntées à la littérature sont arrondies au demi-degré près. Les données sans référence correspondent aux composés que nous avons synthétisés (voir réf. 3, 4a, b, 5a, b et 23).



les températures de transition. La situation change pour les dérivés du type 4: lorsqu'on voit apparaître, en plus de la phase nématique, un polymorphisme smectique, les relations entre la structure chimique et la nature variée des phases smectiques est loin d'être évidente (Tableau 2).

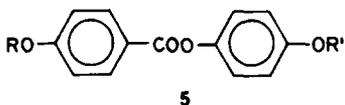
(avec  $R + R' = 13$  carbones) (Tableau 3): le caractère smectique n'apparaît que lorsque  $R > R'$ .

L'examen de trois séries isométriques de *p-n*-alcoxybenzoates de *p'-n*-acylphényle appartenant au type 7 (avec  $R + R' = 7, 8$  et 9 carbones) fournit d'intéressantes



#### *p-n*-Alcoxybenzoates de phényle substitués

Nous avons précédemment indiqué<sup>3</sup> que pour les *p-n*-alcoxybenzoates de *p-n*-alcoxyphényle isomères 5 (avec  $R + R' = 12, 13$  ou 14 carbones), la position du groupe-



ment rigide polaire dans la chaîne hydrocarbonée n'est pas indifférente dans l'influence qu'elle a sur l'apparition et l'étendue de la phase smectique A. Ce caractère n'apparaît, en effet, que lorsque la chaîne du *p-n*-alcoxyphénol est plus courte que celle de l'acide *p-n*-alcoxybenzoïque. On peut faire la même remarque pour les *p-n*-alcoxybenzoates de *p-n*-alkylphényle de type 6

indications sur l'influence de la symétrisation de ces molécules (Tableau 4). On peut voir en effet que les composés les plus dissymétriques ne sont généralement que nématogènes.

#### *Dihydro-9,10* phénanthrènes et phénanthrènes 2,7 di-substitués

Nous avons déjà donné quelques indications sur les propriétés mésomorphes des dérivés disubstitués du dihydro-9,10 phénanthrène.<sup>3-5</sup> Ceux-ci ont été préparés à partir du dihydro-9,10 phénanthrène commercial suivant le Schéma 1.

La réaction de Friedel-Crafts entre les chlorures d'acides appropriés et le dihydro-9,10 phénanthrène, déjà décrite pour les termes inférieurs,<sup>6</sup> fournit les *n*-acyl-2 dihydro-9,10 phénanthrènes 9 avec de bons rendements. Ceux-ci sont réduits en hydrocarbures 10 (généralement

Tableau 2. *p-n*-Alcoxybenzylidène-*N-p'-n*-alkylanilines 4

R + R' = 8 carbones							
R	R'	S <sub>B</sub>	S <sub>A</sub>	N	I	Ref.	
CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-	-	27	63	14	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-	-	39,5	80	14	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	(23,5)	-	33	71	14	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	41	45	46	75	14, 15, 16	
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	-	57	74,5	17	
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	59	71,5	17	
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	(58)	(61)	66	72	-	
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	-	-	-	55	-	
R + R' = 9 carbones							
R	R'	S <sub>B</sub>	S <sub>C</sub>	S <sub>A</sub>	N	I	Ref.
CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	-	-	49,3	58,5	14
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-	-	-	52,5	86	14
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	(20)	-	-	41	63	14
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	28	30	41,5	44,5	84,5	14
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	24	-	52	54	71	14, 15, 16
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	-	65	66,5	82,5	17
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	58	64	70	17, 18
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(59)	(67)	70	75	-
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	-	-	-	-	69	-

Tableau 3. *p-n*-Alcoxybenzoates de *p-n*-alkylphényle 6

R + R' = 13 carbones					
R	R'	S <sub>A</sub>	N	I	Ref.
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-	-	75	-
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	-	(62)	68	19
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	51	52	20
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-	46	64	19
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	56	57	66	20
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	56	57	58	-
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(45)	-	59	-
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub>	(57)	(61)	63	-

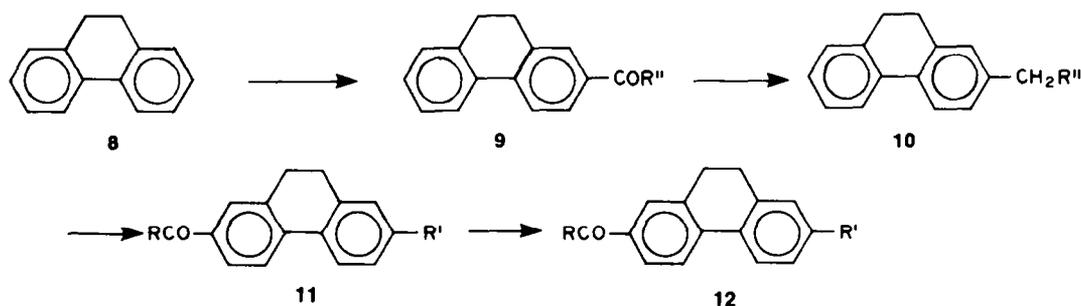


Schéma 1.

Tableau 4. *p-n*-Alcoxybenzoates de *p-n*-acylphényle 7\*

R + R' = 7 carbones					
R	R'	S <sub>A</sub>	N	I	
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-	(91)	92	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-	(99)	103	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	89	90	97,5	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(93,5)	(94,5)	(98,5)	
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92,5	110	117,5	
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	(84,5)	(89,5)	89,5	
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	-	55	62	
R + R' = 8 carbones					
R	R'	S <sub>A</sub>	N	I	
CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-	(88)	102	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	(86)	100	107	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-	(97)	101	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	85	-	109	
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	86	-	100	
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88	116	120	
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	(89)	(90,5)	101	
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	-	54	70	
R + R' = 9 carbones					
R	R'	S <sub>A</sub>	N	I	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-	102	104	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	97	98	100	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	88	-	110	
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75	-	111	
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	89,5	-	106	
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96	-	123	
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	84	-	95	
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	-	54	69	

(\*) Quelques-unes de nos données sont en désaccord avec certaines valeurs de la littérature 21, 22.

liquides) selon Wolff-Kishner puis acylés à nouveau avec le chlorure d'acide approprié en présence de AlCl<sub>3</sub>.

A partir des cétones dihydrophénaanthréniques 11, nous avons, par déshydrogénation au moyen du soufre, préparé les composés phénanthréniques de type 12 dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 5.

Cette méthode de préparation de phénanthrènes dissymétriquement disubstitués en 2,7 que nous avons utilisée est, comparée à celles qui ont été préconisées,<sup>7</sup> parmi les plus simples.

Nous avons réuni dans le même Tableau les données concernant les transitions observées pour les deux séries isométriques 11 et 12 avec R + R' = 10 carbones.

Là encore, la dissymétrisation est favorable à l'apparition d'une phase nématique (cas de l'acétyl-2 *n*-nonyl-7 phénanthrène). L'aromatisation du noyau central, en augmentant la rigidité moléculaire (et l'aptitude aux transferts de charge), favorise nettement la stabilité du cristal et celle des phases smectiques.

#### Di-*n*-acyl-4,4''-*p*-terphényles

Certaines de ces dicétones symétriques ont déjà été étudiées par Schubert *et al.*<sup>8</sup> Les cétones dissymétriques qu'il nous intéressait d'examiner, sont facilement obtenues selon le schéma 2 à partir du *p*-terphényle 13 par deux réactions de Friedel-Crafts successives mettant en jeu les chlorures d'acides appropriés. On notera au passage que les monocétones intermédiaires 14 rassemblées dans le Tableau 6 présentent deux phases smectiques, A et E.

L'influence très remarquable de la dissymétrisation est particulièrement nette dans la série isométrique des di-*n*-acyl-4,4''-*p*-terphényles figurant dans le Tableau 7.

#### Influence de la place d'un substituant dans les chaînes de composés isométriques.

Les trois séries, dont les caractéristiques figurent dans le Tableau 8, présentent des relations d'isométrie quelque peu différentes de celles que nous avons étu-

Tableau 5.

<u>n-acyl-2 n-alkyl-7 dihydro-9,10 phénanthrènes 11</u>					<u>n-acyl-2 n-alkyl-7 phénanthrènes 12</u>				
R + R' = 10 carbones					R + R' = 10 carbones				
R	R'	S <sub>A</sub>	N	I	R	R'	S <sub>E</sub>	S <sub>A</sub>	I
CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	-	(13)	31	CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> (*)	-	-	76
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	31	39	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	(55)	80	117
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-	(19)	47	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	(73)	75	107
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	(30)	(32)	40	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	(92)	92	126
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	29	-	39	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	(83)	107	127
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	40	-	45	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	114	123
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	37	-	43,5	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	116	119
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	77	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	115

(\*) N à 68°

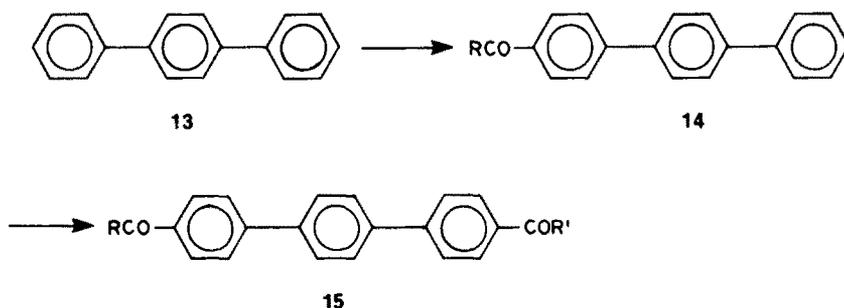


Schéma 2.

diées dans ce qui précède. Les chaînes acyles restent respectivement identiques (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CO-, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CO-, et *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>CO-), mais, le long de la chaîne hydrocarbonée comportant 9 carbones en ligne, on a placé un radical méthyle à une distance variable du noyau aromatique. Les résultats indiquent, comme il a été observé dans d'autres cas, que cette ramification n'a pas un effet trop défavorable sur l'apparition du mésomorphisme, à condition qu'elle soit suffisamment éloignée de la partie rigide.

Tableau 6. *n*-Acyl-4 *p*-terphényles 14

<u>n-acyl-4 p-terphényles 14</u>			
R	S <sub>E</sub>	S <sub>A</sub>	I
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	(193)	194,5	200
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	(191,5)	191,5	197
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	170	192	198,5

*Influence du noyau central sur la stabilité d'isomères mésomorphes.*

Les observations qu'on trouve dans les Tableaux 9 et 10 visent à mettre en évidence la variation des propriétés mésomorphes entre séries isométriques ne différant entre elles que par leur partie rigide. La comparaison entre les dérivés *p*-*n*-alkyl, *p*-*n*-acyl du dihydro-9,10 phénanthrène et du phénanthrène montre surtout que la rigidité du noyau favorise l'apparition d'une phase smectique A, et déstabilise parallèlement le mésomorphisme nématique. Avec les analogues fluoréniques, la comparaison est moins rigoureuse dans la mesure où, si les dimensions de la partie rigide restent sensiblement les mêmes, les rayons X ont montré que les liaisons partant des sommets 2 et 7 s'écartent sensiblement de la linéarité ( $\theta = 22^\circ$ ).<sup>9</sup>

La variété des phases smectiques observées (A, C, E) nous paraît, dans l'état actuel de nos connaissances, difficile à expliquer par les changements de structure imposés au noyau aromatique central.

Tableau 7. di-*n*-Acyl-4,4' *p*-terphényles 15

<u>R + R' = 8 carbones</u>						
R	R'	S <sub>C</sub>	S <sub>A</sub>	N	I	Ref.
CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	230	-	238,5	250,5	-
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	238,5	-	266	271	-
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	221,5	244	-	261	-
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	257	-	-	271	8a, b

Tableau 8.

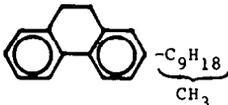
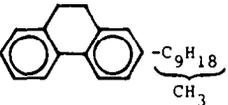
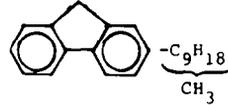
$C_4H_9CO-$  $-C_9H_{18}$ $CH_3$				$C_6H_{13}CO-$  $-C_9H_{18}$ $CH_3$				$C_4H_9CO-$  $-C_9H_{18}$ $CH_3$			
Position du méthyle	$S_A$	N	I	Position du méthyle	$S_A$	I	Position du méthyle	$S_A$	I		
absent	37	38	40	3	29	33	absent	102	112		
3	-	-	17	4	(29)	30	1	-	42		
7	26	-	30	7	33	50	2	(61)	71		
8	(33)	-	36	8	29	53	3	50	84		

Tableau 9. Hydrocarbures-2,7 disubstitués: nonyle en 2, chaîne cétonique R en 7

R	dihydro-9,10 phénanthrènes			phénanthrènes				fluorènes		
	S	N	I	$S_E$	$S_A$	N	I	$S_A$	N	I
$CH_3$	-	(13)	31	-	-	69	76	64	-	81
$C_2H_5$	-	44	48	-	75	-	120	65	92	92
$C_3H_7$	-	(26)	40	(64)	74	-	104	(98)	(100)	105
$C_4H_9$	37	38	40	-	71	-	118	102	-	112
$C_5H_{11}$	-	42	46	-	98	-	118	111	-	114

Tableau 10. Dicétones symétriques (R identiques en positions 2,7)

R	dihydro-9,10 phénanthrènes			phénanthrènes			fluorènes		
	$S_A$	N	I	$S_E$	$S_A$	I	$S_C$	$S_A$	I
$C_2H_5CO$	-	-	157	-	-	116	-	-	-
$C_3H_7CO$	-	-	124	-	-	145	-	-	-
$C_4H_9CO$	75	-	119	(108)	130	157	-	-	155
$C_5H_{11}CO$	-	(67)	74	-	149	164	141	149	152
$C_6H_{13}CO$	(35)	-	58	-	144	166	142	149	160
$C_7H_{15}CO$	60	-	85	-	140	167	137	150	157

### CONCLUSION

Cette dernière remarque, malgré son caractère négatif, délimite assez bien la difficulté du problème posé et indique une direction de recherche pour essayer de la résoudre: la comparaison des séries isométriques montre que c'est de la structure du noyau central (géométrie et polarisabilité) que semble dépendre le polymorphisme smectique. Par ailleurs nos résultats confirment que l'affirmation classique selon laquelle le passage du caractère nématique au caractère smectique est lié à l'allongement des molécules ne présente qu'un aspect de la réalité puisque des molécules isomères et isométriques peuvent selon la place du noyau central être nématiques et/ou smectiques.

### PARTIE EXPERIMENTALE

Les températures des transitions cristal-mésomorphe et mésomorphe-liquide isotrope de tous les mésogènes du présent travail ont été déterminées au microcalorimètre différentiel Perkin-Elmer DSC-2 et les mésophases identifiées au microscope polarisant Panphot Leitz équipé d'une platine chauffante Mettler FP5. Ces déterminations ont été effectuées par J. Billard que nous remercions très vivement.

La structure des produits intermédiaires (F déterminé au bloc Kofler) a été vérifiée par spectroscopie RMN (spectrographe

Perkin-Elmer R 12 ou R 32) et IR (spectrographe Perkin-Elmer 237 ou Infracord 297).

Les composés qui ont été analysés au Service d'Analyse du C.N.R.S. ont fourni des résultats correspondant à la théorie à  $\pm 0.2\%$  au plus.

En ce qui concerne les méthodes de synthèse des produits intermédiaires décrites ici, on pourra se reporter avec profit à deux revues récentes.<sup>10a, b</sup>

*p-n-Alcoxy, p'-n-alkyldiphénylacétylènes 1* (Tableau 1)

La préparation de cette série de composés a été décrite dans Réf. 4b.

*p-n-Alcoxybenzylidène-N p'-n-alkylanilines 4* (Tableau 2)

Les bases de Schiff substituées du Tableau 2 ont été préparées classiquement par réaction d'un équivalent d'aldéhyde parasubstitué obtenu selon réf. 32 avec un équivalent de l'aniline appropriée, soit à sec en chauffant au bain-marie 30 min, soit dans l'éthanol absolu au reflux (2h) et purifiées par recristallisation dans l'éthanol absolu (Rdt  $\geq 70\%$ ).

*p-n-Alcoxybenzoates de p-n-alkylphénylène 6 et de p-n-acylphénylène 7* (Tableaux 3 et 4)

Les benzoates de phényle substitués ont été préparés classiquement par réaction d'un équivalent de chlorure de benzoyle p-substitué avec un équivalent de phénol approprié dans la pyridine sèche, à la température ordinaire et purifiés par recristallisation dans l'éthanol (Rdt = 60-80%).

**Acides *p*-*n*-alcoxybenzoïques**

Ils sont préparés d'après réf. 12 par réaction du sel de potassium de l'acide *p*-hydroxybenzoïque avec le bromure de *n*-alkyle approprié dans l'éthanol au reflux (Rdt: 60–70%). N.B.: pour une chaîne alcoyle relativement longue ( $R \geq 10$ ), la décomposition du sel de l'acide s'opère avec difficulté. Il faut alors chauffer ce dernier au bain-marie pendant 30 min en présence d'un excès de HCl (pour 0.12 mol de sel, 100 cm<sup>3</sup> de HCl 12 N, 200 cm<sup>3</sup> d'eau et quelques cm<sup>3</sup> d'éthanol).

**Chlorures des acides *p*-*n*-alcoxybenzoïques**

L'acide *p*-*n*-alcoxybenzoïque (0.4 mol) est traité par le chlorure de thionyle (60 cm<sup>3</sup>) au reflux (2 h). Après avoir chassé le réactif en excès, le chlorure est soit distillé, soit utilisé tel quel dans l'étape suivante (Rdt: 95–98%).  $R = nC_4H_9$ ,  $E_{12} = 163^\circ$ ;  $R = nC_6H_{13}$ ,  $E_{13} = 188^\circ$ ;  $R = nC_8H_{17}$ ,  $E_{0,5} = 148-9^\circ$ .

***p*-*n*-Alkylphénols**

La préparation des *p*-*n*-alkylphénols a été adaptée de réf. 13; la cétone provenant de l'acylation du phénol selon Friedel–Crafts est réduite selon Wolff–Kishner.

A titre d'exemple, nous décrivons la préparation du *p*-*n*-décylphénol.

***p*-*n*-Décanylphénol**

2 g (0.02 mol) de phénol fraîchement distillé sont dissous dans 5 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. On refroidit à 0° et ajoute 6 g (0.045 mol) de AlCl<sub>3</sub>. On agite 30 min à 0° puis ajoute 4.25 g (0.022 mol) de chlorure de *n*-décanyloyle et 5 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en 30 min. Après une nuit à la température ordinaire, on hydrolyse avec HCl, chasse le solvant et extrait à l'éther. On lave à NaOH 2 N, relargue le phénol avec HCl, extrait à l'éther, lave à NaHCO<sub>3</sub>, sèche. Après avoir chassé le solvant, on recueille 2.15 g de *p*-*n*-décanylphénol, filtre sur alumine (Merck activité II, III, éluant: benzène) et recristallise dans un mélange d'hexane éther.  $F = 60-61^\circ$ . IR ( $\nu_{cm^{-1}}$ , Nujol): 3300, 1655, 1590, 1200, 1160, 975, 840.

***p*-*n*-Décylphénol**

500 mg (0.002 mol) du phénol préparé précédemment sont dissous dans 30 cm<sup>3</sup> de diéthylène glycol et traités avec 10 cm<sup>3</sup> d'hydrate d'hydrazine. Après 1 h de reflux, on refroidit et ajoute avec précaution 1 g de KOH. On porte 1 h au reflux (bain métallique à 200°), puis chasse l'eau en 30 min et poursuit le reflux 2 h supplémentaires (bain métallique à 240°). On refroidit, ajoute un excès d'eau et extrait à l'éther. On lave à l'eau et sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. On recueille 400 mg de *p*-*n*-décylphénol que l'on purifie sur plaque préparative de silice (éluant: hexane-acétone, 2/1). Rdt: 89%.  $F = 56^\circ$ . IR ( $\nu_{cm^{-1}}$ , Nujol): 3330, 1885, 1610, 1595, 1510, 1255, 1170, 810.

**Dihydro-9,10 phénanthrènes et phénanthrènes disubstitués en 2,7 11 et 12 (Tableau 5)**

*n*-Acyl-2 dihydro-9,10 phénanthrènes 9 (méthode générale). A une solution agitée magnétiquement de 0.5 mmol de dihydro-9,10 phénanthrène 8 et de 0.5 mmol du chlorure d'acide approprié dans 10 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone, on ajoute peu à peu 0.55 mmol de chlorure d'aluminium sublimé. Après 2 h à reflux, on verse sur la glace et l'acide chlorhydrique, extrait à l'éther, et lave avec la soude: on recueille la cétone attendue avec un rendement de 85%. Sa pureté (vérifiée par chromatographie sur silice; éluant: toluène-hexane, 1/1) est suffisante pour les opérations suivantes. Certaines de ces cétones intermédiaires 9 ont été obtenues cristallisées:  $R'' = n-C_4H_9$ ,  $F = 80^\circ$ ;  $R'' = n-C_5H_{11}$ ,  $F = 52^\circ$ ;  $R'' = n-C_7H_{15}$ ,  $F = 50^\circ$ . IR ( $\nu_{cm^{-1}}$ , Nujol) = 1680, 1605, 1310, 1220, 905, 830, 765, 730.

***n*-Alkyl-2 dihydro-9,10 phénanthrènes 10**

A titre d'exemple, nous décrivons la synthèse du *n*-butyl-2 dihydro-9,10 phénanthrène 10 ( $R'' = n-C_4H_9$ ). 3.7 g (0.015 mol) de cétone 9 ( $R'' = n-C_3H_7$ ) sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de diéthylène glycol et traités avec 28.5 cm<sup>3</sup> d'hydrate d'hydrazine et 13 g de KOH. On récupère 3.5 g d'une huile jaune qui, filtrée sur alumine (éluant: hexane) fournit 3.4 g d'huile incolore.

***n*-Acyl-2 *n*-alkyl-7 dihydro-9,10 phénanthrènes 11**

La méthode générale suivante est appliquée au *n*-butyl-2 *n*-heptanoyl-7 dihydro-9,10 phénanthrène 11 ( $R' = n-C_4H_9$ ,  $R = n-C_6H_{13}$ ). A une solution de 2.36 g (0.01 mol) du carbure obtenu dans l'étape précédente et 1.49 g (0.01 mol) de chlorure de *n*-heptanoyloyle dans 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, on ajoute par petites portions 1.5 g (0.011 mol) de AlCl<sub>3</sub>. Après 2 h de reflux, on refroidit, reprend par HCl chasse le solvant et extrait à l'éther. On isole 3.4 g de produit brut qui, filtré sur alumine (éluant: hexane) fournit 3 g de cétone 11 (Rdt 86%). On purifie sur plaque préparative de silice (éluant: toluène).  $F = 40^\circ$  (mésogène). IR ( $\nu_{cm^{-1}}$ , Nujol): 1670, 1595, 810. RMN ( $\delta$ ppm/TMS, CDCl<sub>3</sub>): 7.25–7.10 (m, 6H) 2.95 (t, 2H) 2.90 (s, 4H) 2.65 (t, 2H) 1.70–0.80 (m, 26H).

***n*-Acyl-2 *n*-alkyl-7 phénanthrènes 12**

L'aromatisation des acyl-2 alkyl-7 dihydro 9–10 phénanthrènes 11 précédents est réalisée par chauffage (2 h 30 au bain métallique à 250°) en présence d'un équivalent de fleur de soufre.

Les phénanthrènes 12 bruts obtenus sont repris par le benzène et filtrés sur alumine (Merck, activité II-III). On décolore par le noir animal dans l'éthanol, filtre et lave l'insoluble au chloroforme. Après évaporation des solvants, le résidu est chromatographié sur plaque de silice (éluant: toluène-hexane 1/1). On recristallise finalement dans l'éthanol. Rdt: 65%. IR ( $\nu_{cm^{-1}}$ , Nujol): 1680, 890. RMN ( $\delta$ ppm/TMS, CDCl<sub>3</sub>): 8.70–7.45 (m, 8H) 3.10 (t, 2H) 2.80 (t, 2H).

**Di-*n*-acyl 4,4' *p*-terphényles 15 (Tableau 6)**

A titre d'exemple, nous décrivons une préparation type du *n*-heptanoyl-4 *p*-terphényle 14 ( $R = n-C_6H_{13}$ ). A une solution de 2.3 g (0.01 mol) de *p*-terphényle 13 et de 1.5 g (0.01 mol) de chlorure de *n*-heptanoyloyle dans 40 cm<sup>3</sup> de CS<sub>2</sub>, on ajoute 2 g (0.015 mol) de AlCl<sub>3</sub> par petites portions. On agite 5 h à la température ambiante, verse sur HCl concentré additionné de glace, puis chasse le CS<sub>2</sub>. La pâte obtenue est essorée et fournit 3.45 g de cétone brute, qui, recristallisée dans le toluène donne 2.15 g de cristaux blancs.  $F = 191.5^\circ$  (mésogène). IR ( $\nu_{cm^{-1}}$ , Nujol): 1670, 1595, 1250, 1185, 970, 810.

***n*-heptanoyl-4, *n*-propanoyl-4' *p*-terphényle 15  $R = n-C_6H_{13}$ ,  $R' = n-C_3H_7$** 

A une solution de 0.350 g (0.001 mol) de 14 ( $R = C_6H_{13}$ ) et de 0.3 g (0.003 mol) de chlorure de propionyle dans 10 cm<sup>3</sup> de CS<sub>2</sub>, on ajoute, par petites portions, 0.3 g (0.002 mol) de AlCl<sub>3</sub>. Après avoir porté 2 h au reflux, on hydrolyse et chasse le CS<sub>2</sub>. La dicétone obtenue est essorée, lavée à l'eau et séchée. Après 2 recristallisations dans le toluène, on obtient 300 mg de dicétone que l'on purifie sur plaque préparative de silice (éluant: toluène-CHCl<sub>3</sub>, 1/1).  $F = 238.5^\circ$  (mésogène). IR ( $\nu_{cm^{-1}}$ , Nujol): 1670, 1600, 1140, 800.

**Dihydro - 9, 10 phénanthrènes et fluorènes 2, 7 - disubstitués (Tableau 9)**

Les dihydrophénanthrènes ramifiés sont préparés comme ceux du Tableau 8 par réaction de Friedel–Crafts sur l'hydrocarbure (ici ramifié) obtenu lui-même par réduction selon Wolff–Kishner de la monocétone provenant de l'acylation selon Friedel et Crafts du dihydro-9,10 phénanthrène par le chlorure d'acide ramifié approprié.

La synthèse des acides ramifiés méthyl-4, méthyl-7 et méthyl-8 nonanoïques a été décrite par ailleurs.<sup>23</sup> L'acide méthyl-3 nonanoïque a été obtenu selon réf. 24.

**Dihydro - 9, 10 phénanthrènes et fluorènes 2, 7 - disubstitués (Tableau 10)**

La synthèse de ces composés n'appelle pas de commentaire. L'aromatisation des dicétones dihydrophénanthréniques est réalisée dans les mêmes conditions que celles des monocétones. Les produits obtenus sont purifiés par chromatographie sur plaque de silice (éluant: toluène) et recristallisation dans l'éthanol.

**BIBLIOGRAPHIE**

- <sup>1</sup>G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London and New York (1962);

- Liquid Crystals and Plastic Crystals* p. 103. (Ellis Horwood) (1974).
- <sup>2</sup>F. L. Breusch, *Chem. Ber.* **86**, 669 (1953).
- <sup>3</sup>J. Malthête, J. Billard, J. Canceill, J. Gabard et J. Jacques, *J. Phys.* **37**, C3, 1 (1976).
- <sup>4a</sup>J. Malthête, M. Leclercq, J. Gabard, J. Billard et J. Jacques, *C. R. Acad. Sci. Paris* **273C**, 265 (1971); <sup>b</sup>J. Malthête, M. Leclercq, M. Dvolaitzky, J. Gabard, J. Billard, V. Pontikis et J. Jacques, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 233 (1973).
- <sup>5a</sup>J. Canceill, J. Jacques et J. Billard, *Chem. Ind.* 615 (1974); <sup>b</sup>J. Canceill, C. Gros, J. Billard et J. Jacques, *Pramâna, Suppl.* No. 1 397 (1975).
- <sup>6a</sup>A. Burger et E. Mosettig, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1857 (1936); <sup>b</sup>N. P. Buu-Hoi, P. Mabille et Do-Cao Thang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1667 (1966).
- <sup>7</sup>P. P. Fu et R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **78**, 317 (1978).
- <sup>8a</sup>H. Schubert, R. Hoffmann et R. Hoffmann, *Diplomarbeit, Halle* (1965); <sup>b</sup>H. Schubert, H. J. Lorenz, R. Hoffmann et F. Franke, *Z. Chem.* **6**, 337 (1966).
- <sup>9</sup>D. M. Burns et J. Iball, *Proc. Roy. Soc. London* **227A**, 200 (1955).
- <sup>10a</sup>P. Keller et L. Liebert, *Liquid Crystals* p. 19. Academic Press, New York (1978); <sup>b</sup>M. Neubert, S. J. Laskos, L. J. Maurer, L. T. Carlinio et J. P. Ferrato, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **44**, 197 (1978).
- <sup>11a</sup>R. Stoermer et F. Wodarg, *Chem. Ber.* **61**, 2323 (1928); <sup>b</sup>J. S. Pierce, R. D. Gano et J. M. Lukeman, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 255 (1948).
- <sup>12</sup>G. W. Gray et B. Jones, *J. Chem. Soc.* 4179 (1953).
- <sup>13</sup>F. B. Jones et J. J. Ratto, *J. Phys.* **36**, C1, 413 (1975).
- <sup>14</sup>G. W. Smith, Z. G. Gardlung et R. J. Curtis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **19**, 327 (1973).
- <sup>15</sup>H. W. De Jeu, *Philips Res. Rep.* **27**, 172 (1972).
- <sup>16</sup>J. B. Flannery et W. Haas, *J. Phys. Chem.* **74**, 3611 (1970).
- <sup>17</sup>K. Murase, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 1772 (1972).
- <sup>18</sup>E. L. Strebelle, *BRD Offen.* **2**, 017, 727.
- <sup>19</sup>R. Steinsträsser, *Angew. Chem.* **84**, 636 (1972).
- <sup>20</sup>H. Schubert et W. Weissflog, In *Flüssige Kristalle in Tabellen.* p. 65. VEB Deutscher Verlag für Grundstoff Industrie, Leipzig (1974).
- <sup>21</sup>I. I. Konstantinov, Y. B. Amerik, B. A. Krentsel et E. V. Polunin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **29**, 1 (1974).
- <sup>22</sup>J. S. Dave et G. Kurian, *J. Phys.* **36**, C1, 403 (1975).
- <sup>23</sup>J. Canceill, J. Gabard, J. Jacques et J. Billard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2066 (1975).
- <sup>24</sup>F. S. Prout, *J. Org. Chem.* **18**, 928 (1945).