

RECHERCHES SUR LES SUBSTANCES MESOMORPHES—IX

SMECTIQUES "FOURCHUS". ORGANISATION MOLECULAIRE DANS LES PHASES SMECTIQUES A

JACQUES MALTHÊTE, JOSETTE CANCEILL, JACQUELINE GABARD et JEAN JACQUES*

Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, Groupe de Recherche C.N.R.S. no. 20, Collège de France,
11 place Marcelin Berthelot—75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 10 July 1980)

Résumé—La synthèse et les propriétés mésomorphes de nouveaux fluorènes smectogènes A ramifiés sont décrites. L'observation d'une phase smectique A chez des composés présentant une importante ramification permet de tirer d'intéressants renseignements sur l'organisation moléculaire au sein des strates smectiques A.

Abstract—The synthesis and the mesomorphic properties of new branched smectogenic A derivatives of fluorene are described. The observation that branched chain compounds form a smectic A phase allows conclusions to be drawn on molecular arrangements in smectic A layers.

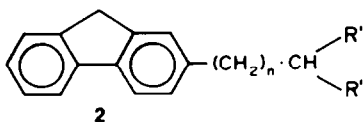
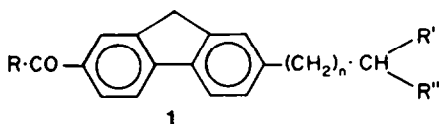
S'il est admis que le mésomorphisme nématique ou smectique exige des molécules allongées et rectilignes, on sait qu'on peut également l'observer chez des composés à chaînes ramifiées.¹ Par ailleurs, Gray *et al.*¹ ont montré, et nous avons pu le vérifier sur de nombreux exemples, qu'une ramification déstabilise plus un nématique qu'un smectique, et que l'effet d'un méthyle, par exemple, greffé sur une chaîne est d'autant plus important qu'il est proche du centre rigide. *A fortiori*, lorsqu'il est placé directement sur ce dernier^{2,3} il rend encore plus difficile une disposition parallèle des molécules et l'obtention de méso-phases est alors beaucoup plus improbable.

Nous avons publié récemment des observations du même genre dans le cas d'alkyl-cétones dérivant du fluorène dont l'une et/ou l'autre des chaînes alkyles portent un ou plusieurs méthyles.^{3,4}

Ces résultats, qui confirment que le caractère smectique A peut s'accommoder de l'existence de substitutions sur les chaînes latérales, suggèrent évidemment d'étudier jusqu'à quel point l'augmentation de la ramification de ces chaînes reste compatible avec le mésomorphisme. Cette étude, dont nous verrons qu'elle fournit également des indications intéressantes sur l'organisation moléculaire au sein des couches smectiques A, fait l'objet du présent mémoire.

Préparation des dérivés du fluorène portant des chaînes aliphatiques "fourchues"

Les fluorènes 2-7 disubstitués de structure 1 pour lesquels R' et R'' sont très généralement des chaînes paraffiniques d'égale longueur, ont été obtenus par greffage de la chaîne acyle RCO sur les fluorènes monosubstitués 2 selon Friedel et Crafts.



Pour accéder aux fluorènes 2, deux voies peuvent être utilisées. La première, qui a donné accès aux composés 2 ($n=2$ et 4) consiste à préparer, dans une première séquence indiquée dans le Schéma 1, le chlorure d'acide approprié 6c ou 9b, lequel est ensuite greffé sur le fluorène. Par contre dans la seconde voie (Schéma 2), qui permet d'accéder aux composés 2 ($n=3$) la chaîne ramifiée est construite progressivement sur le fluorène lui-même.

Les cétones 3 (commerciales) sont opposées au zincique du bromoacétate d'éthyle dans le benzène ou le toluène. L'hydroxyester obtenu 4 est déshydraté par l'acide formique en un mélange d'esters α, β et γ éthyléniques 5 que nous n'avons pas isolés.⁵ L'hydrogénation dans le méthanol, en présence de palladium sur charbon à 5%, donne l'ester 6a. Cette dernière opération peut être réalisée directement sur les éthyléniques en solution dans l'acide formique. L'ester 6a est alors, soit saponifié en acide 6b pour donner accès au chlorure d'acide 6c, soit réduit par LiAlH_4 dans l'éther. Dans ce dernier cas l'alcool 7a obtenu est transformé en bromure 7b par le tribromure de phosphore. Puis par synthèse malonique (7b + malonate d'éthyle sodé), on passe au diester 8. Après saponification et décarboxylation on accède à l'acide 9a puis à son chlorure 9b.

Les chlorures d'acides 6c ou 9b sont ensuite condensés sur le fluorène selon Friedel et Crafts pour donner la cétone 10 ($n=2$; $n=4$). Par Wolff-Kishner on passe aux carbures 2 ($n=2$; $n=4$).

Suivant la séquence indiquée dans le Schéma 2, l'acide 12a, préparé selon Koelsch⁶ (condensation de l'anhydride succinique sur le fluorène selon Friedel et Crafts suivie de la réduction selon Clemmensen dans l'alcool du céto-acide 11 obtenu) est transformé selon Clinton⁷ en ester méthylique 12b. Ce dernier est opposé à l'organomagnésien $\text{R}'\text{MgBr}$ approprié. L'alcool obtenu 13 est déshydraté en carbure 14 ($n=3$) et hydrogéné en 2.

La déshydratation de l'alcool tertiaire 13 par l'acide formique ne conduit pas à l'éthylénique 14 mais au produit de cyclisation 15. Ce résultat relativement inattendu n'est toutefois pas sans analogie avec la formation de tétralines observée par Bogert⁸ lorsqu'on chauffe un γ -phényl carbinol en présence d'anhydride phosphorique ou d'acide sulfurique. En revanche, en

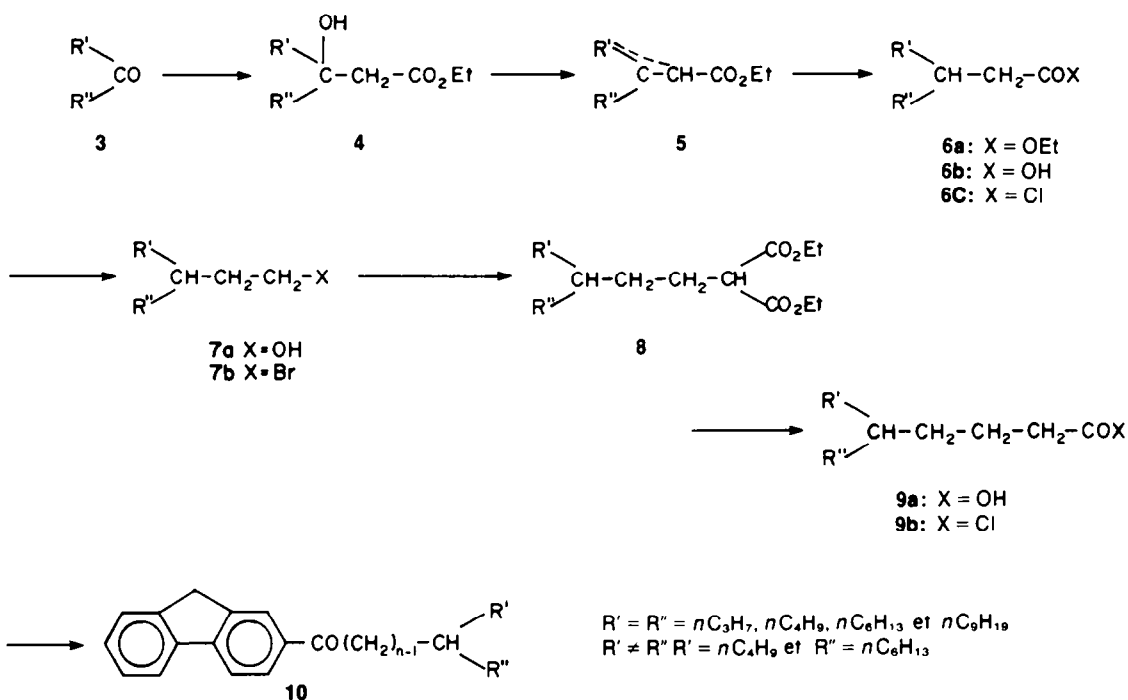


Schéma 1.

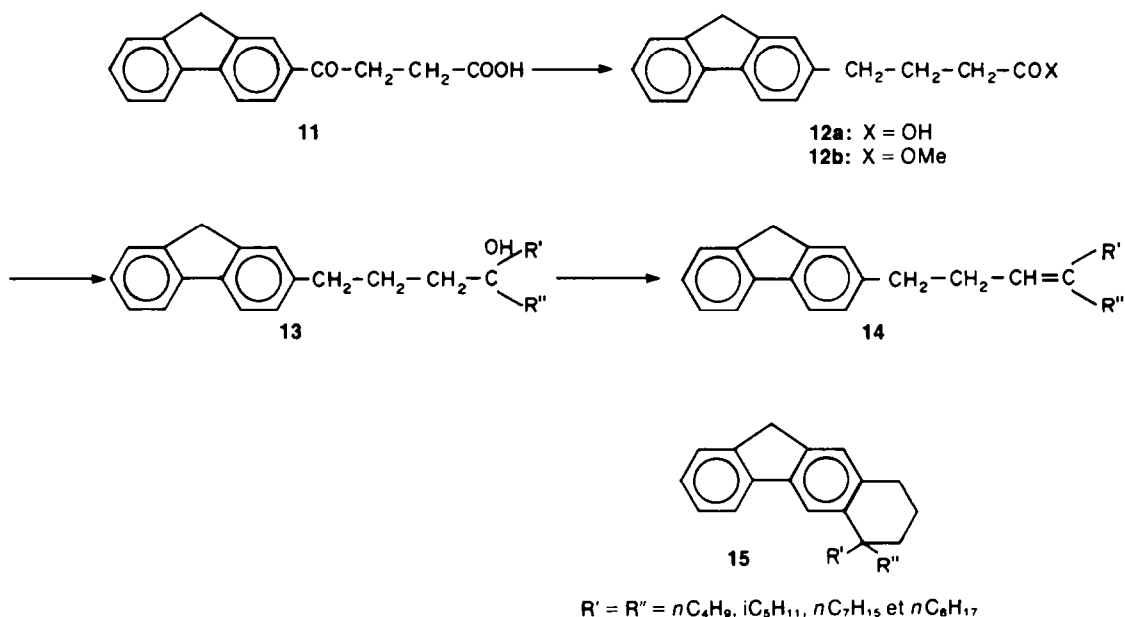


Schéma 2.

chauffant en présence de sulfate acide de potassium sec, la déshydratation en 14 est quantitative.

Discussion des résultats obtenus

Nos résultats sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2. On remarque que certains mésomorphes fourchus peuvent présenter une phase smectique A stable (composés Nos. 6, 24, 28, 29, 30, 32,⁹ 33,⁹ 36 et 37). Il n'est pas étonnant qu'il s'agisse, hormis le No. 6, des corps pour

lesquels la ramification est la plus éloignée de la partie rigide et il est remarquable que des composés très ramifiés comme les Nos. 34 et 35 puissent être encore smectiques A—métastables, il est vrai. On peut observer (Tableau 2) qu'à longueur de chaîne alkyle égale (c'est-à-dire $n + R'' = \text{constante}$), les composés avec $R' = R''$ sont ceux qui possèdent les phases smectiques les moins stables. Souvent même le mésomorphisme disparaît. Lorsque $R' < R''$, la situation est plus favorable et, par

Tableau 1. Températures de transition des alkyl-2 acyl-7 fluorènes 1.

N°	n	R	R'	R''	S _A	I
1	2	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	(66) ^(*)	72
2	2	C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	-	88
3	2	C ₈ H ₁₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	-	84
4	2	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	(77)	86
5	2	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	66
6	2	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	52	53
7	2	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	70
8	2	C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	76
9	2	C ₁₁ H ₂₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	56
10	2	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	(33)	47
11	2	C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	-	60
12	3	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	78
13	3	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	(60)	77
14	3	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	(40, 5)	67
15	3	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	(49)	62
16	3	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	78
17	3	C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	66
18	3	C ₇ H ₁₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	84
19	3	C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	77
20	3	C ₁₁ H ₂₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	(59)	64
21	3	C ₄ H ₉	C ₇ H ₁₅	C ₇ H ₁₅	(27)	39
22	3	C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	(14)	53
23	4	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	-	98
24	4	C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	80	81
25	4	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	80
26	4	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	(90)	101
27	4	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	92
28	4	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	64	78, 5
29	4	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	49	70
30	4	C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	59	69
31	4	C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	82
32	4	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	32	67
33	4	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	34, 5	62
34	4	C ₄ H ₉	iC ₅ H ₁₁	iC ₅ H ₁₁	(67)	70
35	4	C ₅ H ₁₁	iC ₅ H ₁₁	iC ₅ H ₁₁	(62)	70
36	4	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	32	54
37	4	C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	36	52
38	3	C ₂ H ₅	-C ₆ H ₁₁ -	-C ₆ H ₁₁ -	(89)	105
39	3	C ₄ H ₉	-C ₆ H ₁₁ -	-C ₆ H ₁₁ -	(80)	101, 5

(*) Suivant les conventions habituelles, les transitions (phases métastables) entre parenthèses ne sont observées qu'en surfusion.

exemple, pour R'=CH₃ (dans une position relativement éloignée de la partie rigide) on voit que la ramification, si elle abaisse le point de clarification, a un effet encore plus important sur la stabilité cristalline. Ce qui a pour conséquence d'étendre le domaine mésomorphe (Réfs. 3 et 4, et Tableau 2). *A fortiori*, c'est tout naturellement lorsque R'=H que le point de clarification est le plus élevé. Enfin, on constate que, contrairement à d'autres séries, ramifiées ou non, comportant une fonction cétone jouxtant la partie rigide⁴ les composés smectiques A les plus stables sont d'une manière générale ceux dont la chaîne acyle est nettement plus courte que la chaîne alkyle (le No. 1 est SA métastable, les Nos. 2 et 3 ne sont plus SA; le No. 6 est SA stable, les Nos. 7, 8 et 9 ne sont plus SA, les Nos. 28, 29 et 30 sont SA stables, le No. 31 n'est plus SA).

Dans le même esprit nous avons préparé à partir de

l'acide perhydrocinnamique les composés Nos. 38 et 39 dont les fourches sont figées dans un cyclohexane. Ces corps possèdent des phases smectiques A métastables comme les composés Nos. 13 et 14 qui leur sont comparables. L'augmentation des températures de transition peut être attribuée à un renforcement de la rigidité moléculaire.

Le fait, d'une part, qu'une ramification déstabilise davantage un nématique qu'un smectique, et que, d'autre part, la présence d'un dipôle orienté vers l'extrémité de la molécule semble nettement favoriser le caractère smectique^{4,10} suggère déjà l'éventualité d'une organisation bimoléculaire rappelant l'arrangement des molécules dans les savons où chaînes paraffiniques et têtes polaires se trouvent dans des régions distinctes et juxtaposées (Fig. 1). La facilité avec laquelle le smectique A supporte les ramifications peut être, nous semble-t-il, un argument

Tableau 2. Températures de transition d'alkyl-2 acyl-7 fluorènes I isométriques. Les composés qui ne figurent pas dans le tableau 1 sont précédés de la référence () où ils sont décrits

Composés	n.	R	R'	R''	S _A	I	n + R''
(3)n°39	2	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₃ H ₇	61	97	5
n°1	2	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	(66)	72	
(4)p.7	2	C ₅ H ₁₁	H	C ₃ H ₇	116	121	5
n°2	2	C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	-	88	
(3)n°32	2	C ₈ H ₁₇	CH ₃	C ₃ H ₇	64	89	5
n°3	2	C ₈ H ₁₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	-	84	
(3)n°24	2	C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₁₃	102	112	8
(3)n°25	2	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₆ H ₁₃	50	84	
n°10	2	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	(33)	47	
(3)n°45	2	C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₁₃	111	114	8
n°11	2	C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	-	60	
(4)p.7	3	C ₇ H ₁₅	H	C ₄ H ₉	110	118	7
n°18	3	C ₇ H ₁₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	84	
(4)p.7	4	C ₂ H ₅	H	C ₄ H ₉	91	110	8
n°26	4	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	(90)	101	
(3)n°24	4	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉	102	112	8
n°28	4	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	64	78,5	
n°34	4	C ₄ H ₉	iC ₅ H ₁₁	iC ₅ H ₁₁	(67)	70	
(3)n°45	4	C ₅ H ₁₁	H	C ₄ H ₉	111	114	8
n°29	4	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	49	70	
-	4	C ₆ H ₁₃	H	C ₄ H ₉	106	116,5	8
n°30	4	C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	59	69	
(3)n°30	4	C ₈ H ₁₇	H	C ₄ H ₉	109	116	8
n°31	4	C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-	82	
(3)n°45	4	C ₅ H ₁₁	H	C ₄ H ₉	111	114	8
n°35	4	C ₅ H ₁₁	iC ₅ H ₁₁	iC ₅ H ₁₁	(62)	70	
n°32	4	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	32	67	10
n°36	4	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	32	54	
n°35	4	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	34,5	62	10
n°37	4	C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	36	52	

supplémentaire en faveur de cet arrangement "type savon": en effet, contrairement au cas des nématiques, le "mélange" des chaînes hydrocarbonées ramifiées peut se faire sans trop de contrainte entre deux strates contiguës (Fig. 2), comme c'est le cas dans les bicouches de phospholipides, par exemple.

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 R12 ou R32) et IR (spectrographe Perkin-Elmer 237 ou Infracord 297).

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

A notre connaissance, de tous les composés que nous avons préparés, seuls cinq des acides intermédiaires: 11, 12a^b; et 6b (R'=R''=n-C₃H₇ et n-C₄H₉) et 9a (R'=R''=n-C₃H₇)^{11,12} obtenus par des voies différentes des nôtres étaient connus. A titre d'exemples, nous décrirons la préparation des fluorènes 2 (n=2, R'=R''=n-C₄H₉), 2 (n=4, R'=R''=n-C₄H₉) et 2 (n=3, R'=R''=n-C₄H₉).

Butyl-3-hydroxy-3 heptanoate d'éthyle (4, R'=R''=n-C₄H₉)

Une solution de 63.9 g (0.45 mol) de nonanone-5 3 (R=R''=n-C₄H₉) et 82.5 g de bromoacétate d'éthyle (0.49 mol) dans 60 cm³ de benzène est ajoutée à 32.4 g (0.5 at/g) de zinc dans 250 cm³ de benzène. Après 1 hr 30 de reflux, le milieu réactionnel est refroidi

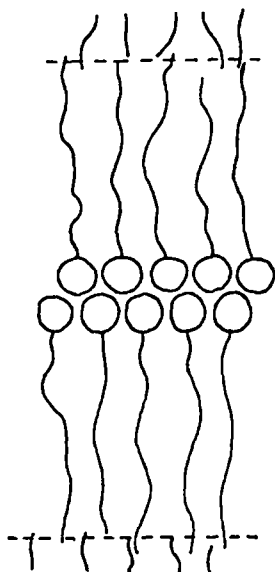


Fig. 1. Organisation d'un savon. Les têtes polaires sont figurées par un cercle.

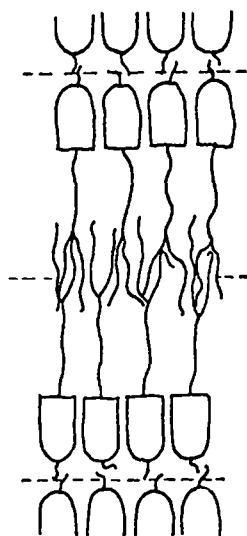


Fig. 2. Organisation d'un smectique A "fourchu". Les parties rigides et polaires sont rapprochées, les chaînes paraffiniques ramifiées se "mélagent".

et hydrolysé avec 200 cm³ d'acide sulfurique à 10%. La phase aqueuse est décantée et extraite à l'éther. Les phases organiques sont lavées à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. Par distillation, on recueille 67.3 g d'alcool-ester, $E_{18} = 143-145^\circ$.

4, $R'=R''=n-C_3H_7$; $E_{20} = 118-121^\circ$; 4, $R'=n-C_4H_9$, $R''=n-C_6H_{13}$; $E_{12} = 150-160^\circ$; 4, $R'=R''=n-C_6H_{13}$; $E_{16} = 185^\circ$; 4, $R'=R''=n-C_9H_{19}$ n'a pas été isolé; la déshydratation de l'alcool brut, suivie de son hydrogénation dans l'acide formique, conduit directement à l'ester saturé 6a avec un rendement de 70% à partir de la nonadécane-10 (*vide infra*).

Ester éthylénique substitué (5, $R'=R''=n-C_4H_9$)

Les 67.3 g d'ester 4 précédemment obtenus sont déshydratés dans 135 cm³ d'acide formique au bain-marie pendant 1 hr. Après avoir chassé l'acide formique, le résidu est repris par l'éther. La phase organique est lavée à la soude N, à l'eau, et séchée sur sulfate de sodium. Après avoir chassé l'éther, on recueille 60 g d'un mélange d'esters isomères α , β et γ éthyléniques.

Butyl-3 heptanoate d'éthyle (6a, $R'=R''=n-C_4H_9$)

30 g d'ester éthylénique 5 ($R'=R''=n-C_4H_9$) sont hydrogénés en solution dans 100 cm³ de méthanol en présence de 1 g de Pd/C à 5% à température et pression ordinaires.

Après avoir filtré et chassé, on recueille 30 g d'ester: $E_{17} = 120-125^\circ$. 6a, $R'=R''=n-C_6H_{13}$; $E_{13} = 155-165^\circ$.

Nonyl-3 dodécanoate d'éthyle (6a, $R'=R''=n-C_9H_{19}$)

6.6 cm³ (0.06 mol) de bromoacétate d'éthyle en solution dans 5 cm³ de benzène sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 14.1 g (0.05 mol) de nonadécane-10 3 ($R'=R''=n-C_9H_{19}$) dans 50 cm³ de benzène recouvrant 3.9 g (0.06 at/g) de zinc. (+ une quantité catalytique de chlorure mercurique). Après 4 hr de reflux, le milieu réactionnel est refroidi et hydrolysé avec de l'acide sulfurique à 10%. La phase aqueuse est décantée et extraite à l'éther. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. Après avoir chassé les solvants, on recueille 17.4 g d'hydroxyester brut 4 ($R'=R''=n-C_9H_{19}$). Une purification par essorage de la nonadécane-10 cristallisée, fournit 15.6 g d'hydroxyester que l'on déshydrate dans 50 cm³ d'acide formique portés 3 hr à reflux. La solution d'éthylénique obtenue est directement hydrogénée en présence de 1 g de palladium sur charbon à 5% à température et pression ordinaires. Après avoir filtré et chassé l'acide formique, le résidu est distillé et fournit 11.7 g d'ester, $E_{08} = 185-186^\circ$.

Chlorure de l'acide butyl-3 heptanoïque (6c, $R'=R''=n-C_4H_9$)

5 g d'ester 6a ($R'=R''=n-C_4H_9$) sont saponifiés par 2.5 g de soude dans 25 cm³ de méthanol au reflux (2 hr).

Les 4.1 g d'acide 6b ($R'=R''=n-C_4H_9$) obtenus sont directement traités par 2 cm³ de chlorure de thionyle au reflux (1 hr). Après distillation on recueille 3 g de chlorure d'acide: $E_{35} = 130-132^\circ$. 6c, $R'=R''=n-C_3H_7$; $E_{35} = 110^\circ$. 6c, $R'=R''=n-C_6H_{13}$; $E_{18} = 162-164^\circ$.

Butyl-3 heptanol (7a, $R'=R''=n-C_4H_9$)

Une solution de 50 g (0.23 mol) de 6a ($R'=R''=n-C_4H_9$) dans 100 cm³ d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte en agitant à 6 g (0.16 mol) d'hydrure de lithium et d'aluminium en suspension dans 100 cm³ d'éther anhydre. Après 2 hr de reflux le milieu est hydrolysé. La solution étherée est séchée sur sulfate de sodium et chassée. On recueille 35.5 g d'alcool, $E_{17} = 120-125^\circ$.

7a, $R'=R''=n-C_3H_7$; $E_{30} = 110-113^\circ$; 7a, $R'=n-C_4H_9$, $R''=n-C_6H_{13}$; $E_{11} = 135-140^\circ$; 7a, $R'=R''=n-C_6H_{13}$; $E_{14} = 160-165^\circ$; 7a, $R'=R''=n-C_9H_{19}$; $E_{09} = 185-190^\circ$.

Bromo-1, butyl-3 heptane (7b; $R'=R''=n-C_4H_9$)

35.5 g (0.21 mol) d'alcool 7a ($R'=R''=n-C_4H_9$) sont traités à 0° en agitant par 20 cm³ (0.21 mole) de tribromure de phosphore. On laisse remonter la température à l'ambiante et chauffe 1 hr 30 à 60°. Après hydrolyse, on extrait à l'éther, lave à la soude N, sèche sur sulfate de sodium. Après distillation, on recueille 33.4 g de bromure: $E_{17} = 115^\circ$. 7b, $R'=R''=n-C_3H_7$; $E_{30} = 107-108^\circ$.

(Butyl-3) heptyl-malonate d'éthyle (8; $R'=R''=n-C_4H_9$)

6.8 g (0.0425 mol) de malonate d'éthyle sont dissous dans 15 cm³ d'une solution alcoolique d'alcoolate de sodium (0.98 g de sodium soit 0.0425 at/g) et alkylés avec 10 g (0.0425 mol) du bromure 7b ($R'=R''=n-C_4H_9$). Après 4 hr de reflux et addition d'eau, on extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium, chasse les solvants et passe directement à l'étape suivante.

Acide butyl-5 nonanoïque (9a; $R'=R''=n-C_4H_9$)

Le malonate 8 ($R'=R''=n-C_4H_9$) obtenu est saponifié par 15 cm³ de soude concentrée dans 40 cm³ de méthanol au reflux pendant 2 hr. Après addition d'eau, la phase aqueuse est lavée à l'éther, puis acidifiée. L'acide est alors extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Par distillation on recueille 5.8 g d'acide, $E_{14} = 168-170^\circ$. 9a, $R'=R''=n-C_3H_7$; $E_{30} = 165-172^\circ$; 9a, $R'=R''=n-C_6H_{13}$; $E_{13} = 205^\circ$.

Chlorure de l'acide butyl-5 nonanoïque (9b; $R'=R''=n-C_4H_9$)

L'acide 9a ($R'=R''=n-C_4H_9$) précédemment obtenu est traité par le chlorure de thionyle en excès au reflux (1 hr). Après distillation on obtient quantitativement le chlorure d'acide, $E_{20} = 145-148^\circ$.

9b, R'=n-C₄H₉, R''=n-C₆H₁₃: E₂₀ = 155–160°; 9b, R'=R''=n-C₆H₁₃: E₁₃ = 175–180°.

Acyl-2 fluorènes (10; n = 2 et n = 4)

Un équivalent de chlorure d'aluminium est ajouté par petites portions à un équivalent de fluorène et un équivalent de chlorure d'acide (respectivement 6c et 9b) dissous dans le sulfure de carbone. On porte 2 hr au reflux. Après hydrolyse, la cétone est isolée soit par essorage, soit par extraction à l'éther et purifiée par recristallisation dans l'éthanol. 10, n = 2, R'=R''=n-C₃H₇: F = 70°. 10, n = 2, R'=R''=n-C₄H₉: F = 45°. 10, n = 4, R'=R''=n-C₃H₇: F = 93°. 10, n = 4, R'=R''=n-C₄H₉: F = 73°. 10, n = 4, R'=n-C₄H₉, R''=n-C₆H₁₃: F = 60°. 10, n = 4, R'=R''=n-C₆H₁₃: F = 48°.

Alkyl-2 fluorènes (2; n = 2 et n = 4)

Ces composés sont préparés par réduction selon Wolff-Kishner (Huang-Minlon) des cétones précédentes et purifiés par filtration sur colonne d'alumine (éluant: hexane): 2, n = 2, R'=R''=n-C₄H₉, F = 34° (voir Réf. 3).

Ester méthylique de l'acide (fluorényl-2)-4 butyrique 12b

15 g d'acide 12a obtenu selon Réf. 5 en solution dans 150 cm³ de chlorure de méthylène sont estérifiés avec 50 cm³ de méthanol et 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après avoir porté une nuit au reflux, on reprend par l'eau, extrait à l'éther, lave deux fois à la soude normale, à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore. Le produit brut, recristallisé dans l'hexane, fournit 14.1 g d'ester méthylique, F = 66–67°.

(Fluorényl-2)-1 butyl-4 octanol-4 (13; R'=R''=n-C₄H₉)

Au magnésien du bromobutane préparé à partir de 22 g (0.16 mol) de bromure et de 3.9 g (0.16 at/g) de magnésium nucléaire dans 150 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 10.7 g (0.04 mol) d'ester 12b dans 150 cm³ d'éther. Après 2 hr de reflux, on verse le milieu réactionnel sur de la glace additionnée de HClN. On extrait à l'éther, lave à HClN, à NaHCO₃ 5%, à l'eau et sèche sur Na₂SO₄. Après avoir chassé le solvant, on recueille 14 g d'alcool 9 que l'on recristallise dans l'éthanol, F = 70°.

(Fluorényl-2)-1 butyl-4 octène-2 (14; R'=R''=n-C₄H₉)

14 g de carbinol 13 (R'=R''=n-C₄H₉) sont déshydratés avec 5 g de sulfate acide de potassium, fondu et pulvérisé, au bain métallique à 170° en 30 min. Le milieu réactionnel est repris par le pentane et filtré sur colonne d'alumine (Merck activité II-III). On recueille 11.3 g d'éthylénique.

11(H) Benzo (b) fluorène, tétrahydro-6,7,8,9 di-n-butyl-6.6 (15; R'=R''=n-C₄H₉)

Le carbinol 13 (R'=R''=n-C₄H₉), traité par l'acide formique

(5 cm³ pour 1 mmol de carbinol) au reflux pendant 2 hr, conduit majoritairement, non pas à l'éthylénique 14 correspondant mais au tétrahydrobenzofluorène 15. F = 110° (recristallisé dans l'éthanol). C₂₅H₃₂; RMN (δppm/TMS, CDCl₃) 7.80–7.20 (m, 6H); 3.78 (s, 2H); 2.76 (t, 2H); 1.8–0.8(m, 22H).

(Fluorényl-2)-1 butyl-4 octane (2; n = 3, R'=R''=n-C₄H₉)

11 g d'éthylénique 14 (R'=R''=n-C₄H₉) dans 50 cm³ d'alcool sont hydrogénés à température et pression ordinaires en présence de 500 mg de Pd/C à 5%. Après avoir filtré et chassé l'alcool, on recueille 10.7 g d'hydrocarbure (huile incolore).

Alkyl-2 acyl-7 fluorènes 1

Ces composés sont obtenus par condensation d'un équivalent d'alkyl-2 fluorène et d'un équivalent de chlorure d'acide en présence d'un équivalent de chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone (reflux: 2 hr). Ils sont purifiés par chromatographie préparative sur plaques de silice (éluant: toluène) et recristallisés dans l'éthanol. IR (ν cm⁻¹, Nujol): 1675 (C=O); RMN (δppm/TMS, CDCl₃); 8.15–7.20 (m, 6H); 3.90 (s, 2H) 3.00 (t, 2H); 2.70 (t, 2H).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹D. Coates, G. W. Gray et K. J. Harrison, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **22**, 99 (1973).
- ²G. W. Gray et B. M. Worrall, *J. Chem. Soc.* 1545 (1959).
- ³J. Canceill, J. Gabard, J. Jacques et J. Billard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2066 (1975).
- ⁴J. Malthête, J. Billard, J. Canceill, J. Gabard et J. Jacques, *J. Phys.* **37**, C3 1 (1976).
- ⁵Voir l'étude RMN du mélange d'éthyléniques isomères provenant de la déshydratation de l'éthyl-3, hydroxy-3 pentanoate d'éthyle par M. Antenuis, A. de Bruyn, H. de Pooter et G. Verhegg, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **77**, 371 (1968).
- ⁶C. F. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3885 (1933).
- ⁷R. O. Clinton et S. C. Laskowski, *Ibid.* **70**, 3135 (1948).
- ⁸M. T. Bogert, D. Davidson et R. O. Roblin, *Ibid.* **56**, 185, 248 (1934); **57**, 151 (1935).
- ⁹Il s'agit dans ce cas des mélanges racémiques. Bien que l'existence de solutions solides entre antipodes optiques semble être la règle, il se peut que les conclusions auxquelles on aboutit dans le cas des racémiques ne soient pas transposables aux énantiomères.
- ¹⁰J. Malthête, J. Gabard et J. Jacques, à paraître.
- ¹¹G. Taillandier, J. L. Benoit-Guyod, A. Boucherle, M. Broll et P. Eymard, *Chim. Théor.* **10**, 453 (1975).
- ¹²W. Keil, *Z. physiol. Chem.* **282**, 139 (1947).