

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 17 February 2013, At: 06:22
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

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl15>

Separation de Racemiques Nematiques en Deux Antipodes Cholesteriques

Mme Martine Leclercq ^a, Jean Billard ^{a b} & Et Jean Jacques ^a

^a Laboratoire de Chimie Organique des Hormones et
Laboratoire de Physique du Milieu cristallin, associCs au
CNRS Colltge de France, Paris, 5e

^b Faculty des Sciences de Lille

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Mme Martine Leclercq , Jean Billard & Et Jean Jacques (1969): Separation de Racemiques Nematiques en Deux Antipodes Cholesteriques, Molecular Crystals, 8:1, 367-387

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406908084915>

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.

Séparation de Racémiques Nématiques en Deux Antipodes Cholestériques

Mme MARTINE LECLERCQ, JEAN BILLARD[‡] et JEAN JACQUES

Laboratoire de Chimie Organique des Hormones et
Laboratoire de Physique du Milieu cristallin, associés au CNRS
Collège de France, Paris 5e

Abstract—Mesomorphic compounds which may exist as enantiomers were prepared: namely (a) alkoxy-biphenylcarboxylic acids having one asymmetric center in the ether chain (b) arylidene-*p*-aminocinnamates esterified with an alcohol containing an asymmetric center. In these two series we observed nematic phases in the cases of racemic derivatives and cholesteric phases in the cases of enantiomers. Some compounds show two mesomorphic phases of the same kind. The different transitions are determined by microscopic observations and by calorimetric measurements. Phases diagrams between enantiomers are presented: these are characteristic of solid solutions.

En vue d'étudier les propriétés des substances cholestériques pour des valeurs variables de leur torsion, grâce à des mélanges de pureté optique connue, nous avons préparé divers composés mésomorphes racémiques ainsi que les énantiomères qui leur correspondent.

Les quelques exemples (1, 2, 3, 4) de mésomorphes antérieurement décrits sous leurs formes actives et racémiques se prêtant mal, pour des raisons diverses, à l'étude projetée, nous avons choisi de travailler dans des séries nouvelles pouvant donner lieu à d'assez larges variations structurales. Nous décrirons tout d'abord les méthodes de synthèse utilisées pour l'obtention de ces corps nouveaux dont nous indiquerons ensuite les propriétés mésomorphes ainsi que les propriétés thermodynamiques des mélanges d'antipodes optiques.

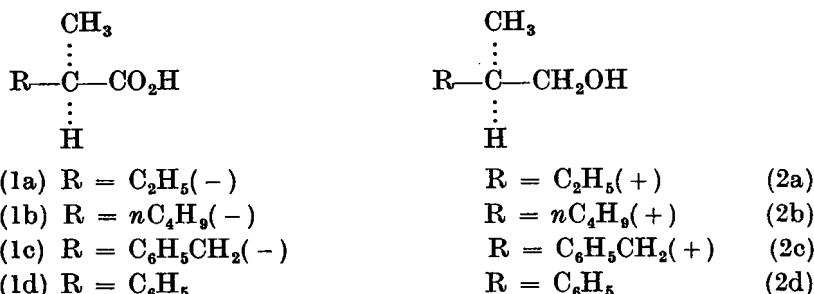
[‡] Faculté des Sciences de Lille.

A. Synthèse des composés étudiés

Les corps obtenus appartiennent à deux séries dont certains représentants dépourvus de chiralité étaient déjà connus pour présenter des propriétés nématiques. C'est essentiellement la relative facilité d'introduction d'un centre d'asymétrie dans ces types de molécules qui a orienté notre choix.

(a) PRÉPARATION DES ALCOOLS OPTIQUEMENT ACTIFS

Ainsi que nous le verrons, la chiralité a été introduite dans les composés mésomorphes choisis par l'intermédiaire de restes alcoxy présents dans les groupes esters ou éthers. Les alcools requis pour cette opération ont été préparés de la façon suivante :



L'alcool S(-) amylique actif 2a a été obtenu optiquement pur ($\alpha_D^{22} = -4,77^\circ$, $l = 1$) par distillation de l'alcool commercial. Les autres alcools 2b et 2c et 3d, racémiques ou actifs, proviennent de la réduction au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium des acides correspondants.

L'acide α -butylpropionique 1a est avantageusement préparé à partir du méthylmalonate d'éthyle et du bromure de *n*-butyle en effectuant l'alcoylation dans le mélange benzène-diméthylsulfoxyde. La recristallisation dans l'acétone aqueuse de son sel de cinchonidine d'après Levene et Mikeska⁵ fournit l'acide (R) lévogyre $[\alpha]_D^{22} = -21,4^\circ$ ($c = 2,8$, benzène), $\alpha_D^{22} = -17,9^\circ$ (homogène $l = 1$), tandis que la recristallisation du sel de quinine dans l'éthanol aqueux conduit à l'acide (S) (+), $[\alpha]_D^{22} = +21,5^\circ$ ($c = 2,7$, benzène), $\alpha_D^{22} = -18,0^\circ$ (homogène $l = 1$).

Ces valeurs sont en excellent accord avec la rotation maximale de $[\alpha]_D^{25} = -18,7^\circ$ (homogène, $d = 0,909$) indiquée par Levene et Mikeska.⁵

Nous avons soumis ce composé à la méthode de détermination de la pureté optique récemment proposée par Guetté et coll.⁶ Les spectres de RMN (à 100 MHz) des sels diastéréoisomères de cet acide avec l' α -phénylethylamine sont effectivement différents, mais ne se prêtent pas (en solution dans le CCl_3D) à un dosage précis des deux espèces mélangées (voir détails dans la partie expérimentale).

A cet acide *1b* (*R*) $(-)$ correspond le méthyl-2 hexanol (*R*) $(+)$ qui a été décrit par Levene et Mikeska avec les constantes: $[\alpha]_D^{25} = +2,5^\circ$ ($c = 22$, éther) et $[\alpha]_D^{25} = +1,7^\circ$ ($c = 19$, alcool à 75%). Pour un produit obtenu par réduction d'un acide optiquement pur, nous trouvons un alcool: $[\alpha]_D^{22} = +12,6^\circ$ ($c = 22,75$, éther).

L'acide benzylméthylacétique *1c*, préparé par hydrogénolyse puis saponification des hydroxyesters provenant de la réaction de Réformatsky entre le benzaldéhyde et l' α -bromopropionate d'éthyle,⁷ a été dédoublé par recristallisation dans l'alcool aqueux de son sel de quinine, selon Kipping et Hunter.⁸ L'acide (*S*) $(+)$ utilisé possède un $\alpha_D^{22,5} = +25,30^\circ$ (homogène, $l = 1$): Pickard et Yates⁹ indiquent un pouvoir rotatoire $\alpha_D^{20} = 24,12^\circ$ ($l = 1$) pour un acide soigneusement dédoublé.

La détermination de la pureté optique de ce corps par la méthode de Guetté et coll.⁶ est rendue impraticable par la complexité des spectres de RMN de cet acide et de ses sels (existence d'un couplage virtuel entre le CH_3 et le CH_2 benzylique).

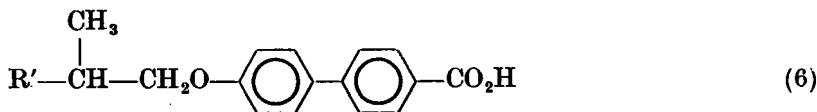
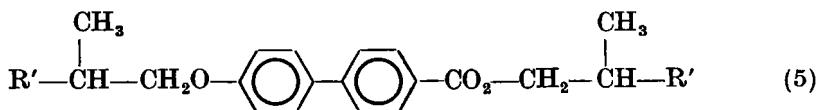
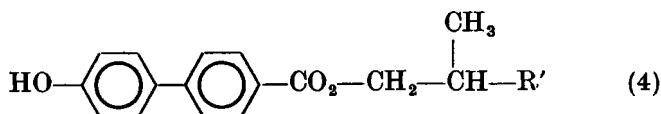
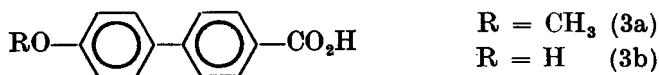
Par réduction, cet acide (*S*) dextrogyre, fournit le (*S*) $(-)$ benzyl-2-propanol avec un $\alpha_{578}^{22} = -13,77^\circ$, (homogène, $l = 1$); $[\alpha]_{578}^{22} = -11,5^\circ$ ($c = 0,5$, benzène). Wiberg et Hutton¹⁰ indiquent un pouvoir rotatoire de $\alpha_D^{26} = +11,83^\circ$ (homogène, $d^{25} = 0,980$), pour un alcool préparé à partir d'un acide $[\alpha]_D^{26} = -21,94^\circ$, ce qui, tous calculs faits, est en bon accord avec nos résultats.

Nous avons pu vérifier que le tosylate (*S*) cristallisé $F = 49^\circ$,

$[\alpha]_{D}^{22} = +13,9^{\circ}$ correspondant à cet alcool possède une pureté optique, déterminée par la méthode calorimétrique décrite par l'un de nous avec C. Fouquey,¹¹ égale à 99,5%.

(b) ACIDES ALCOXY-4'-BIPHÉNYLCARBOXYLIQUES-4

Treize acides alcoxy-4'-biphénylcarboxyliques-4 du type 3



pour lesquels R représente un reste alcoyle linéaire ont été préparés et étudiés par Gray et coll.¹² qui ont montré que ces composés possèdent tous des propriétés smectiques ou (et) nématiques.

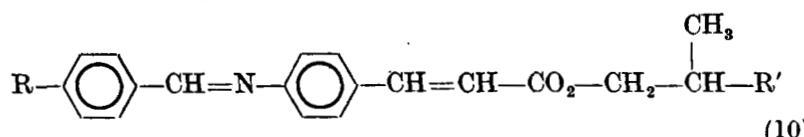
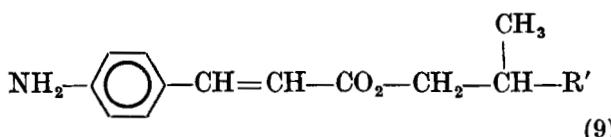
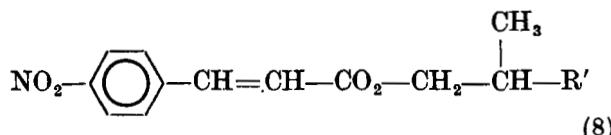
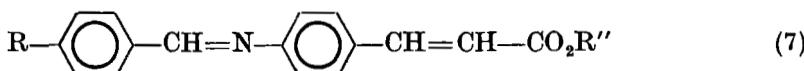
La méthode générale que nous avons utilisée pour obtenir ces acides pour lesquels le radical R comporte un centre asymétrique consiste à condenser le tosylate d'un des alcools décrits au paragraphe précédent avec le sel de sodium de l'acide hydroxy-4'-biphénylcarboxylique-4 3b dans le diméthylformamide. L'ester-éther obtenu 5 est séparé par chromatographie de l'ester-phénol formé simultanément 4 (une séparation chimique classique basée sur une extraction en présence de base est en effet rendue très incommodée par la formation d'émulsion). La saponification de l'ester-éther conduit aux acides cherchés 6 avec des rendements d'environ 60% à partir des tosylates.

L'acide *p*-méthoxyphénylbenzoïque 3a de départ a été lui-même préparé selon Johnson et coll.¹³ à partir du *p*-phénylphénol

commercial. La déméthylation de cet acide en acide hydroxy-4 phénylbenzoïque s'effectue commodément par le chlorhydrate de pyridine.

(c) ARYLIDÈNE-*p*-AMINOCINNAMATES D'ALCOYLE

De nombreuses bases de Schiff dérivant des esters *p*-aminocinnamiques du type 7 :



sont connues, depuis les travaux de Vorländer et de ses collaborateurs, pour donner des stases mésomorphes.

On trouvera en¹⁴ la liste des composés préparés à partir du *p*-aminocinnamate d'éthyle, $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ avec des R variables. On connaît également quelques esters d'amyle optiquement actifs appartenant à ce type et présentant des propriétés cholestériques.

Pour préparer divers composés répondant à la formule générale 10 et possédant un radical R variable et où R' soit un reste dédoublable, nous avons pour l'essentiel utilisé la suite de réactions qui avaient déjà conduit Stoltzenberg¹⁵ à ce type de produits.

L'acide *p*-nitrocinnamique, transformé en chlorure d'acide

par le chlorure de thionyle, est condensé en présence de pyridine avec les divers alcools racémiques ou optiquement actifs dont on a vu plus haut la préparation. Les divers *p*-nitrocinnamates de type 8 ont été réduits en solution alcoolique par le chlorure ferreux anhydre en présence d'ammoniac sec. L'emploi du chlorure ferreux, très soluble dans l'alcool, permet, dans cette méthode de réduction quelque peu oubliée,¹⁶ d'opérer dans un milieu où la faible solubilité des nitrocinnamates ne gêne pas.

La condensation entre les *p*-aminocinnamates de type 9 et les aldéhydes appropriés s'effectue par simple chauffage. Les aldéhydes utilisés, dans les cas où $R = \text{CH}_3\text{O}$, NO_2 , CN sont commerciaux. Le *p*-éthoxybenzaldéhyde a été préparé suivant la méthode décrite par Gray,¹⁷ à partir de l'hydroxybenzaldéhyde.

B. Propriétés mésomorphes des composés étudiés

Les corps obtenus ont été examinés avec un microscope polarisant à platine chauffante (Panphot Leitz) et un microcalorimètre différentiel (Perkin-Elmer, DSC 1). Les températures des transitions sont repérées à 1°C près, la dispersion de mesure des enthalpies est de $\pm 6\%$.

(a) ACIDES ALCOXY-4'-BIPHÉNYLCARBOXYLIQUES-4

Les observations faites sur les acides alcoxy-4'-biphénylcarboxyliques-4 racémiques sont rassemblées dans le Tableau 1. Ces résultats appellent quelques commentaires.

Pour $R = \text{C}_2\text{H}_5$, la première transition est trop rapprochée de la seconde pour que nous puissions indiquer séparément les enthalpies de ces deux transformations; $4,7 \text{ kcal/mole}$ représente l'enthalpie totale de ces deux transformations.

Lorsque $R = n\text{C}_4\text{H}_9$, la chaleur de la transition $C_1 \rightarrow C_2$ est trop faible pour être mesurée avec précision. La chaleur de la transition à 224° , est importante ($0,9 \text{ kcal/mole}$). Au microscope, on voit, au passage à cette température, par échauffement ou refroidissement, un remaniement dans la stase nématische sans modification de l'aspect général.

TABLEAU 1‡ Températures et chaleurs de transition des acides alcoxy-4'-biphenyl carboxyliques-4 (formule 6): racèmes

R	$C_1 \rightarrow C_2$	$C \rightarrow N$	$N_1 \rightarrow N_2$	$N \rightarrow L$
C_2H_5	238°	239° 4,7		249° 0,9
nC_4H_9	167°	171° 2,8	224° 0,9	245° 1,2
$C_6H_5-CH_2$		205,5° 4,75	213,5° 0,5	241° 0,9

‡ Dans ce Tableau (de même que dans les suivants) les températures sont indiquées en degrés centigrades et les chaleurs de transitions en kcal par mole. On utilise les abréviations suivantes: C = phase cristalline, S = phase smectique, N = phase nématische, Ch = phase cholestérique, L = phase liquide isotrope.

Si $R = C_6H_5-CH_2$, il n'y a plus de transformation $C_1 \rightarrow C_2$. La transition à 213,5°, possède, elle aussi une chaleur notable: 0,5 kcal/mole. Au microscope, on voit, au passage de cette température par échauffement ou refroidissement, un remaniement de la stase nématische sans modification de l'aspect général.

L'acide 2-phénylpropoxy-4'-biphenylcarboxylique-4 racémique ne présente aucune stase mésomorphe.

Avec les énantiomères correspondants, on observe les transitions indiquées dans le Tableau 2. Là où, dans le cas des composés racémiques, on observait des stases nématiques, il y a, pour les corps dédoublés, des stases cholestériques.

TABLEAU 2 Températures et chaleurs de transition des acides alcoxy-4'-biphenyl carboxyliques-4 (formule 6): énantiomères

R	$C_1 \rightarrow C_2$	$C \rightarrow Ch_1$	$Ch_1 \rightarrow Ch_2$	$Ch \rightarrow L$
C_2H_5		239° 4,6		249° 0,9
nC_4H_9	165°‡ 1,7	171° 1,8	215° 1,1	229° 0,9
$C_6H_5-CH_2$		205° 4,7	213° 0,5	241° 0,8

‡ Lors du premier chauffage de ce produit cristallisé dans l'acide acétique il apparaît une transition cristal-cristal: 103°, 1,5.

Pour $R = C_2H_5$, la transition cristal-cristal n'a pas été séparée de la transition cristal—cholestérique. Une stase smectique fluide et métastable à écoulement anisotrope a pu être observée (une seule fois) dans un mélange contenant 45,7 % de racémique et 54,3 % de corps actif.

Avec $R = nC_4H_9$, contrairement à ce qu'on observe dans le cas du racémique correspondant, la transition cristal-cristal $C_2 \rightarrow C_3$ à $165^\circ C$ est nettement décelable au microscope et à l'analyse enthalpique. La transition à 215° possède une importante chaleur latente : 1,1 kcal/mole. Au microscope, on voit, au passage à cette température par échauffement ou refroidissement, un réarrangement accompagné d'une modification discontinue des couleurs de dispersion rotatoire.

Si $R = C_6H_5-CH_2$, la transformation à 213° possède, là encore, une chaleur latente notable : 0,5 kcal/mole. Au microscope, on voit, au passage de cette température par échauffement ou refroidissement, un réarrangement accompagné d'une modification discontinue des couleurs de dispersion rotatoire.

Aucun des esters-éthers du type 5 que nous avons étudié ne possède de stase mésomorphe.

(b) ARYLIDENE-*p*-AMINOCINNAMATES D'ALCOYLE

Les *p*-alcoxy et *p*-nitrobenzylidène-*p*-aminocinnamates d'amyle racémiques présentent les transitions indiquées dans le Tableau 3.

Lorsque $R = OCH_3$, de part et d'autre de la transformation à 60° qui possède une chaleur latente non négligeable : (0,32 kcal/mole, c'est-à-dire nettement plus importante que la chaleur de transformation nématique-liquide qui est de 0,02 kcal/mole). On voit, au microscope, une stase smectique à coniques focales. Nous n'avons pas encore identifié cette transformation.

Si $R = C_2H_5O$ il n'y a pas de stase nématique ; ce corps est smectique de 36° à 124° , alors que l'homologue précédent, si peu différent, possède une stase nématique qui s'étend sur 20° . Ce fait est à rapprocher de la diminution de l'étendue du domaine nématique de 21° à 2° que l'on observe en passant du

p-méthoxy-benzylidène-p-aminocinnamate d'éthule au *p-éthoxy-benzylidène-p-aminocinnamate d'éthyle*.¹⁸

TABLEAU 3 Températures et chaleurs de transition des arylidène-p-aminocinnamates d'amyle dédoublable (formule 10, R = C₂H₅): racémates

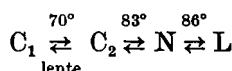
R	→S	non identifiée	→N	→L
CH ₃ O	47°	60°	82°	102°
	4,4	0,32	0,40	0,02
C ₂ H ₅ O	40°†	83°		124°
	4,85	0,28		0,99
NO ₂			83°	7,1
CN		96,5°§	108°	
		5,6	0,06	

† Cette transition est modifiée lors de la seconde fusion: 36°, 3,17.

§ A la première fusion on observe également une transition à 97,5°.

De part et d'autre de 83° où l'on mesure une chaleur latente de transformation notable (0,28 kcal/mole), on peut observer les mêmes coniques focales. Là encore nous n'avons pas encore pu identifier cette transformation qui, de même que pour la précédente pourrait appartenir au type S_B ⇌ S_A décrit par Demus et Sackmann.^{19,20,21}

Lorsque R = NO₂ nous n'observons qu'un seul pic d'analyse enthalpique. Au microscope il apparaît une stase nématische à 83° et formation de la stase liquide à 86°. Ces transformations s'effectuent à des températures trop voisines pour être séparées dans l'enregistrement calorimétrique (l'enthalpie de formation du liquide étant en général faible). Nous avons aussi pu déceler au microscope la formation d'une seconde stase cristalline C₂.



La transition C₁ ⇌ C₂ est trop lente pour être décelée avec le microcalorimètre.

Avec les énantiomères correspondants, au lieu de stases mésomorphes nématisques, nous observons des stases cholestériques à

TABLEAU 4 Températures et chaleurs de transition des arylidène-*p*-aminocinnamates d'amyle actif (formule 10, R = C₂H₅): énantiomères.

R	→S	non identifiée	→Ch	→L
CH ₃ O	44° 3,7	60° 0,28	82° 0,46	102° 0,06
C ₂ H ₅ O	38,5-40°† 3,6	75° 0,36		117° 1,03
NO ₂			83° 6,70	
CN		93,5° 5,65		108,5° 0,06

† A la seconde fusion on observe seulement la transition à 38,5°.

TABLEAU 5 Températures et chaleurs de transition des arylidène *p*-amino-cinnamates de 2-méthyl-hexyle (formule 10, R = nC₄H₉): racémates

R	→S	→N	→L
CH ₃ O	60°(a) 6,6	70° 0,17	92° 0,11
C ₂ H ₅ O	87°(b) 6,3		99° 0,6
NO ₂		(60°)(c)	72°(e)
CN		71°(d)	99° 0,08

- (a) A la première fusion on observe également une transformation cristalline à 56°.
- (b) Le produit fondu et resolidifié présente une transition à 84,5° 6,15. Au refroidissement (ou au réchauffement) de la phase surfondue (?) on observe à 60° le signal calorimétrique d'une transition non identifiée correspondant à 0,28 kcal/mole.
- (c) Le signal de cette transition n'est pas régulièrement observé.
- (d) Les chaleurs et les températures de fusion ont des valeurs variables et non reproductibles (5,7-10).
- (e) A la première fusion on observe plusieurs transitions dans un petit intervalle de température. Sur le produit fondu puis resolidifié les valeurs de la chaleur de transition ne sont pas reproductibles (4,6-5,6).

fort pouvoir rotatoire et à dispersion rotatoire considérable. Les autres observations sont analogues à celles que l'on peut effectuer sur les racémates (Tableau 4). Rappelons que le (4-cyano-benzylidène)-*p*-aminocinnamate d'amyle actif déjà connu depuis Stoltzenberg¹⁵ a été récemment étudié par Barall et coll.²² qui ont indiqué des chaleurs et des températures de transition suivantes → Ch 90,0°, 4,68 et → L 105,7°, 0,087.

Les transformations observées sur les arylidène *p*-aminocinnamates de 2-méthylhexyle sont indiquées dans le Tableau 5.

Ici encore la stase nématische disparaît quand on passe de $R = \text{CH}_3\text{O}$ à $R = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Dans le cas où $R = \text{NO}_2$ la fusion des cristaux (à 72°) conduit directement à la stase liquide. Au refroidissement, il apparaît une stase nématische métastable (de 74 à 57°) qui n'est pas décelable par calorimétrie.

Les transitions des énantiomères correspondants sont indiquées dans le Tableau 6.

TABLEAU 6 Températures et chaleurs de transition des arylidène-*p*-aminocinnamates de 2-méthyl-hexyle (formule 10, $R = n\text{C}_4\text{H}_9$): énantiomères

R	→S	→Ch	→L
CH_3O	55°(a)	69,5°	90,5°
	4,65	0,17	0,06
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	86°(b)		106°
	8,6		0,83
NO_2			92,5°
			7,4
CN		70°(c)	97°
		6,97	0,08

- (a) A la première fusion on observe plusieurs transitions dans un très faible intervalle de température.
- (b) Pour le produit fondu puis resolidifié, on a 84° et 8,1. Au refroidissement (et au réchauffement de la phase surfondue (?)) on observe à 62° le signal calorimétrique d'une transition non identifiée correspondant à 0,37 kcal/mole.
- (c) Les chaleur et température de transition du produit fondu et resolidifié présentent des valeurs variables et non reproductibles (67°-70°, 4,1-5,0).

Dans le cas où $R = NO_2$ une stase cholestérique métastable n'apparaît qu'au refroidissement entre 74 et 54°: ces transitions ne sont visibles qu'à l'observation microscopique. Les stases cholestériques de ces corps présentent des coniques focales et des plages à grand pouvoir rotatoire et forte dispersion rotatoire.

Le *p*-méthoxybenzylidène-*p*-amino cinnamate de 2-phénylpropyle racémique ne possède pas de stase mésomorphe nette.

C. Diagrammes thermiques des mélanges de mésomorphes énantiomères

Les diagrammes d'état des mélanges binaires d'antipodes ont été établis en utilisant les repères thermométriques fournis par la calorimétrie différentielle.²³

Les diagrammes des mélanges d'acides alcoxy-4-biphényl-carboxyliques-4 dont les constantes calorimétriques des corps purs sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2 ont l'allure caractéristique des solutions solides. Dans les cas où $R = C_2H_5$ et $R = C_6H_5-CH_2$, toutes les transitions, quelle que soit la composition des mélanges, ont lieu aux mêmes températures. Dans le cas de l'acide avec $R = nC_4H_9$, le diagramme (Fig. 1) indique un maximum pour les mésophases à caractère nématique. On observe également une transition cristal-cristal qui suggère, à basse température, l'existence d'un *racémique vrai*.

Dans la série des bases de Schiff, dont les propriétés thermochimiques sont rassemblées dans les Tableaux 3, 4, 5 et 6, les diagrammes de mélanges idéaux, avec des températures identiques pour toutes les transitions observées, sont également la règle lorsque $R = CH_3O$ et CN. Les mélanges d'énantiomères où $R = C_2H_5O$ sont moins simples (Figs. 2 et 3).

Notons enfin que les bases de Schiff énantiomères obtenues par condensation du *p*-nitrobenzaldéhyde et du *p*-aminocinnamate de 2-méthylhexyle fournissent un diagramme thermique caractéristique d'un conglomérat (Fig. 4).

Cet ensemble de données appelle un certain nombre de commentaires. Les diagrammes de phase montrent tout d'abord

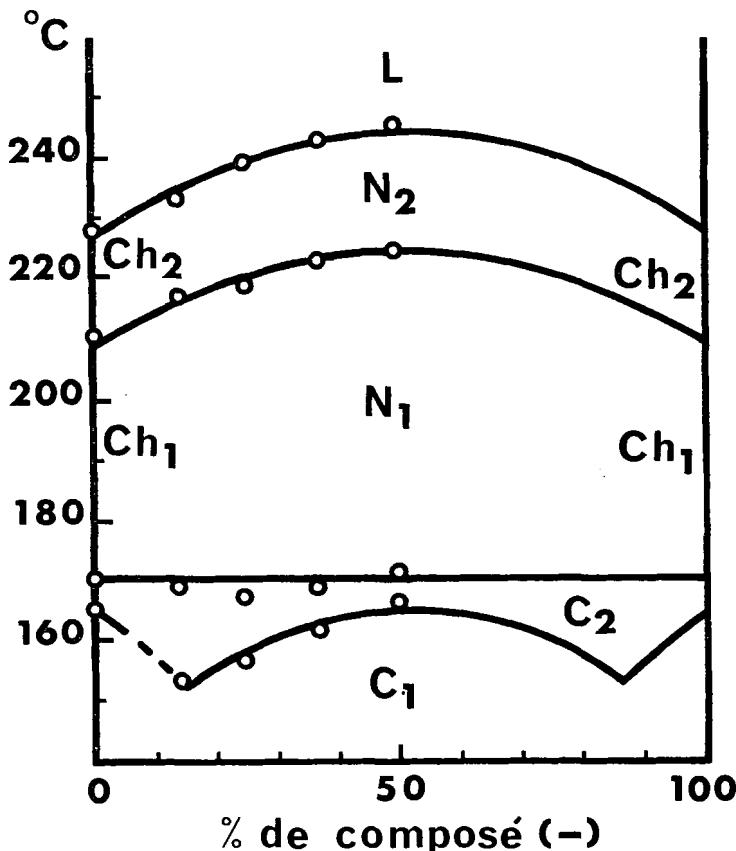


Figure 1. Diagramme de fusion des mélanges d'acides (+) et (-) (méthyl-2 hexyloxy)-4' biphenyl carboxylique-4.

qu'il y a passage continu de la *stase nématique du racémique* aux *stases cholestériques des énantiomères*. Ce fait est général pour tous les mélanges étudiés : le mélange racémique de deux stases cholestériques énantiomorphes est nématique. Ces résultats complètent ceux qu'avaient obtenus C. Robinson^{1,2} et Cano³ et confirment la relation entre stases nématiques et cholestériques indiquée par G. Friedel.²⁴

Il est à remarquer en second lieu que la plupart des corps étudiés possèdent la propriété peu commune de former des

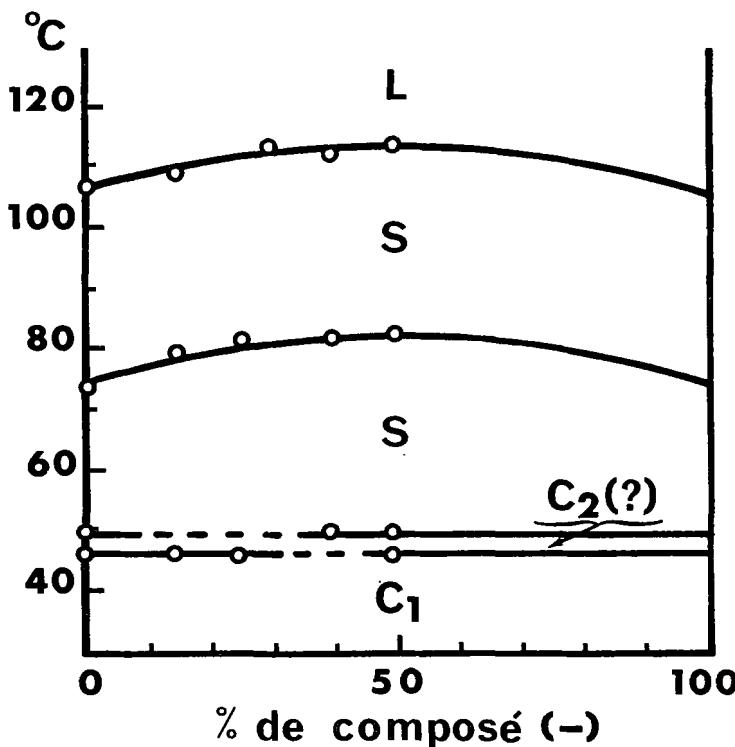


Figure 2. Diagramme de fusion des mélanges de (+) et de (-) (*p*-éthoxybenzylidène) *p*-aminocinnamates de méthyl-2 butyle.

solutions solides entre antipodes. Pour un certain nombre d'entre eux, il s'agit, comme nous l'avons vu, de diagrammes de phases se réduisant à des droites horizontales. De telles figures paraissaient jusqu'ici surtout réservées aux mélanges d'antipodes globulaires doués, au dessus d'une certaine température de transition, d'une mobilité moléculaire dans le cristal qui donne aux antipodes le même volume de révolution (symétrique).²⁵

Dans les cas présents, l'isomorphisme paraît devoir être plutôt rapporté à une grande similitude du volume commun aux deux molécules antipodales (pour une discussion récente des conditions de l'isomorphisme, voir²⁶).

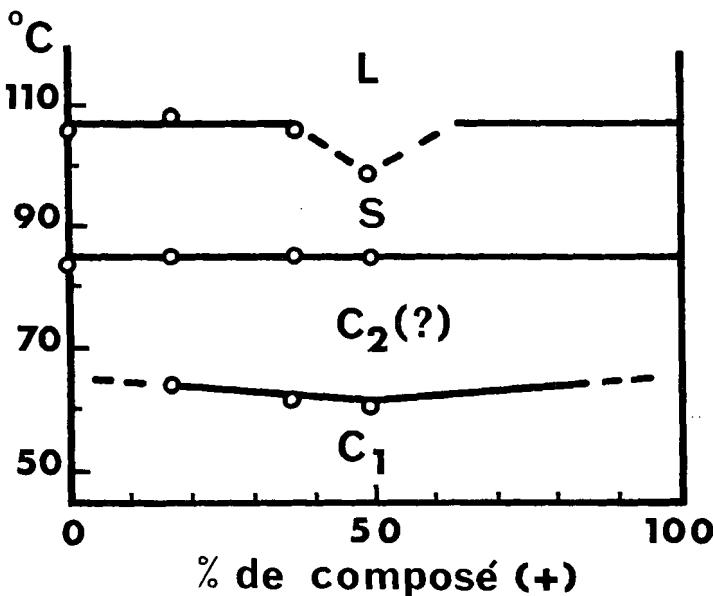


Figure 3. Diagramme de fusion des mélanges de (+) et de (-) (*p*-éthoxybenzylidène) *p*-aminocinnamates de méthyl-2 hexyle.

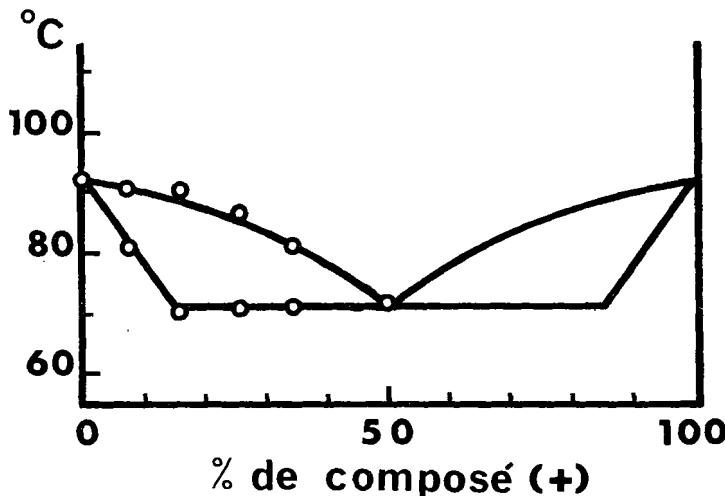


Figure 4. Diagramme de fusion des mélanges de (+) et de (-) (*p*-nitrobenzylidène) *p*-aminocinnamates de méthyl-2 hexyle.

Enfin, ces diagrammes de phases entre antipodes apportent la preuve de la continuité de la transition $\text{Ch}_1 \rightarrow \text{Ch}_2$ jusqu'à $\text{N}_1 \rightarrow \text{N}_2$. En plus de l'existence d'une chaleur latente de transformation, le changement brusque de pouvoir rotatoire et de dispersion rotatoire permet d'affirmer l'existence d'une transition du premier ordre entre ces deux stases cholestériques de même texture. La continuité du diagramme rend indubitable l'existence de la transformation du premier ordre entre *les deux stases nématiques de même texture*. La réalité de l'existence de plusieurs stases, soit cholestériques, soit nématiques, distinctes pour un même corps apparaît maintenant certaine. Leur différence de structure reste à élucider.

B. Partie Expérimentale

(a) MÉTHODES GÉNÉRALES D'OBTENTION DES ACIDES ALCOXY-4'-BIPHÉNYLCARBOXYLIQUES-4

On se limitera à un seul exemple de chacune des opérations nécessaires.

S(-) Méthyl-2 phényl-3 propanol-1

A une suspension de 0,8 g de AlLiH_4 dans 20 cm^3 d'éther anhydre, on ajoute, en 30 mn, une solution de 3,3 g d'acide (S)méthyl-benzylacétique ($\alpha_D^{22,5} = + 25,30^\circ$, homogène) dans 20 cm^3 d'éther.

Après 2 h 30 d'ébullition à reflux, on hydrolyse selon.²⁷ Le filtrat distillé fournit 2,95 g d'alcool, $\alpha_{578}^{22} = - 13,80^\circ$, $\alpha_{364}^{22} = - 51,75^\circ$ (homogène $l = 1$), $[\alpha]_{578}^{22} = - 11,5^\circ$ ($c = 1,26$, benzène).

S(+) tosylate de(-) méthyl-2 phényl-3 propanol-1

A partir de 5,7 g de chlorure de tosyle, 1,8 g d'alcool précédent dans 25 cm^3 de pyridine. Après 24 h à 0° , on reprend par l'eau, extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée par une solution d'acide sulfurique à 10% puis par l'eau. Par évaporation, on obtient 3,4 g de tosylate qu'on recristallise trois fois dans l'hexane

$F = 49^\circ$, $[\alpha]_{578}^{22} = +13,9^\circ$; $[\alpha]_{546}^{22} = +41,7^\circ$ ($c = 1,43$, benzène).

Analyse: $C_{17}H_{20}O_3S$ Calc. %: C 67,09 H 6,62

Tr. : 67,15 6,69

Acide hydroxy-4' biphenylcarboxylique-4

On chauffe à 200° un mélange de 6 g d'acide méthoxy-4'-biphenylcarboxylique-4 et 28 g de chlorhydrate de pyridine. On reprend par l'eau. On récupère 4,5 g d'acide-phénol $F = 266^\circ$.

Acide (méthyl-2'' butyloxy)-4' biphenylcarboxylique-4

0,516 g de sel de sodium de l'acide précédent (préparé par action de 2 moles d'éthylate sur l'acide-phénol et évaporation sous vide du solvant), 1,08 g de tosylate de méthyl-2 hexanol-1 dans 25 cm³ de diméthylformamide sont chauffés à 110° pendant 7 h. On reprend par l'eau et on extrait à l'éther, lave au bicarbonate et évapore. Le produit brut (0,9 g) est chromatographié sur plaque préparative de silice fluorescente (éluant hexane 90—acétate d'éthyle 10). On sépare ainsi 162 mg d'ester-phénol identifié par son spectre de RMN, et 537 mg de l'ester éther attendu (Rdt. 65,5%).

Analyse: $C_{27}H_{38}O_3$ Calc. % C 78,98 H 9,33

Tr. 78,63 9,12

La saponification de cet ester éther dans la soude éthanolique donne l'acide (méthyl-2'' butyloxy)-4' biphenylcarboxylique-4 qu'on recristallise dans l'acide acétique (voir constantes et analyses: Tableaux 7 et 8).

TABLEAU 7 Analyses des acides alcoxy-4'-biphenylcarboxyliques-4 (formule 6)

R'	Formules	Calculé %			Trouvé %			
		C	H	O	C	H	O	
C_2H_5	$C_{18}H_{20}O_3$	76,03	7,09	16,88	Rac.	76,08	7,10	16,68
					Act.	76,19	6,97	16,80
$C_6H_5CH_3$	$C_{21}H_{12}O_3$	79,74	6,40	13,85	Rac.	79,93	6,34	13,90
					Act.	79,76	6,25	13,86
nC_4H_9	$C_{20}H_{24}O_3$	76,89	7,74	15,37	Rac.	76,71	7,67	15,54
					Act.	76,88	7,47	15,32
C_6H_5	$C_{22}H_{20}O_3$	79,49	6,06	14,44	Rac.	79,20	5,97	14,35

N MC

TABLEAU 8 Pouvoirs rotatoires des acides (S) alcoxy-4'-biphényl carboxyliques-4 (formule 6)

R'	concentration (méthoxyéthanol)	[α] ₅₇₈ ^{22,5}			
		[α] ₅₄₆ ^{22,5}	[α] ₄₅₆ ^{22,5}	[α] ₃₆₄ ^{22,5}	
C ₂ H ₅	0,50	+ 10,8°	+ 12,6°	+ 24,2°	+ 17,4°
C ₆ H ₅ CH ₃	0,45	+ 50,0°	+ 58,0°	+ 117,0°	+ 252,0°
nC ₄ H ₉	0,45	+ 7,9°	+ 9,45°	+ 18,7°	+ 37,8°

(b). METHODES GÉNÉRALES D'OBTENTION DES ARYLIDÈNE

p-AMINOCINNAMATES D'ALCOYLE.*Chlorure de p-nitrocinnamyle*

4 g d'acide *p*-nitrocinnamique, 10 cm³ de SOCl₂ et 8 cm³ de C₆H₆ sont chauffés à reflux pendant 6 h. On chasse sous vide et recristallise dans 100 cm³ de CCl₄. On obtient 2,5 g de chlorure d'acide F = 150°.

p-nitrocinnamate de 2-méthylhexyle

2,5 g de chlorure de cinnamyle, 1,34 g de méthyl-2 hexanol-1 racémique et 50 cm³ de pyridine sont abandonnés 6 h à 0°. Après addition d'eau, on extrait à l'éther, lave à l'acide sulfurique à 10%, à l'eau, et au bicarbonate à 5%. Le produit brut est recristallisé dans 6 cm³ de méthanol. Rdt. 2,4 g d'ester: F = 33°.

p-aminocinnamate de 2-méthylhexyle

Dans un mélange hétérogène de 1,9 g d'ester racémique précédent, 10 g de chlorure ferreux anhydre et 70 cm³ d'éthanol, on fait passer un courant de NH₃ sec. On filtre, rince à l'alcool, évapore une partie du filtrat et ajoute de l'eau. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol aqueux. F = 80°.

Analyse: C₁₆H₂₃NO₂ Calc. %: C 73,53 H 8,87 N 5,36

Tr. : 73,55 8,80 5,49

p-cyano benzylidène p-amino cinnamate de 2-méthylhexyle

200 mg de *p*-amino cinnamate de 2-méthylhexyle et 100 mg de *p*-cyanobenzaldéhyde sont dissous dans 2 cm³ d'éthanol. Après addition d'une goutte d'acide acétique le produit attendu précipite. On essore et recristallise dans l'éthanol.

Les analyses et les constantes des composés du même type sont rassemblées dans les Tableaux 9 et 10.

TABLEAU 9 Analyses des arylidène-*p*-aminocinnamates d'alcoyle (formule 10)

R	R'	Formules	Calculé			Trouvé		
			C	H	N	C	H	N
CH ₃ O	C ₂ H ₅	C ₂₂ H ₂₅ O ₃ N	75,18	7,17	3,99	Rac. 75,08	7,32	3,98
						Act. 75,32	7,22	4,11
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	C ₂₃ H ₂₇ O ₃ N	75,59	7,45	3,83	Rac. 75,40	7,40	3,77
						Act. 75,55	7,49	3,68
NO ₂	C ₂ H ₅	C ₂₁ H ₂₂ O ₄ N ₂	68,83	6,05	7,65	Rac. 68,99	5,99	7,62
						Act. 68,80	6,20	7,85
CN	C ₂ H ₅	C ₂₂ H ₂₂ O ₂ N ₂	76,27	6,40	8,09	Rac. 75,99	6,37	8,05
						Act. 76,21	6,31	—
CH ₃ O	C ₄ H ₉	C ₂₅ H ₂₉ O ₃ N	75,96	7,70	3,69	Rac. 76,05	7,82	3,36
						Act. 76,10	7,67	3,67
C ₂ H ₅ O	C ₄ H ₉	C ₂₅ H ₃₁ O ₃ N	76,30	7,94	3,56	Rac. 75,98	7,90	3,59
						Act. 76,42	7,94	3,43
NO ₂	C ₄ H ₉	C ₂₃ H ₂₆ O ₄ N ₂	70,03	6,64	7,10	Rac. 69,97	6,68	7,00
						Act. 69,86	6,62	7,06
CN	C ₄ H ₉	C ₂₄ H ₂₆ O ₂ N ₂	76,97	7,00	7,48	Rac. 76,84	7,25	7,67
						Act. 76,83	7,26	7,29

TABLEAU 10 Pouvoirs rotatoires des (S) arylidène-*p*-aminocinnamates d'alcoyle (formule 10)

R	R'	concentration dans le dioxanne	[α] ₅₇₈ ²³		[α] ₅₄₆ ²³	
			[α] ₅₇₈ ²³	[α] ₅₄₆ ²³	[α] ₅₇₈ ²³	[α] ₅₄₆ ²³
CH ₃ O	C ₂ H ₅	0,9†	+ 5,2°	+ 6,2°		
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	0,85†	+ 5,0°	+ 5,8°		
NO ₂	C ₂ H ₅	6,1	+ 4,2°	+ 4,9°		
CN	C ₂ H ₅	5,15	+ 4,5°	—		
CH ₃ O	C ₄ H ₉	5,0	- 0,46°	- 0,54°		
C ₂ H ₅ O	C ₄ H ₉	5,0	- 0,50°	- 0,58°		
NO ₂	C ₄ H ₉	4,8	- 0,46°	- 0,69°		
CN	C ₄ H ₉	6,35	- 0,44°	- 0,57°		

† dans l'éthanol

Determination de la pureté optique des acides du type I par R.M.N.

(1) Acide 2-méthylhexanoïque: $\text{CH}_3(\text{a})(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{b})\text{CO}_2\text{H}$.

On opère selon.⁶ Appareil Varian H. A. 100. Solvant CDCl_3 . Référence interne T.M.S. δ (p.p.m.) = déplacement chimique moyen. L'addition à la solution d'acide de deux équivalents de (+) α -naphthyléthylamine provoque un fort blindage du $\text{CH}_3(\text{b})$. Les pics correspondant au $\text{CH}_3(\text{b})$ pour le mélange d'acide (+) et de base (+) et ceux qui correspondent au $\text{CH}_3(\text{b})$ pour le mélange d'acide (-) et de base (+) apparaissent alors dans la région du $\text{CH}_3(\text{a})$: de ce fait le dosage des sels diastéréoisomères est impossible. On observe les signaux suivants:

δ $\text{CH}_3(\text{a})$: acide seul 0,87; avec l'amine 0,74.

δ $\text{CH}_3(\text{b})$: acide seul 1,14; avec l'amine 0,73 pour un sel diastéréoisomère, 0,75 pour l'autre.

(2) Acide benzyl-2 propionique: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{a})\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{b})\text{CO}_2\text{H}$.

On opère de la même façon que pour l'acide précédent. Le couplage virtuel entre le $\text{CH}_3(\text{a})$ et le $\text{CH}_3(\text{b})$ a été confirmé par un spectre enregistré à 60 MHz.

Ces déterminations ont été effectuées avec la collaboration de Mme L. Lacombe que nous remercions vivement.

BIBLIOGRAPHIE

1. Robinson, C., et Ward, J. C., *Nature* **180**, 1183 (1957).
2. Robinson, C., Ward, J. C., et Beevers, R. R., *Disc. Faraday Soc.* **25**, 29 (1958).
3. Cano, R., *Bull. Soc. franç. Min.* **90**, 333 (1967).
4. Sackmann, E., Meiboom, S., et Snyder, L. C., *J. amer. chem. Soc.* **89**, 5981 (1967).
5. Levène, P. A., et Mikeska, L. A., *J. Biol. Chem.* **84**, 571, 1929.
6. Guetté, J. P., Lacombe, L., et Horeau, A., *C. R. Acad. Sc. Paris* **267**, 166 (1968).
7. Cancéll, J., Gabard, J., et Jacques, J., *Bull. Soc. Chim.* **1968**, p. 231.
8. Kipping, F. S., et Hunter, A. F., *J. Chem. Soc.* **83**, 1005 (1903).
9. Pickard, R. H., et Yates, J., *J. Chem. Soc.* **95**, 1011 (1909).
10. Wiberg, K. B., et Hutton, T. W., *J. amer. Chem. Soc.* **78**, 1640 (1956).
11. Fouquey, C., et Jacques, J., *Tetrahedron* **23**, 4009 (1967).
12. Gray, G. W., Harthey, J. B., et Jones, B., *J. Chem. Soc.* 1955, p. 1412.

13. Johnson, W. S., Gutsche, C. D., et Offenhauer R. D.; *J. amer. Chem. Soc.* **68**, 1648 (1946).
14. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen . . . (Springerverlag, 1960) 6e édit., vol. II, 2e partie, Gleichgewichte ausser Schmelzgewichten; Division a, Gleichgewichte Dampf etc. . . . W. Kast, p. 302 et suivantes.
15. Stoltzenberg, H., Diss. Halle 1911.
16. Methoden der organischer Chemie (Houben-Weyl, 4e éd.), G. Thieme Verlag, Stuttgart (1957) Stickstoff-Verbindungen II Amine, tome 11/1, p. 443.
17. Gray, G. W., *J. Chem. Soc.* 1954, p. 1468.
18. Arnold, H., et Sackmann, H., *Z. of Elektr. Chem.* **63**, 1171 (1959).
19. Demus, D., et Sackmann, H., *Z. phys. Chem.* **222**, 127 (1963).
20. Sackmann, H., et Demus, D., *Z. phys. Chem.* **222**, 143 (1963).
21. Sackmann, H., et Demus, D., *Z. phys. Chem.* **230**, 285 (1965).
22. Barrall II, E. M., Porter, R. S., et Johnson, J. F., *Mol. Cryst.* **3**, 299 (1968).
23. Fouquey, C., et Jacques, J., *Bull. Soc. Chim.* 1966, p. 165.
24. Friedel, G., *Ann. Phys. IX*, **18**, 273 (1922).
25. *The Journ. of Physics and Chemistry of Solids*, **18**, no. special (1961).
26. Bechet, B., et Reinisch, L., *J. chim. phys.* 1965, p. 1427.
27. Micovic, V. M., et Mikailovic, M. L., *J. org. Chem.* **18**, 1190 (1953).