

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]  
On: 23 February 2013, At: 08:20  
Publisher: Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954  
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T  
3JH, UK



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

## Recherches sur les Substances Mésomorphes II. Arylidène Amino-Cinnamates Substitués

Mme Martine Leclercq<sup>a</sup> , Jean Billard<sup>a b</sup> & Et Jean Jacques<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie organique des Hormones et Laboratoire de Physique du Milieu cristallin, associés au C.N.R.S. Collège de France, Paris, V°

<sup>b</sup> Faculté des Sciences de Lille

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Mme Martine Leclercq , Jean Billard & Et Jean Jacques (1970): Recherches sur les Substances Mésomorphes II. Arylidène Amino-Cinnamates Substitués, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 10:4, 429-432

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407008083504>

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.

## Recherches sur les Substances Mésomorphes

### II. Arylidène Amino-Cinnamates Substitués†

Mme MARTINE LECLERCQ, JEAN BILLARD‡ et JEAN JACQUES

Laboratoire de Chimie organique des Hormones et

Laboratoire de Physique du Milieu cristallin,

associés au C.N.R.S.

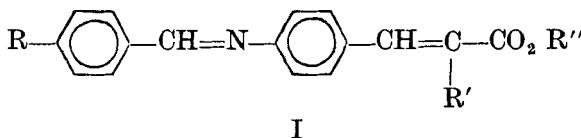
Collège de France, Paris V°

Received March 7, 1970; in revised form April 20, 1970

**Résumé**—15 arylidène amino-cinnamates d'alcoyle de formule générale:  $R-C_6H_4-CH=N-C_6H_4=CR'-CO_2R''$  (avec  $R=CH_3O$  ou  $CN$ ;  $R'=H$ ,  $CH_3$  ou  $C_2H_5$ ,  $R''=C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ , etc...) ont été préparés. On a mesuré les températures et les chaleurs de ces composés dont la plupart sont mésomorphes.

**Abstract**—15 alkyls arylidene amino-cinnamates with general formula:  $R-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=CR'-CO_2R''$  ( $R=CH_3O$  or  $CN$ ;  $R'=H$ ,  $CH_3$  or  $C_2H_5$ ;  $R''=C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ , ...) were prepared. Temperatures and heats of the compounds transitions, soft liquid crystals, are measured.

Les dérivés de formule générale I sont connus pour posséder des propriétés mésomorphes.<sup>(1)</sup> Les représentants de cette série que nous décrivons ici, et dont la plupart sont nouveaux,<sup>§</sup> ont été préparés selon les méthodes classiques par condensation entre les benzaldéhydes et les p.amino cinnamates appropriés.



† Premier mémoire de cette série: voir réf. (2).

‡ Faculté des Sciences de Lille.

§ Les analyses (C, H, N) de tous ces corps sont correctes. Les radieux  $R''$  sont linéaires, sauf dans le cas de  $-iC_5H_{11} = -CH_2-CH_2CH(CH_3)_2$ .

Ayant essentiellement en vue l'obtention de composés fondant bas ou présentant des propriétés thermodynamiques favorables à la préparation de mélanges à bas point de fusion, notre étude a été centrée sur la détermination des températures et des chaleurs des différentes transitions. Celles-ci ont été mesurées au moyen du calorimètre Perkin-Elmer (DSC 1) dans les conditions de nos travaux antérieurs sur des sujets voisins.<sup>(2)</sup> Parallèlement les substances décrites ont été examinées au microscope polarisant à platine chauffante (Panphot Leitz). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. Les températures sont indiquées en degrés centigrades et les chaleurs de transition correspondantes, imprimées en italique, en kcal par mole. Les températures des transitions sont

TABLEAU 1 Températures et chaleurs de transition des arylidène-amino cinnamates substitués du type I.

R	R'	R''	→ S	→ N	→ L
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (a)	82° 6,45	117°–119° 0,41	157° 1,1
CN	H	—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		102,5° 5,8	163° 0,16
CH <sub>3</sub> O	H	—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (b)	[71°] [0,19]	79° 5,9	101° 0,41
CN	H	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (c)		87° 5,6	133° 0,09
CH <sub>3</sub> O	H	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (d)	66° 6,4	[70°] [0,34]	91° 0,54
CN	H	—iC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>		100° 6,45	109° 0,09
CH <sub>3</sub> O	H	—iC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (e)	47° 4,1	76° 0,25	97° 0,8
CN	H	—C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		59° 5,6	119° 0,09
CH <sub>3</sub> O	H	—C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	58,5° 7,4	83,5° 0,26	101° 0,11
CN	H	—C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		62° 5,5	111° 0,22
CN	CH <sub>3</sub>	—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		120° 7,5	122° 0,09
CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (f)		67,5° 7,4	83,5° 0,06
CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			81,5°
CH <sub>3</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			62°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (g)		[63°] [0,12]	99° 10,8

repérées à un degré près, la dispersion des mesures des enthalpies est de  $\pm 4\%$ . Etant donné que la grande majorité de ces composés présentent plus ou moins nettement des phénomènes de polymorphisme, nos mesures ont été effectuées sur les corps fondus puis resolidifiés.

On utilise les abréviations suivantes:  $\rightarrow S$  = transformation cristal-smectique et smectique-smectique;  $\rightarrow N$  = transformation smectique ou cristal  $\rightarrow$  nématicque;  $\rightarrow L$  = transformation smectique ou nématicque  $\rightarrow$  liquide isotrope.

Aux données fournies par ce tableau, il convient d'adoindre les observations suivantes:

(a) ce corps a déjà été préparé par Gabler<sup>(3)</sup> et étudié par Arnold et Roediger.<sup>(4)</sup>

(b) La transformation [71°] correspond à une transition entre la stase  $S$  et une stase  $S'$  métastable qui apparaît au refroidissement. La texture de la forme  $S$  ne se distingue de celle de  $S'$  que par des coniques focales nouvelles formées à l'intérieur de celles de  $S'$ .

(c) à la première fusion la transformation  $C \rightarrow N$  a lieu à 108°.

(d) la transformation [70°] correspond à une transition entre la stase  $S$  et une stase  $S'$  métastable qui apparaît au refroidissement. La valeur de l'enthalpie de fusion<sup>(6,4)</sup> peut varier de façon considérable par suite de polymorphisme.

Les coniques focales allongées de la forme  $S$  possèdent une striation longitudinale. Au refroidissement des stries transversales fugaces apparaissent dans  $S'$ .

(e) ce corps a déjà été décrit<sup>(5,6)</sup> avec deux phases mésomorphes de 52° à 90°.

(f) la phase nématicque reste facilement homéotrope et surfondue, Demus<sup>(7)</sup> trouve les transitions à 54,3 et 89,3°.

(g) on ne peut observer la transition  $\rightarrow N$  qu'à partir d'échantillons liquides surfondus et à condition qu'ils soient de faible volume. Déjà décrit et étudié par Kasten.<sup>(8)</sup>

On sait qu'il est possible de calculer le point de fusion d'un mélange supposé idéal, quel que soit le nombre de ses constituants, à partir des températures et des chaleurs de fusion de chacun d'eux.<sup>(9)</sup> De ce point de vue, pour abaisser le point de fusion d'un mélange dont elle fait partie, une substance est d'autant plus intéressante que son point

de fusion est plus bas et son enthalpie de fusion plus faible. (Nous reviendrons d'ailleurs sur ce problème général dans un mémoire ultérieur). Dans le cadre de notre projet, les composés décrits dans cette brève note ne présentent pas de propriétés remarquables. Ces résultats, ainsi que la relative instabilité des bases de Schiff,† nous incitent à poursuivre nos recherches dans des séries chimiquement différentes.

Nous remercions vivement Mme J. Canceill qui a participé à la préparation de quelques uns des corps décrits.

† Le remarquable succès de Kelker et Scheurle<sup>(10)</sup> qui ont fait connaître les propriétés nématiques à la température ambiante de la p.anisal p.n-butylaniline ne rend donc pas inutile la préparation d'autres types de mésomorphes à bas point de fusion.

#### REFERENCES

1. Kast, W., Landolt Tabellen II 2a, Springer Berlin, p. 304 (1960).
2. Léclercq, M., Billard, J. et Jacques, J., *Mol. Cryst.* **8**, 367 (1969).
3. Gabler, R., *Inaug. Diss. Leipzig* (1939).
4. Arnold, H. et Roediger, P., *Z. Phys. Chem.* **231**, 407 (1966).
5. Stoltzenberg, H., *Inaug. Diss. Halle* (1911).
6. Vorländer, D., *Ber.* **41**, 2038 (1908).
7. Demus, D., *Z. für Naturforsch.* **22a**, 285 (1967).
8. Kasten, W., *Inaug. Diss. Halle* (1909).
9. Johnston, J., *J. Phys. Chem.* **29**, 882 (1925).
10. Kelker, H. et Scheurle, B., *Ang. Chem. Int. ed.* **8**, 884 (1969).