

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 07:22

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 and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

## Recherches sur les Substances Mésomorphes III. Tolanes Nématiques

Jacques Malthete <sup>a</sup>, Martine Leclercq <sup>a</sup>, Maya Dvolaitzky <sup>a</sup>, Jacqueline Gabard <sup>a</sup>, Jean Billard <sup>b</sup>, Vassilis Pontikis <sup>c</sup> & Jean Jacques <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, Collège de France, Paris

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Collège de France, Paris

<sup>c</sup> Laboratoire de Physique des Solides, Orsay

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: Jacques Malthete, Martine Leclercq, Maya Dvolaitzky, Jacqueline Gabard, Jean Billard, Vassilis Pontikis & Jean Jacques (1973): Recherches sur les Substances Mésomorphes III. Tolanes Nématiques, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 23:3-4, 233-260

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407308083375>

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 Méso-morphes III. Tolanes Nématiques†

JACQUES MALTHETE,‡ MARTINE LECLERCQ,‡  
 MAYA DVOLAITZKY,‡ JACQUELINE GABARD,‡ JEAN BILLARD,§  
 VASSILIS PONTIKIS,¶ et JEAN JACQUES‡

*Received September 25, 1972*

**Abstract**—New *p,p'*-disubstituted diphenylacetylenes of the formula  $RO-C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4-R'$  have been prepared. Symmetrical and non-symmetrical diethers ( $R'=OR$  and  $R'=OR''$ ) and *p'* alkylated monoethers are described. Most of these compounds are nematic at temperatures lower than 50°. The temperatures and heats of transition and electro-optical characteristics ( $\epsilon_{\perp}$  and  $\epsilon_{\parallel}$ ) of the compounds are given. The preparation of mesomorphic mixtures at room temperature is discussed.

L'intérêt qui se manifeste actuellement pour les "cristaux liquides" et les phases nématiques en particulier tient, entre autres, à leurs applications possibles (thermométrie, affichage, télévision, etc. . .). Des revues récentes font le bilan des résultats acquis dans ces divers domaines et des perspectives qu'ils ouvrent.<sup>(1)</sup>

Les facteurs limitant les possibilités d'utilisation des nématiques connus restent: les températures généralement élevées du domaine méso-morphe, l'instabilité chimique des produits dont les propriétés physiques sont satisfaisantes et enfin la coloration de nombreux produits intéressants.

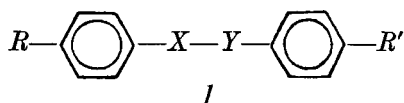
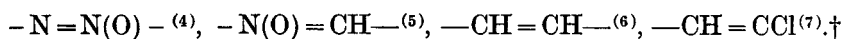
La plupart des substances nématiques possédant un point de fusion relativement bas, décrites au moment où nous avons entrepris le travail ou depuis son achèvement, présentent la structure générale I, où *R* et *R'* sont, le plus souvent, des radicaux alkyle et alcoxy et où le motif central *X* - *Y* peut être  $CH=N-(2)$ ,  $-N=N-(3)$ ,

† Presented at the Fourth International Liquid Crystal Conference, Kent State University, August 21-25, 1972.

‡ Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, Collège de France, Paris.

§ Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Collège de France, Paris.

¶ Laboratoire de Physique des Solides, Orsay.



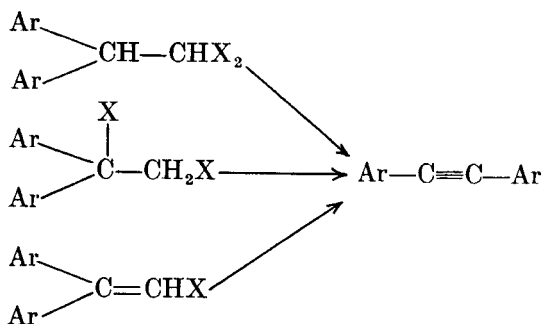
La brève indication fournie par Vorländer<sup>(9)</sup> selon laquelle le diacétate et le dibenzoate du dihydroxy-4.4' tolane présentent des propriétés nématiques nous a incités à explorer plus complètement la série de diphenylacétylènes substitués correspondant à la formule I, avec  $-X-Y=C\equiv C-$ .

La préparation et l'étude des propriétés optiques et thermodynamiques de ces composés ont déjà fait l'objet de quelques données préliminaires<sup>(10)</sup> que nous développons et complétons dans le présent mémoire.

## 1. Préparation des Diarylacétylènes Substitués

Il existe de très nombreuses voies pour atteindre les corps que nous désirions : ces méthodes ont été, en particulier, discutées dans la revue de Jacobs.<sup>(11)</sup>

Tous les procédés de préparation auxquels nous avons eu recours ont en commun leur dernière étape: celle-ci met en jeu la transposition de Fritsch-Buttenberg-Wiechell (en abrégé F.B.W.) qui transforme, en présence de base, un diaryl-éthane dihalogéné ou un diaryl-éthylène halogéné en diaryl-acétylène†:



† À ce schéma général peuvent se rattacher également certains carbonates:  $X-Y=CO-O$ ,  $R=\text{alkyl}$ ,  $R'=O-CO-OR^{(8)}$ .

‡ On doit à Köbrich une mise au point récente sur cette réaction et sur son mécanisme.<sup>(12)</sup>

L'obtention des divers produits étudiés ne diffère donc que par les voies empruntées pour aboutir commodément aux diaryl-dihalogéno-éthanés.

#### A. DIALCOXYTOLANES SYMÉTRIQUES

Dans les cas des halogéno-éthanés ou éthylènes substitués par deux noyaux aromatiques identiques, nous avons utilisé deux méthodes particulières.

a) Dans la première, décrite par Wiechell,<sup>(13)</sup> la condensation du dichloroacétal sur les alcoxy-benzènes, en présence d'acide sulfurique, fournit directement les diaryl-1.1 dichloro-2.2 éthanés cherchés.

b) Nous avons également suivi la voie qui consiste à faire réagir un magnésien de *p.* alcoxy-bromobenzène sur l'acétate d'éthyle: les carbinols intermédiaires se déshydratent très facilement en diaryl-1.1 éthylènes. Ceux-ci (de même que les composés dissymétriques préparés par la suite) peuvent en général être recristallisés ou purifiés par distillation.

La bromation de ces éthyléniques peut être réalisée soit par le brome en solution éthérée, soit par le tribromure de phényltriméthylammonium (P.T.T.) dans le T.H.F.<sup>(14)</sup> Ces produits bromés n'ont généralement pas été isolés et ont été directement soumis au réarrangement de F.B.W.

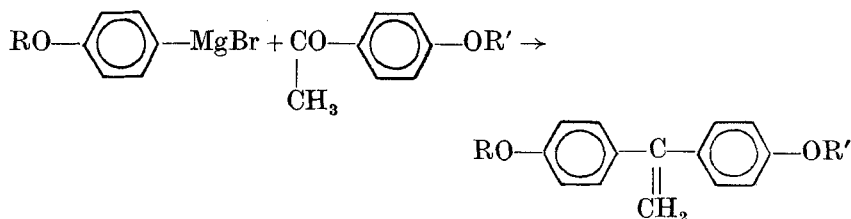
Les dichloro-1.1 ou les dibromo-1.2 éthanés obtenus, traités par le *tert* butylate de potassium sec, sans solvant, à une température variant de 130 à 200° pendant une à deux heures, fournissent les tolanes attendus. Des bases et des conditions variées ont été utilisées pour effectuer le réarrangement de F.B.W.: la méthode que nous préconisons nous semble parmi les plus commodes, tout au moins lorsqu'on opère sur des petites quantités.

Nous rappellerons que les premiers termes de cette série de tolanes symétriquement substitués ont été décrits par plusieurs auteurs et en particulier par Tadros et collaborateurs.<sup>(15)</sup>

#### B. DIALCOXYTOLANES DISSYMÉTRIQUES

La préparation des *p.p'*-dialcoxy-tolanés dissymétriques passe par celle des di(*p.*alcoxyaryl)-éthylènes correspondants. Ceux-ci ont

été obtenus par action d'un magnésien de *p*.alcoxy-bromobenzène sur la *p*.alcoxy-acétophénone appropriée et déshydratation du carbinol intermédiaire.



Il n'y a aucun inconvénient à intervertir les substituants sur les deux réactifs : seule la disponibilité des matières, premières *p*.alcoxy-acétophénone ou *p*.bromoalcoxybenzène, a décidé de notre choix.

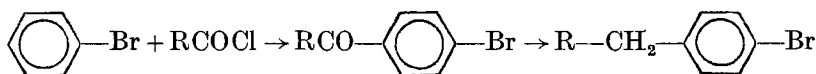
### C. ALKYLALCOXY TOLANES

Cette alternative n'est plus indifférente pour la préparation des tolanes dont l'un des noyaux comporte un radical alkyle et l'autre une chaîne alcoxy, bien qu'on puisse, en théorie, accéder aux éthyléniques cherchés par l'action du magnésien d'un *p*.alcoxy-bromobenzène sur une *p*.alkyl-acétophénone, aussi bien que par l'action du magnésien d'un *p*.alkyl-bromobenzène sur une *p*.alcoxy-acétophénone. Il est en effet assez inattendu de constater que dès que le radical *R* est supérieur à propyle, le rendement de l'addition du *p*.alkyl-bromobenzène sur l'acétophénone *p*.alcoxy substituée est généralement mauvais, alors qu'à l'inverse, la réaction du magnésien du *p*.alcoxy-bromobenzène sur la *p*.alkyl-acétophénone (qui conduit au même carbinol) n'est pas influencée par la nature des substituants et se déroule de façon satisfaisante. Cette différence, d'après une analyse qualitative des produits réactionnels isolés après l'hydrolyse finale, nous paraît associée au fait que le magnésien (qui se forme avec un bon rendement) énolise la *p*.alcoxy-acétophénone au lieu de l'attaquer.†

La préparation des divers produits de départ de ces synthèses a, en

† Cette interprétation s'appuie sur le fait qu'on peut, en fin de réaction, récupérer : (a) de l'alkylbenzène correspondant à l'hydrolyse du magnésien, (b) de la cétone inaltérée et (c) de la *p*.alcoxy-chalcone résultant de la condensation de l'énolate halogéno-magnésien.

général, été déjà décrite. L'observation la plus utile que nous avons pu faire concerne l'obtention des *p*-alkylbromo-benzène. Aux méthodes qui mettent en jeu la condensation du monomagnésien du *p*-dibromo-benzène sur le sulfate ou sur le tosylate d'alkyle approprié<sup>(16)</sup> ou la condensation du même magnésien sur l'aldéhyde correspondant et hydrogénolyse (ou déshydratation puis hydrogénation) du carbinol intermédiaire, nous avons trouvé beaucoup plus commode et avantageux le procédé suivant :



Dans cette séquence déjà utilisée (dans le cas où  $R = \text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{C}_3\text{H}_7$ ) par Mann et Watson,<sup>(17)</sup> nous avons noté que le passage de la cétone au carbure s'effectue beaucoup plus avantageusement selon Kishner-Wolff que selon Clemmensen.

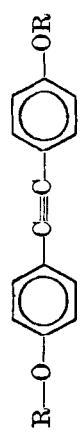
## 2. Propriétés des Tolanes Disubstitués

Nous avons rassemblé dans les Tableaux 1, 2, 3 et 4, les divers tolannes substitués que nous avons préparés et qui ont été caractérisés par leurs températures et chaleurs de fusion. Celles-ci ont été mesurées à l'aide d'un microcalorimètre différentiel (DSC1, Perkin-Elmer).

### A. DIALCOXY TOLANES SYMÉTRIQUES (TABLEAU 1)

Ainsi que l'avait déjà remarqué Vorländer, le diméthoxy-4,4'-tolane ne présente pas de phase mésomorphe. C'est à partir du dibutyléther (déjà décrit), c'est-à-dire lorsque la somme des carbones des chaînes éthers est au moins égale à 8, qu'on voit apparaître au refroidissement du liquide isotrope une phase mésomorphe métastable. Lorsque la chaîne aliphatique s'allonge on peut observer des caractères smectiques. Le composé avec  $R = R' = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$  présente quatre transitions : à  $86^\circ.5$  ( $\Delta H = 12,5$  kcal/mole) on note une phase smectique *C*, à  $89^\circ$  ( $\Delta H = 0,70$ ) une phase smectique *A*, et à  $95^\circ.5$  ( $\Delta H = 0,85$ ) une phase nématique. On notera que les points de fusion des corps de ce Tableau 1 ne sont jamais inférieurs à  $90^\circ$ .

TABLEAU 1    Transitions des *p.p*'Dialcoxytolanes Symétriques de Formule

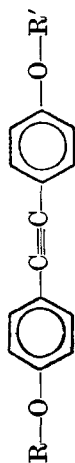


<i>R</i>	2ème forme cristalline (C <sub>s</sub> )	3ème forme cristalline (C <sub>s</sub> )	nématique (N)	liquide (L)
CH <sub>3</sub>				145 <sup>a</sup> 6,10 14,68
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>				<sup>b</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>				<sup>c</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71 1,25 3,63			
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>			[114] <sup>e</sup>	132 <sup>d</sup> 7,40 18,27
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	84 2,33 6,55		[106 0,22 0,58]	106,5 6,71 17,65
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	76 8,05 23,1		96,5 3,12 8,45	105 0,28 0,74
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	72 5,65 16,37	77 1,71 4,88	96 4,45 12,06	99 0,28 0,75
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		<sup>f</sup>	92 3,99 10,65	101,5 0,55 1,50
			95,5 0,85 2,3	101 0,79 2,11

<sup>a</sup> (13) indique: 142°; (18): 141°; (19): 145°; (20): 145-6°; (15): 142-3°.  
<sup>b</sup> (13) indique: 162°; (15): 162-3°; (18): 160°.  
<sup>c</sup> (15) indique: 133-5°.  
<sup>d</sup> (15) indique: 127-8°.

<sup>e</sup> Les enthalpie et entropie de cette transition n'ont pu être mesurées avec précision, la cristallisation de l'échantillon ayant toujours lieu immédiatement après l'obtention de la phase nématique.  
<sup>f</sup> Ce corps possède aussi deux phases smectiques (voir le texte). Dans ce Tableau, ainsi que dans les Tableaux 2, 3 et 4, sont indiquées, en chiffres anglais, les températures (en °C), en caractères gras, les enthalpies (en kcal/mole) et, en italique, les entropies (en cal/mole/dégré) des transitions entre une phase stable à plus basse température et la phase indiquée en tête de colonne. Les transitions qui conduisent à une phase métastable par refroidissement sont indiquées entre crochets.

TABLEAU 2 Transitions des *p,p'* di *n*. Alcoxy Tolanes Dissymétriques de Formule



<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>C</i> <sub>2</sub>	<i>N</i>	<i>L</i>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>		118	7,01 17,4
CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>		88,5	8,79 24,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>		113	0,40 1,03
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>		94	0,24 0,65
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		112	0,41 1,06
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	78 0,49 1,4	101	0,30 0,80
CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>		91	13,3 36,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	76 3,79 10,85	108,5	0,46 1,20
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub>		96	0,27 0,73
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	64 2,58 7,65	106,5	0,36 0,95
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	42 3,87 12,3	99	0,21 0,56

Les notations sont celles du Tableau 1.

## B. DIALCOXY TOLANES DISSYMMÉTRIQUES (TABLEAU 2)

Les diéthers inventoriés dans le Tableau 2 et pour lesquels  $R$  est différent de  $R'$  ont été préparés dans l'esprit de mettre en évidence l'influence de la dissymétrie moléculaire sur les points de fusion, en particulier.

Les séries les plus significatives sont celles des composés pour lesquels la somme des carbones des chaînes éthers est respectivement égale à 10 et à 12.

Ainsi que pouvait le laisser prévoir les études de Breusch<sup>(21)</sup> sur les points de fusion de plusieurs séries de paraffines fonctionnalisées sur une position variant d'une des extrémités au centre d'une même chaîne carbonée, la différence de point de fusion entre ces différents isomères reste faible (avec éventuellement un maximum pour le plus et pour le moins symétrique).

## C. ALKYLALCOXY TOLANES (TABLEAU 3)

C'est à cette série qu'appartiennent les composés les plus intéressants, tant pour leur point de fusion que par l'étendue de leur domaine mésomorphe.

## D. TOLANES DIVERS (TABLEAU 4)

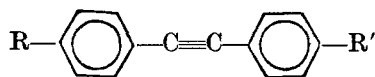
Nous avons enfin réuni dans le Tableau 4, quelques autres diphenyl-acétylènes substitués qui n'appartiennent pas aux séries homogènes précédentes.

Il s'agit, par exemple, de dérivés  $p$ -chlorés sur un des noyaux. Parmi ceux-ci on voit apparaître des propriétés smectiques. On notera également deux composés qui présentent des phases mésomorphes métastables: le  $p,p'$ -di- $n$ -heptyltolane et le  $p$ -méthoxytolane possédant en position  $p'$  une chaîne  $n$ -pentanoate de méthyle.

Dans toutes leurs phases ces corps sont incolores: ils absorbent dans l'U.V. à partir de 3200 Å (Fig. 1).

Les phases mésomorphes ont été identifiées par examen de leurs textures au microscope polarisant à platine chauffante.

La miscibilité totale des phases nématiques de quelques corps a

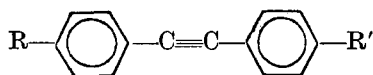
TABLEAU 3 Transitions des *p*.Alkyl *p*'.Alcoxy Tolanes de Formule

<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>N</i>			<i>L</i>		
CH <sub>3</sub>	<i>n</i> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O				72,5	11,2	32,2
CH <sub>3</sub> O	<i>n</i> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	[61	0,15	0,45]	66	5,0	14,9
CH <sub>3</sub> O	<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>				47,5	4,10	12,8
CH <sub>3</sub> O	<i>n</i> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	43	4,2	13,1	55	0,14	0,43
CH <sub>3</sub> O	<i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	39	6,2	19,8 <sup>a</sup>	42	0,11	0,35
CH <sub>3</sub> O	<i>n</i> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	39	5,1	16,4	54	0,12	0,37
CH <sub>3</sub> O	<i>n</i> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	41	7,45	23,7	53,5	0,21	0,65
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	[65	0,16	0,47]	76	9,9	28,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	<i>n</i> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90	4,9	13,6	98,5	0,27	0,72
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	<i>n</i> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	47,5	4,1	12,8	73,5	0,22	0,63
<i>n</i> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	59,5	5,6	16,8 <sup>b</sup>	75,5	0,25	0,72
<i>n</i> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O	48	5,6	17,45	70,5	0,22	0,64
<i>n</i> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	<i>n</i> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	41	5,4	17,1	63	0,22	0,65
<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	<i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	46,5	3,7	11,6	69,5	0,18	0,52
<i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<i>n</i> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	48,5	3,8	11,8	68,5	0,19 <sup>c</sup>	0,56
<i>n</i> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	iso C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	[49	0,18	0,56]	58,5	5,3	15,9

Les notations sont celles du Tableau 1

<sup>a</sup> Ces valeurs deviennent 33 4,4 14,4 à la deuxième fusion. <sup>b</sup> Ces valeurs deviennent 56,5 5,3 16,1 à la deuxième fusion. <sup>c</sup> Dans la note préliminaire, la valeur donnée est erronée.

TABLEAU 4 Transitions de Tolanes Divers de Formule



<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>C</i> <sub>2</sub>	<i>S</i> <sub>c</sub>	<i>N</i>	<i>L</i>
<i>n</i> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	<i>n</i> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>			[40,5]	43
CH <sub>3</sub> O	<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOCH <sub>3</sub>			[25]	46
<i>n</i> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COO	<i>n</i> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COO				111
Cl	<i>n</i> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	80			92
Cl	<i>n</i> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O	87			90
Cl	<i>n</i> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O		85,5 8,1		86,5 2,2

Les notations sont celles du Tableau 1.

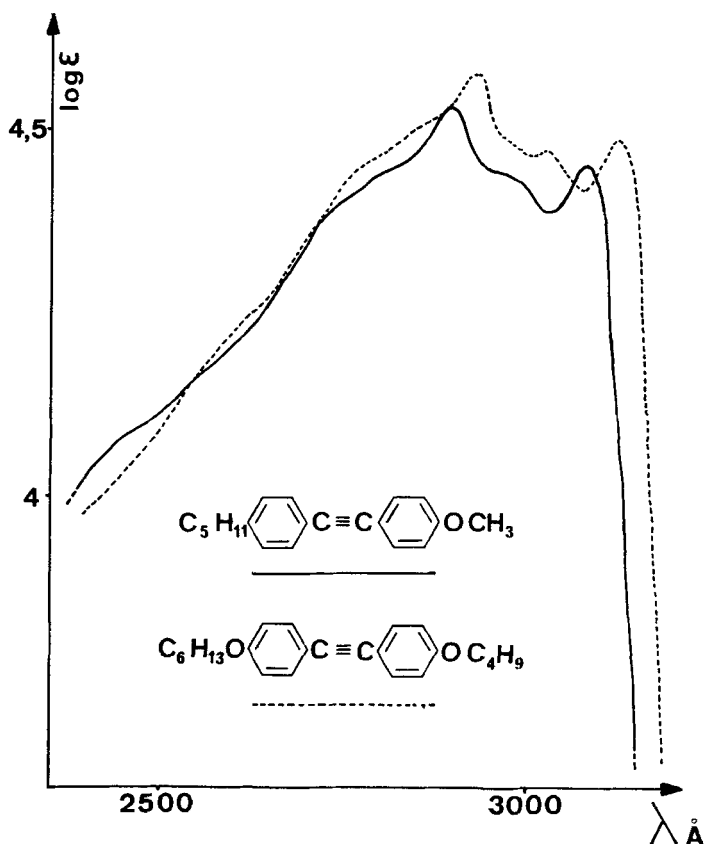


Figure 1. Spectres d'absorption dans l'ultra-violet du *p*-méthoxy *p'*-*n*-pentyl tolane et du *p*-*n*-butoxy *p'*-*n*-hexyloxy tolane, déterminés au spectrophotomètre Cary sur des solutions méthanoliques, aux concentrations moléculaires voisines de  $2 \cdot 10^{-5}$ .

été contrôlée par la méthode de contact. Ces phases nématiques sont aussi miscibles en toutes proportions avec la phase nématique du MBBA. Elles sont en général fluides et présentent des textures à fils et à extinction roulante ; parfois une forte tendance à l'homéotropie se manifeste. Elles sont, en général, facilement orientées par les lames de verre frottées sur papier ou par un champ magnétique. Le mouvement brownien y est facilement visible.

L'absence de régularité des entropies des transitions en fonction des longueurs des chaînes peut s'expliquer par l'existence de transi-

tions polymorphiques à des températures inférieures à 20 °C où nous ne les avons pas recherchées.

### 3. Quelques Propriétés Electriques des Tolanes Nématiques

En vue de préciser les propriétés électro-optiques de cette nouvelle série de composés, nous avons mesuré l'anisotropie des constantes diélectriques ( $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ) et les résistivités d'un certain nombre de tolanes choisis parmi les divers types des Tableaux 1, 2 et 3.

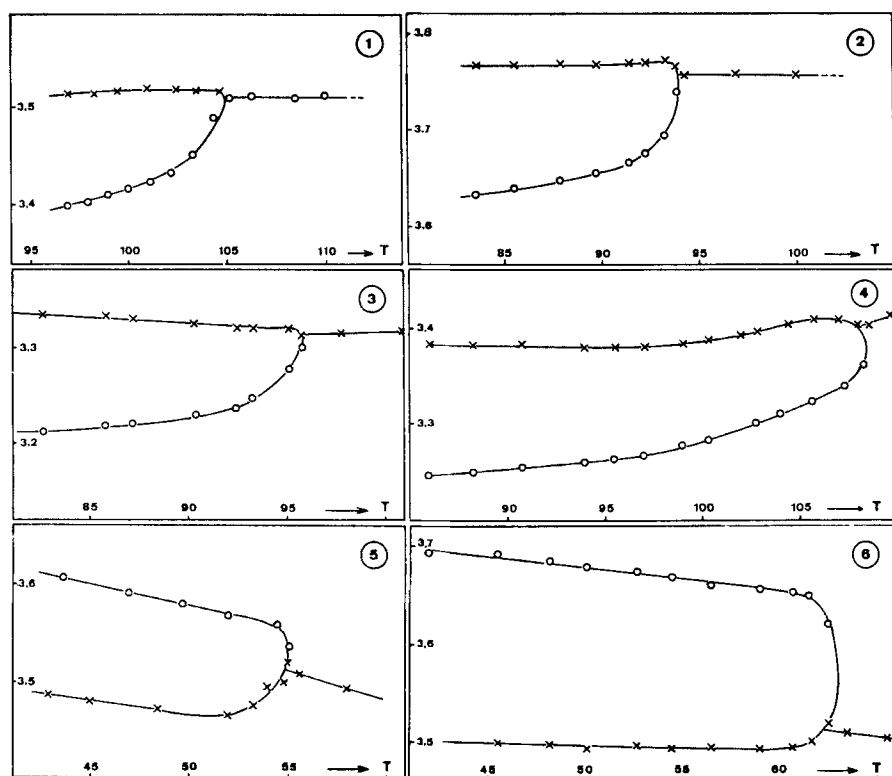


Figure 2. Variations de la constante diélectrique perpendiculaire  $\epsilon_{\perp}$  (croix) et parallèle  $\epsilon_{\parallel}$  (cercles) en fonction de la température (abscisses en °C).

1: *p.p'*-di-hexyloxy tolane; 2: *p*-propyloxy *p'*-heptyloxy tolane; 3: *p*-propyloxy *p'*-nonyloxy tolane; 4: *p'*-éthoxy *p'*-decyloxy tolane; 5: *p*-méthoxy *p'*-pentyl tolane; 6: *p*-propyloxy *p'*-heptyl tolane.

En ce qui concerne les mesures des constantes diélectriques des divers mésomorphes orientés dans un champ magnétique (voir Section 2D) nos résultats sont rassemblés dans la Fig. 2.

Tous les *dialcoxy* tolanes examinés, qu'ils soient symétriques ou dissymétriques, présentent un  $\epsilon_a$  *négatif*. Dans le cas du *p.p'*-diheptyloxy tolane,  $\epsilon_a$  est très faiblement négatif et n'a pas pu être mesuré avec précision.

Lorsqu'il s'agit d'*alkyl-alcoxy* tolanes (substances appartenant au Tableau 3)  $\epsilon_a$  est *positif*.

Nous avons également mesuré les résistivités de ces divers composés: nous ne donnerons dans la Fig. 3 qu'un seul exemple de variations observées en fonction de la température. Bien que les résistivités parallèles et perpendiculaires varient rapidement, on remarque que le rapport  $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$  reste sensiblement constant dans le domaine mésomorphe éloigné du point de clarification. Une étude plus complète des propriétés électro-optiques de ces composés est actuellement en cours. Nous mentionnerons seulement ici que pour les tolanes "négatifs" on observe les mêmes régimes d'instabilité électro-hydrodynamiques que pour les autres substances nématiques à  $\epsilon_a$  négatif antérieurement étudiées: sous tension continue des instabilités de type Felici et en alternatif des domaines de Williams, des "chevrons" et le régime de diffusion

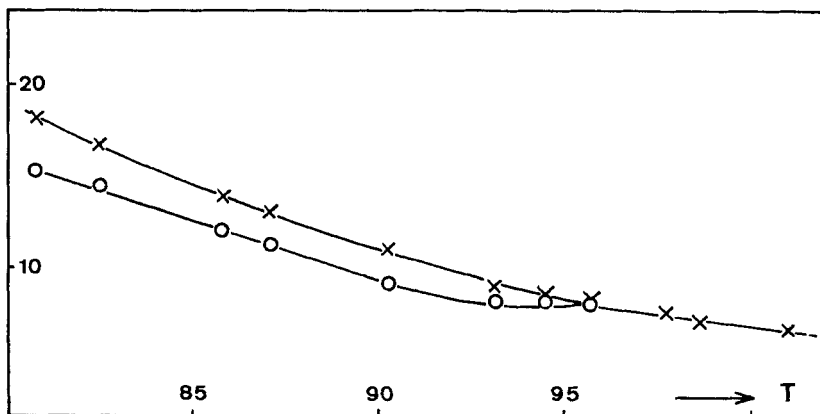


Figure 3. Variations de la résistivité "perpendiculaire" (croix) et "parallèle" (cercle) ( $\rho \times 10^{-9} \Omega \text{ cm}$ ) en fonction de la température, dans le cas du *p*-propyloxy *p'*-nonyloxy-tolane.

dynamique des chevrons. Pour les tolanes présentant une différence d'anisotropie diélectrique positive nos observations rejoignent celles que Gruler et Meier<sup>(22)</sup> ont pu faire sur des dérivés de mêmes caractéristiques dans les séries de l'azo- ou de l'azoxy-benzène.

#### 4. Mélanges de Tolanes Nématiques à la Température Ambiante

##### A. MÉTHODE DE RECHERCHE

Aucun des corps décrits n'est nématique à la température ambiante, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux mélanges dont la température d'eutexie est inférieure aux températures de fusion des corps purs<sup>(23)</sup> (Fig. 5). En faisant des hypothèses simplificatrices, les diagrammes de phase des mélanges de  $c$  constituants sous la pression atmosphérique peuvent être calculés à partir des données thermodynamiques relatives aux corps purs des Tableaux 1, 2 et 3.

Les hypothèses sont les suivantes: les corps purs possèdent des phases mésomorphes de même nature. Les solutions liquides et nématiques sont parfaites. Les corps considérés ne sont pas miscibles à l'état solide. Pour une même substance les différences de chaleurs spécifiques à pression constante de ses diverses phases sont négligées.

##### a) Détermination de l'eutectique

A la température  $T$  la fraction molaire  $x_k$  du composant  $k$  dans la solution parfaite en équilibre avec des cristaux du corps  $k$  est telle que

$$\log x_k = \frac{\Delta H_k}{R} \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T} \right)$$

où  $\Delta H_k$  est la variation d'enthalpie molaire lors du passage à la température d'équilibre  $T_k$  du constituant  $k$  pur de l'état solide à l'état mésomorphe et  $R$  la constante des gaz parfaits.<sup>(24)</sup> Ce constituant peut présenter du polymorphisme cristallin, soient

$$T_k^1, \Delta H_k^1; T_k^2, \Delta H_k^2; \dots T_k^p, \Delta H_k^p; \dots T_k^n, \Delta H_k^n,$$

les caractéristiques des transitions cristal-cristal. A la température

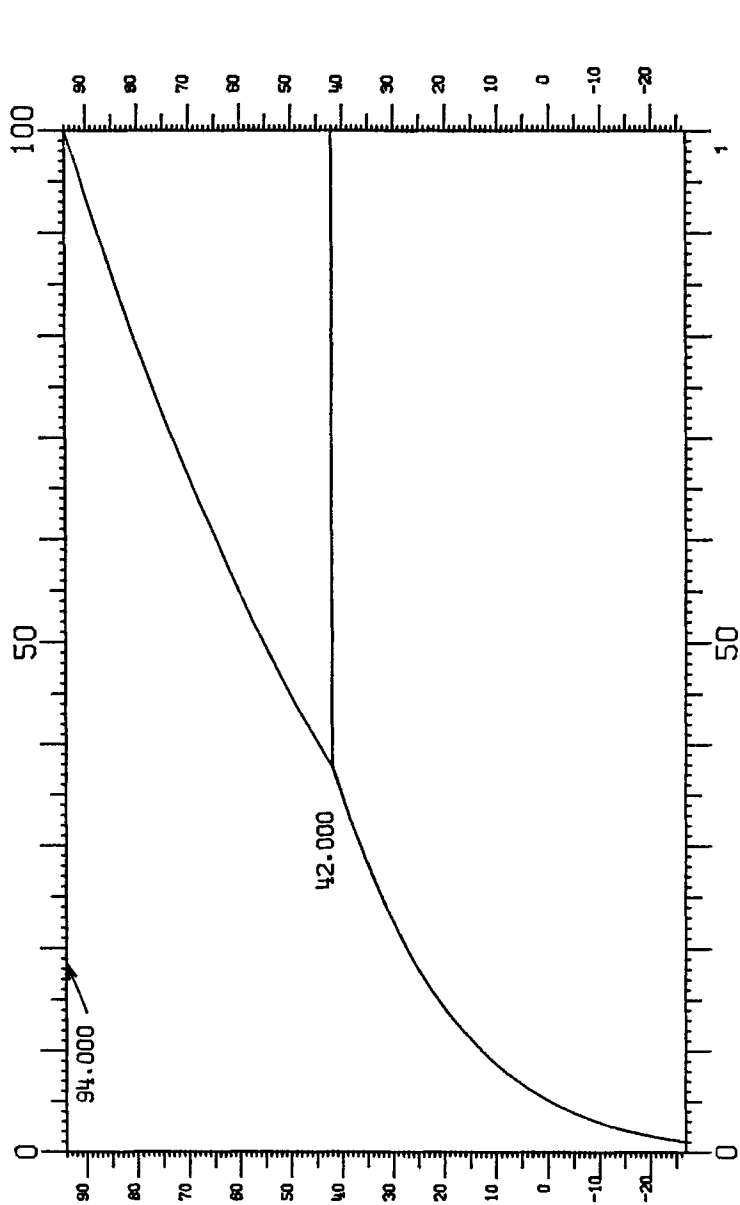


Figure 4. Courbe de solubilité du *p,n*-pentyloxy *p',n*-heptyloxy-tolane dans une solution nématique. En abscisse la fraction molaire en moles pour cent et en ordonnée, la température en °C.

$T$ , comprise entre  $T^{p-1}$  et  $T^p$ ,  $x_k$  est donnée par

$$\log x_k = \sum_{l=p}^n \frac{\Delta H_k^l}{R} \left( \frac{1}{T_k^l} - \frac{1}{T} \right)$$

Cette valeur  $x_k$  est la fraction molaire maximale du constituant  $k$  dans la solution, c'est une fonction croissante de la température et elle ne dépend pas des autres constituants du système. La courbe  $x_k(T)$  est donc valable pour tous les mélanges qui satisfont aux hypothèses. Elle peut être établie avec les seules caractéristiques du corps  $k$  pur (voir par ex. la Fig. 4).

Le point eutectique d'un système comportant un nombre égal à  $c$  constituants indépendants est tel que (25)

$$\sum_{k=1}^c x_k = 1.$$

La température d'eutexie est donc inférieure à la température de fusion du constituant qui fond le plus bas.

A des températures supérieures à la température d'eutexie

$$\sum_{i=1}^c x_i > 1.$$

Les courbes  $x_k(T)$  permettent donc de calculer la température et la composition de l'eutectique d'un mélange comportant un nombre quelconque de constituants. Pour que l'eutectique soit situé à une température  $T$  donnée le nombre de constituants nécessaires dans le système est d'autant plus petit que les fractions molaires  $x_k(T)$  sont plus grandes, c'est-à-dire que les quantités  $T_k$  et  $\Delta H_k$  sont plus petites. Il est ainsi possible qu'un mélange soit nématique entre sa température d'eutexie et une température maximale d'existence de la phase nématique.

#### b) *Température maximale d'existence de la phase nématique*

A la température  $T$  les fractions molaires  $x_k^1$  et  $x_k^2$  du constituant  $k$  dans les solutions parfaites 1 et 2 (nématique et liquide dans le

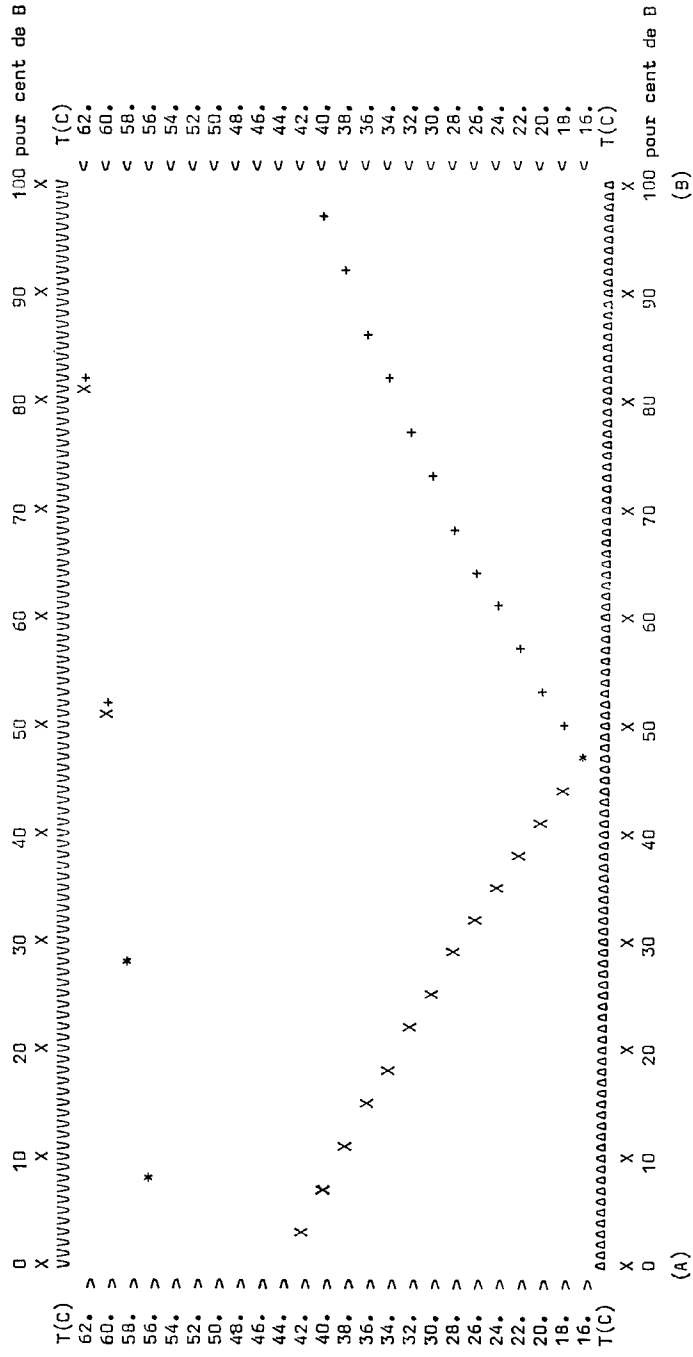


Figure 5. Diagramme de phase calculé pour les mélanges binaires de *p*-méthoxy *p'*-*n*-pentyl toluene (corps A) et de *p*-*n*-propyloxy *p'*-*n*-heptyl toluene (corps B). En abscisse, la fraction molaire du corps B (en moles pour cent) et en ordonnée les températures (en °C).

cas de la Fig. 5) en équilibre sont telles que (26)

$$\log \frac{x_k^1}{x_k^2} = \frac{\Delta H_k^*}{R} \left( \frac{1}{T_k^*} - \frac{1}{T} \right) = -A_k$$

où  $\Delta H_k^*$  est la variation d'enthalpie molaire lors du passage, à la température d'équilibre  $T_k^*$ , du constituant  $k$  de l'état 1 à l'état 2. De plus, si le système comporte  $c$  constituants indépendants

$$\sum_{k=1}^c x_k^1 = 1 \quad \text{et} \quad \sum_{k=1}^c x_k^2 = 1.$$

Ces relations permettent de déterminer les compositions des solutions en équilibre en fonction de la température. Dans le cas d'un système à deux constituants

$$x_1^1 = \frac{1 - e^{A_2}}{e^{A_1} - e^{A_2}} x_2^1 = 1 - x_1^2$$

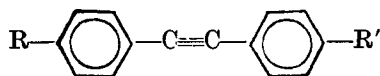
$$x_1^2 = \frac{1 - e^{-A_2}}{e^{-A_1} - e^{-A_2}} \quad \text{et} \quad x_2^2 = 1 - x_1^2.$$

Les températures d'équilibre sont comprises entre  $T_1^*$  et  $T_2^*$ . Les solutions 1 et 2 peuvent être deux solutions smectiques de types différents, ou bien une solution smectique et une solution nématique, ou encore une solution nématique et une solution liquide.

## B. TOLANES LES PLUS FAVORABLES

Un mélange nématique à une température  $T$  donnée peut comporter un nombre de constituants d'autant plus petit que les fractions molaires maximales  $x_k(T)$  de ses constituants sont plus grandes (Sec. 4Aa).

Les fractions molaires maximales de divers tolanes dans les solutions nématiques à 20 °C ( $x_{20}$ ) ont été calculées (Tableau 5). Plusieurs corps possèdent des valeurs de  $x_{20}$  supérieures à 0.5; des solutions binaires suffisent donc pour obtenir des mélanges nématiques à la température ambiante.

TABLEAU 5 Fraction Molaire Maximale ( $x_{20}$ ) dans une Solution Nématique à 20° C de quelques Tolanes de Formule

No.	<i>R</i>	<i>R'</i>	$x_{20}$
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0,59
2	CH <sub>3</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	0,59
3	CH <sub>3</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub>	0,59
4	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	0,56
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	0,55
6	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	0,54
7	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0,52
8	CH <sub>3</sub> O	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	0,45
9	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O	0,43
10	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	0,37
11	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O	0,19

## C. RÉSULTATS

Pour vérifier ces prévisions des préparations de contact ont été observées. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 6. Le fuseau formé par les courbes d'équilibre entre les solutions nématique et liquide est très étroit (Fig. 5), c'est pourquoi une seule température de passage de l'état nématique à l'état liquide est indiquée dans le tableau. Les désaccords entre les températures de fusion de l'eutectique calculées et mesurées peuvent tenir à des transitions cristal-cristal situées au voisinage de la température ambiante et non décelées. Les courbes d'équilibre entre solution nématique et liquide présentent parfois un extremum (par exemple un minimum pour les mélanges 3-6) qui révèle les écarts à l'idéalité de ces solutions. Pour contrôler ces résultats un mélange homogène correspondant à la composition calculée pour l'eutectique a été préparé (52 moles pour cent de corps No. 3 et 48 moles pour cent de corps No. 5): il est effectivement nématique entre 120.5 et 64 °C. Dans les domaines d'existence des solutions nématiques les tensions de vapeur des corps du Tableau 5 sont négligeables, leurs mélanges seront donc stables pendant une longue durée.

TABLEAU 6 Température d'existence de la phase nématique de mélanges binaires, de tolanes, dont la composition est celle de l'eutectique. Les numéros des corps sont ceux du Tableau 5

No.	No.	Température d'eutexie		Température de passage à l'état isotrope	
		calculée (° C)	observée (° C)	calculée (° C)	observée (° C)
2	6	16	15	59	59,5
3	4	16	16	65	57
3	5	16	12,5	66	64
4	5	16	10	70	70
5	6	17	21	68	68

### Remerciement

Une partie de ce travail a bénéficié d'une subvention du Centre National de la Recherche Scientifique, accordée dans le cadre de l'Action Thématique Programmée "Physique des fluides moléculaires".

### Partie Expérimentale†

#### A. PRÉPARATION DES *p.p'* DIALCOXY TOLANES SYMÉTRIQUES

##### 1ère Méthode

Di(*p*.alcoxyphényl)-2.2 dichloro-1.1 éthanes

On opère selon le procédé général suivant préconisé par Wiechell.<sup>(13)</sup>

A un mélange à 0° de 0, 02 mole d'alcoxy benzène et de 0, 01 mole de dichloroacétal diéthylique en solution dans 4 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, on ajoute (agitation magnétique) goutte à goutte 3 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. Après 2 heures à la température ordinaire on reprend par l'eau, extrait à l'éther. Après les lavages habituels, on sèche et évapore; on récupère quantitativement un produit brun qui est utilisé tel quel pour l'étape suivante (voir plus bas).

Le réarrangement de F.B.W. s'effectue suivant un mode opératoire général que nous décrivons sur l'exemple suivant :

† Les micro analyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. L'identité des substances qui n'ont pas été analysées a, dans tous les cas, été vérifiée par RMN. Leur pureté a été confirmée par l'examen des pics de fusion au microcalorimètre DSC 1 Perkin Elmer.

**Diméthoxy 4.4' tolane**

2 g de (*p*.méthoxy phényl)-2.2 dichloro-1.1 éthane ( $F = 112^\circ$ ) et 2.8 g de *tert* butylate de potassium sec sont chauffés (bain métallique) à  $190\text{--}200^\circ$  pendant 2 heures. Le mélange réactionnel est repris par l'eau, extrait à l'éther, lavé, séché. Par évaporation on récolte 1,53 g de produit brut qu'on recristallise dans  $50\text{ cm}^3$  d'alcool absolu. On obtient 1,45 g de tolane pur  $F = 145^\circ$  (Rt. 95%).

*2ème Méthode**P.alcoxy bromobenzènes*

Lorsque l'halogénure (RBr ou RI) est commercial, on le condense avec le sel de sodium du *p*.bromophénol en solution alcoolique. Dans les autres cas, on utilise le tosylate de l'alcool correspondant dans le D.M.F. Les *p*.alcoxybromobenzènes avec  $R = \text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_3\text{H}_7$ , et  $\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$  ont déjà été décrits par Carter et Hey,<sup>(27)</sup> et par Jones.<sup>(28)</sup>

Nous avons également préparé les

*p*.butoxybromobenzène :  $E_{20} = 118^\circ$ , Rt. 57% (à partir du chlorure  
*p*.pentyloxybromobenzène :  $E_{20} = 126^\circ$ , Rt. 90%                      de butyle)  
*p*.decyloxybromobenzène :  $E_{15} = 208\text{--}209^\circ$ , Rt. 82%

A titre d'exemple, nous donnons la préparation du *p*.pentyloxybromobenzène :

A une solution de phénate préparée à partir de  $200\text{ cm}^3$  de EtOH absolu, 4,6 g (0,2 M) de Na et 34,6 g (0,25 M) de *p*.bromophénol on ajoute 38 g (0,25 mol) de  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$  et porte à reflux pendant une nuit.

Après évaporation de EtOH, on ajoute  $100\text{ cm}^3$  d'eau et extrait à l'éther. La phase étherée est lavée à  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl dilué, NaCl, et séchée sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

Après évaporation de l'éther, le produit brut est distillé. On récolte 43,5 g de produit :  $E_{20} = 126^\circ$  (Rt. 90%)

**Di(*p*.alcoxyphényl)-1.1 éthylènes**

On utilise le mode opératoire adapté de ceux déjà décrits.

Comme exemple nous donnerons la préparation du di(*p*.décyloxy-phényl) éthylène :

Le magnésien du *p*.décyloxy-bromobenzène est préparé à partir de 0,96 g de magnésium et 12,5 g de dérivé bromé, dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther et 35 cm<sup>3</sup> de THF.

Après 1 h. à reflux on ajoute 1,75 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle dans 2 cm<sup>3</sup> d'éther. Après 1 h. de repos, on hydrolyse en agitant pendant 1 h. avec l'acide chlorhydrique 2N. Par concentration de la phase étherée, après les lavages habituels, il cristallise (en 2 jets) 8,1 g de produit pur (lavé sur filtre à l'éther):  $F = 106^\circ$ .

Les di(*p*.alcoxyphényl) éthylènes préparés sont rassemblés dans le Tableau 7.

TABLEAU 7 di(*p*.alcoxy-phényl) - 1.1 éthylènes

$$R-C_6H_4-\overset{\overset{\text{CH}_2}{\parallel}}{C}-C_6H_4-R'$$

<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>F</i>
OCH <sub>3</sub>	OC <sub>17</sub> H <sub>23</sub>	106°
OCH <sub>3</sub>	OC <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	105°
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	108°
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	108°
OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	104°
OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	103°
OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	105°
OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	118°
OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	108°
OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	116°
OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	101°
OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	108,5°
OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	106°

La transformation en tolanes des diaryléthylènes précédents s'effectue suivant le mode opératoire général décrit plus loin dans le cas du *p*.propyloxy *p'*.heptyltolane.

#### B. PRÉPARATION DES *p.p'*.DIALCOXYTOLANES DISSYMMÉTRIQUES

*P*.alcoxy acétophénones CH<sub>3</sub>CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OR'

Lorsque le bromure *R'*Br est commercial, la préparation s'effectue par condensation de celui-ci avec le sel de sodium de la *p*.hydroxy-acétophénone commerciale en solution alcoolique.

Dans les autres cas, on utilise le tosylate de l'alcool  $R'OH$  (lui-même obtenu par les méthodes habituelles) dans le D.M.F.

La plupart des alcoxy-cétones que nous avons utilisées ont déjà été décrites; seules les cétones avec  $R' = C_{10}H_{21}$  ( $F = 33,5^\circ$ ) et  $C_{11}H_{23}$  ( $F = 44^\circ$ ) n'étaient pas encore connues.

A titre d'exemple, nous donnons la préparation de la *p*.décyloxy-acétophénone

On mélange 3,2 g (0,02 mole) de phénate de *p*.hydroxy acétophénone, 6,24 g (0,02 mole) de tosylate de *n*.décyle et 30 cm<sup>3</sup> de D.M.F. Le mélange est chauffé à 110° au bain d'huile pendant 16 h. On ajoute ensuite de l'eau et extrait à l'éther. La phase éthérée est lavée à NaOH (2N), H<sub>2</sub>O, HCl dilué, NaCl. Après séchage sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> l'éther est évaporé et on récupère 5,6 g de produit brut. (quantité théorique.) La cétone est distillée sous vide:  $E_1 = 174^\circ$  ( $F = 33,5^\circ$ ), 4,4 g (Rt. = 79%).

Di(*p*.alcoxyphényl éthylènes) dissymétriques

A titre d'exemple nous donnons la préparation du *p*.éthoxy *p*.octyloxydiphényl éthylène

Au magnésien préparé à partir de 0,15 g (0,006 mole) de magnésium, 1,26 g (0,006 mole) de *p*.éthoxybromobenzène et 5 cm<sup>3</sup> d'éther, on ajoute 0,75 g (0,003 mole) de *p*.octyl oxyacétophénone dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther. Après 4 h. à reflux on hydrolyse par l'acide chlorhydrique *N*, extrait à l'éther, lave et sèche. Après évaporation, on récupère 1,5 g de produit brut qu'on recristallise dans l'éthanol  $F = 108^\circ$ .

## C. PRÉPARATION DES *p*.ALKYL-*p*'.ALCOXY-TOLANES

### 1. Préparation des *p*.alkyl *p*'.alcoxy éthylènes

La première méthode consiste à condenser un bromure de *p*.alkylbenzène magnésium sur la *p*.alcoxy-acétophénone appropriée.

Cette méthode étant la moins rentable, nous n'indiquerons que quelques améliorations apportées à la synthèse des *p*.alkyl bromobenzènes intermédiaires.

A titre d'exemple, nous décrirons la synthèse du *p*.bromophényl-heptane effectuée selon Ref. 16 et celle du *p*.bromophényl-pentane selon Ref. 17 modifiée.

a) *p.bromophényl heptane**P.bromophénylhexyl carbinol*

A 28 g de magnésium recouvert avec 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, on ajoute 80 g de *p.dibromobenzène*.

Après avoir amorcé la réaction avec une trace d'iode, on verse en 2 h., 156 g de dibromure en solution dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther et 250 cm<sup>3</sup> de benzène puis porte à reflux 2 heures. On ajoute 114 g (1 mole) d'heptanal, fraîchement distillé dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre en 2 h. puis porte à reflux 2 heures.

On hydrolyse par une solution normale de HCl (très exothermique). La phase étherée est lavée à H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O et séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation de l'éther on recueille 284,5 g d'alcool brut.

*P.bromophényl heptène*

Ces 284,5 g d'alcool brut sont traités par fractions de 20 à 25 g. Dans un appareil à distiller à courte colonne Vigreux, on introduit 25 g d'alcool brut, 3 g de KHSO<sub>4</sub> et 100 mg de 2,6-diterbutyl-*p*.crésol.

L'alcool est déshydraté par chauffage à la flamme et le produit de déshydratation est distillé simultanément (au début de la déshydratation, on maintient un vide d'une quinzaine de millimètres à la trompe à eau pour chasser le maximum d'eau).  $E_{1,5} = 130^\circ$ : Rdt 16,5 g.

*P.bromophénylheptane*

188,5 g de styrène précédent sont hydrogénés sur platine Adams dans l'alcool (2 grammes de PtO<sub>2</sub> pour 1 mole de carbure dans 1,5 litre d'éthanol). L'hydrogénation dure environ une demi-heure; après filtration et évaporation de l'alcool, on obtient 161,5 g de *p.bromophénylheptane* brut. Après distillation, on recueille 96,3 g de produit  $E_2 = 160^\circ$ . La tête de distillation (34,5 g) est constituée (d'après la CPV) pour 75% environ de produit attendu, à côté d'un hydrocarbure, vraisemblablement du *p.diheptylbenzène*, plus élué.

Le tableau indique les constantes et les rendements obtenus (comptés à partir du dibromobenzène) pour les *p*.alkylbromobenzènes qui n'avaient pas encore été décrits. La pureté de ces

produits peut être vérifiée par CPV (colonne de SE 30,5% à température de 100 à 200°).

TABLEAU 8 *p*.alkylbromobenzène

<i>R</i>	<i>Eb</i>	Rdt.
$C_6H_{13}$	145 (0,9 mm)	32%
$C_7H_{15}$	160 (2 mm)	38%
$C_8H_{17}$	140–150 (1 mm)	35,5%
$C_9H_{19}$	170–190 (1 mm)	40,5%

b) *p*.bromopentylbenzène

*p*.bromophénylbutylcétone

Préparée selon Ref. 17 à partir de 19,7 g de bromobenzène et de 12 g de chlorure de pentanoyle, on obtient 17,8 g de cétone cherchée  $E_{0,7} = 110\text{--}115$ .  $F = 37^\circ$ .

*p*.bromophénylpentane

15 g de cétone précédente, 25 cm<sup>3</sup> d'hydrate d'hydrazine à 98%, 125 cm<sup>3</sup> de diéthylène glycol et 7.5 g de potasse solide sont chauffés 1 h. à 110° (bain métallique) puis progressivement jusqu'à 220°. On recueille le distillat qui, après 3 h. de chauffage, est extrait à l'éther avec le contenu du ballon étendu d'eau. Après lavages on distille:  $E_{0,6} = 86\text{--}87^\circ$  (Rdt. 10,9 g).

*p*.alkylacétophénones

On opère selon Mowry et coll.<sup>(29)</sup> et Overberger et coll.<sup>(30)</sup> qui ont décrit la *p*.éthyl, butyl, hexyl, octyl et nonyl acétophénone. Comme exemple nous décrirons la préparation de la *p*.heptylacétophénone

A une suspension de 22 g (0,165 mole) de chlorure d'aluminium anhydre dans 100 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone, on ajoute goutte à goutte, en 15 mn, 17,6 g (11,8 cm<sup>3</sup> = 0,115 mole) de chlorure d'acétyle en agitant et en refroidissant dans un bain de glace, puis en 40 mn 21,2 g (25 cm<sup>3</sup> = 0,12 mole) d'heptylbenzène commercial (Schuchardt), en maintenant la température entre 0° et 5°.

L'addition terminée, le milieu réactionnel est encore agité pendant 3 h., puis versé dans une solution glacée d'acide chlorhydrique.

Après lavages et évaporation du solvant, le produit est distillé:  $E_2 = 142\text{--}144^\circ$ , 18,1 g (Rdt 69%).

TABLEAU 9 Constantes et analyses des *p*.alcoxy *p*'.alkyl diphenyl éthylènes

<i>R</i>	<i>R</i> '	<i>F</i> (ou <i>E</i> )	Analyses			
			Calc. C%	H%	Tr. C%	H%
CH <sub>3</sub>	OC <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	69°,5	85,66	9,59	85,79	9,51
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	59°	85,66	9,59	85,64	9,47
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	51°	85,66	9,59	85,80	9,54
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	$E_{0,8} \approx 200^\circ$				
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (iso)	$E_{0,8} \approx 200^\circ$				
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	44°				
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	47°	85,66	9,59	85,87	9,43
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55°,5	85,66	9,59	85,60	9,50
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	OCH <sub>3</sub>	47°	85,66	9,59	85,82	9,60
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	48°				
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	67°	85,67	8,33	85,38	8,30
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	OCH <sub>3</sub>	47°				
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	OCH <sub>3</sub>	40°				
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OCH <sub>3</sub>	38°				
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	47°				

La deuxième méthode consiste à condenser un bromure de *p*.alcoxyphenyl magnésium sur la *p*.alkyl acétophénone appropriée.

A titre d'exemple, nous décrirons la synthèse du (*p*.methoxy phenyl)-1 (*p*.pentylphenyl)-1éthylène.

A un magnésien préparé à partir de 0,375 g de magnésium et 2,82 g de bromanisole en solution dans 15 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte, 1,9 g de *p*.pentyl acétophénone (0,01 mole,  $E_1 = 123^\circ$ ) en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. L'addition dure une dizaine de mn. On porte 2 h. à reflux.

Le mélange réactionnel est versé dans une solution normale d'acide chlorhydrique additionné de glace et extrait à l'éther. La phase étherée est lavée une fois à l'eau et séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation de l'éther, on obtient 3,8 g d'alcool brut qui sont déshydratés par chauffage avec deux gouttes d'acide chlorhydrique 12N 15 minutes au bain-marie bouillant.

On distille finalement 2 g d'éthylénique:  $E_{0,6} = 180-185^\circ$ .  $F = 40^\circ$  (Rt = 71%).

## 2. Préparation des *p*.alkyl-*p*'.alcoxy tolanes

Nous décrirons, à titre d'exemple, la synthèse du (*p*.propoxyphenyl)-1 (*p*'.heptylphenyl)-1 dibromo-1,2 éthane utilisant soit

(a) le P.T.T., soit (b) le brome et celle du *p*.propoxy *p'*.heptyl tolane.

a) A 10 g (0,03 g mole) de (*p*.propoxyphenyl)-1 (*p'*.heptylphenyl)-1 éthylène dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de THF anhydre, on ajoute en dix mn, par petites portions, en agitant, 11,2 g (0,03 mole) de PTT. On agite 1 h après la fin de l'addition, reprend par un large excès d'eau et extrait à l'éther. La phase étherée est lavée à NaHCO<sub>3</sub> 5%, H<sub>2</sub>O et séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Après évaporation, on recueille 16,3 g de composé dibromé (l'excès en poids par rapport à la théorie (15 g) provient sans doute de la présence du produit d'ouverture du THF par HBr).

b) A une solution de 10 g du même composé éthylénique dans 500 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, on ajoute peu à peu, en agitant, 4,8 g (ou 1,64 cm<sup>3</sup>: 0,03 mole) de brome purifié.

La solution étherée est lavée à la soude, à l'eau, à l'acide chlorhydrique dilué, à l'eau, séchée sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> et évaporée.

Dans les deux cas le dérivé dibromé brut est utilisé tel quel pour l'étape suivante.

TABLEAU 10 Analyses des *p*.alcoxy *p'*.alkyl Tolanes

<i>R</i>	<i>R'</i>	C%	H%	C%	H%
CH <sub>3</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>19</sub>	86,18	9,04	86,13	9,01
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	86,18	9,04	86,32	9,20
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	86,18	9,04	86,28	8,95
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	OC <sub>5</sub> H <sub>11<i>n</i></sub>	86,18	9,04	86,12	9,18
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	OC <sub>5</sub> H <sub>11<i>i</i></sub>	86,18	9,04	86,18	9,11
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	86,18	9,04	86,20	9,01
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	86,18	9,04	85,98	9,04
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86,18	9,04	86,00	9,07
C <sub>8</sub> H <sub>19</sub>	OCH <sub>3</sub>	86,18	9,04	86,24	9,03
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	86,20	8,81	86,10	8,87
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	86,36	7,25	86,38	7,24
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86,32	7,63	86,45	7,86
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	OCH <sub>3</sub>	86,23	8,55	86,31	8,31
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	OCH <sub>3</sub>	86,28	7,97	86,02	7,72
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OCH <sub>3</sub>	86,25	8,27	86,53	8,29
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	89,77	10,23	89,81	10,07

*p*.propoxy *p'*.heptyltolane

Le dérivé bromé précédent (≈15–16 g) est transféré dans un ballon avec 16 g de *tert* butylate de potassium sec (environ 2 fois la

quantité théorique) et chauffé à 180–200° (bain métallique) pendant 2 h. Le *tert* butanol formé est éliminé au fur et à mesure.

Le mélange réactionnel (pâte rouge) est repris par de l'acide chlorhydrique dilué. La phase aqueuse est extraite à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, une solution de bicarbonate de sodium à 5%, à l'eau et séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation de l'éther, on recueille 8,5 g d'une pâte jaune qui, filtrée sur 100 g d'alumine (Alumine Merck, activité II–III) en utilisant le pentane comme éluant, donne 8,2 g de tolane. (Rdt 83%).

Une recristallisation dans l'alcool absolu donne un produit incolore dont la pureté peut être vérifiée par C.P.V. (colonne SE 30, 1% T: 245 °C).

## BIBLIOGRAPHIE

1. Liebig, H. et Wagner, K., *Chem. Zeitung* **95**, 733 (1971). *Chem. and Eng. News* **49**, 20 (1971).
2. (a) Kelker, H. et Scheurle, B., *Angew. Chem. Internat. Edit.* **8**, 884 (1969); (b) Flannery, J. B. et Haas W., *J. Phys. Chem.* **74**, 3611 (1970).
3. Kelker, H., Scheurle, B., Hatz, R. et Bartsch, W., *Angew. Chem. Internat. Edit.* **9**, 962 (1970). Van der Veen, J., de Jeu, W. H., Grobben, A. H. et Boven, J., *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, in press.
4. Steinsträsser, R. et Pohl, L., *Tetrahedron Letters* **22**, 1921 (1971).
5. Young, W. R., Haller, I. et Aviram, A., *I.B.M. J. Res. Develop.* **15**, 41 (1971).
6. Young, W. R., Haller, I. et Aviram, A., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **15**, 311 (1972).
7. Young, W. R., Aviram, A. et Cox, R. J., *Angew. Chem. Internat. Edit.* **10**, 410 (1971).
8. Castellano, J. A., McCaffrey, M. T. et Goldmacher, J. E., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **12**, 345 (1971).
9. Vorländer, D., *Ber.* **40**, 4527 (1907).
10. Malthête, J., Leclercq, M., Gabard, J., Billard, J. et Jacques, J., *C.R. Acad. Sc. Paris* **273c**, 265 (1971).
11. Jacobs, L., *The Synthesis of Acetylenes*, in "Organic Reactions", vol. 5, p. 1 (1949).
12. Köbrich, G., *Angew. Chem. Internat. Edit.* **4**, 63 (1965).
13. Wiechell, H., *Ann.* **279**, 337 (1894).
14. Marquet, A. et Jacques, J., *Bull. Soc. Chim.*, 90 (1962).
15. Tadros, W., Sakla, A. B. et Ishak, M. S., *J. Chem. Soc.*, 4210 (1958).
16. Copenhaver, J. W. C., Roy, M. F. et Marvel, C. S., *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 1311 (1935).
17. Mann, F. G. et Watson, J., *J. Chem. Soc.*, 505 (1947).
18. Harris, E. E. et Frankforter, G. B., *J. Amer. Chem. Soc.* **48**, 3149 (1926).
19. Schlenk, W. et Bergman, E., *Ann.* **463**, 82 (1928).

20. Newman, M. S. et Reid, D. E., *J. Org. Chem.* **23**, 666 (1958).
21. Breusch, F. L., *Ber.* **86**, 669 (1953).
22. Gruler, H. et Meier, G., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **16**, 299 (1972).
23. (a) Demus, D., *Z. f. Naturforsch* **22a**, 285 (1967). (b) Spiesecke, H. et Bellian-Jourdan, J., *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 450 (1967).
24. (a) Le Chatelier, H., *C.R. Acad. Sci. Paris* **100**, 50 (1885). (b) Schröder, I., *Z. Phys. Chem.* **11**, 449 (1893).
25. Johnston, J., *J. Phys. Chem.* **29**, 882 (1925).
26. Van Laar, J. J., *Z. f. Phys. Chem.* **63**, 216 (1908); **64**, 257 (1908).
27. Carter, P. R. et Hey, D. H., *J. Chem. Soc.*, 150 (1948).
28. Bradfield, A. E. et Jones, B., *J. Chem. Soc.*, 2903 (1931). (b) Jones, B., *J. Chem. Soc.*, 1831 (1935).
29. Mowry, D. T., Renoll, M. et Huber, W. F., *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 1105 (1946).
30. Overberger, C. G., Frazier, C., Mandelman, J. et Smith, M. F., *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 3326 (1953).