



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

### Synthèses de Nouveaux Composés Mésomorphes de la Série des p-Alkoxyphénylazo-p'-Phénylesters

D. Lecoin<sup>a</sup>, A. Hochapfel<sup>a</sup> & R. Viovy<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de physico-chimie des pigments végétaux et substances modèles Ecole Normale supérieure, 92211, Saint, Cloud, France

Version of record first published: 29 Aug 2007.

To cite this article: D. Lecoin, A. Hochapfel & R. Viovy (1975): Synthèses de Nouveaux Composés Mésomorphes de la Série des p-Alkoxyphénylazo-p'-Phénylesters, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 31:3-4, 233-241

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407508082875>

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.

## Synthèses de Nouveaux Composés Mésomorphes de la Série des *p*-Alkoxyphénylazo-*p'*-Phénylesters

D. LECOIN, A. HOCHAPFEL et R. VIOVY

*Laboratoire de physico-chimie des pigments végétaux et substances modèles  
Ecole Normale Supérieure 92211 Saint-Cloud-France.*

(Received March 10, 1975; in final form May 30, 1975)

The compounds methoxy, ethoxy, butoxy of three series of *p*-alkoxyphenylazo-*p'*-phenyl esters have been prepared: these are the acrylates,  $\beta$  chloropropionates and  $\beta$  bromopropionates. The transition temperatures were determined by microscopy.

### I INTRODUCTION

L'intérêt de synthèses nouvelles de cristaux liquides reste entier puisqu'il permet—outre les applications possibles de ceux-ci—de cerner l'ensemble des facteurs nécessaires à l'apparition d'une mésophase.

La recherche de mésophases rigides obtenues à partir de la polymérisation d'une phase nématique nous a conduits à préparer des cristaux liquides à fonction polymérisable.<sup>1–3</sup>

Nous avons synthétisé les trois dérivés méthoxy, éthoxy, butoxy de la série des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phénylacrylates. Nous avons aussi préparé les trois dérivés méthoxy, éthoxy et butoxy de la série des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phényl  $\beta$  chloropropionates et de la série des *p*-alkoxy-phénylazo-*p'*-phényl  $\beta$  bromopropionates. Il n'existe que très peu d'exemples dans la littérature de cristaux liquides porteurs d'une chaîne halogénée terminale.<sup>4,5</sup> Vorlander<sup>4</sup> a préparé les deux premiers termes de la série des *p*-alkoxy-phénylazophénylchloroacétates qu'il a trouvés nématiques entre 131°–140° pour le dérivé méthoxy et entre 139°–159° pour le dérivé éthoxy.

Nous avons envisagé la synthèse des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phénylacrylates par deux voies différentes. La méthode de préparation des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phényl  $\beta$  chloropropionates a été modifiée pour

l'obtention des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phényl  $\beta$  bromopropionates, ce qui nous a permis d'isoler beaucoup plus facilement ces composés que les dérivés chlorés.

Les propriétés des cristaux liquides étant intimement liées à leur degré de pureté, nous nous sommes attachés à obtenir les neuf composés préparés avec une grande pureté. Les problèmes liés à la séparation des produits cherchés ainsi qu'à leur purification sont assez délicats. L'analyse de ces dérivés a été faite par chromatographie en phase vapeur et par microanalyse. Les températures de transitions ont été déterminées par microscopie.

## II TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES

### 1 Microscopie

La détermination des points de transition des composés synthétisés, et de la structure des mésophases obtenues a été faite à l'aide d'un microscope à platine chauffante et réfrigérante Reichert. Notons que pour les *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phénylacrylates nous n'observons pas de polymérisation en phase nématique ou en phase isotrope lors de la détermination des points de transition.

### 2 Technique de chromatographie

Cette technique a permis soit de tester la pureté des produits préparés et de leurs intermédiaires de synthèse soit d'isoler les dérivés cherchés.

*Chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.)* Les chromatogrammes ont été réalisés à l'aide d'un appareil Girdel, à ionisation de flamme; la phase stationnaire est du type ov 17 (50 % de méthylsiloxane, 50 % de phénylsiloxane), et le gaz vecteur est l'azote (1,7 Bar). Les conditions expérimentales utilisées pour les trois familles de composés synthétisés sont les suivantes:

- température du four: 230°
- température de l'injecteur: 220°
- solvant: acétone.

Nous ne notons pas de polymérisation significative des dérivés acryliques dans les conditions décrites ci-dessus.

*Chromatographie sur plaque* L'examen par chromatographie sur plaque des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phényl  $\beta$  chloropropionates ainsi que des  $\beta$  bromopropionates a été fait dans les conditions standard de Stahl.<sup>6</sup> On

utilise des plaques carrées de 20 cm de côtés, la couche de  $\text{SiF}_{2.54}$  déposée à une épaisseur de  $250\mu$ .

On dépose  $50\mu\text{l}$  d'une solution de 1,5 mg de substance à analyser dans un  $\text{cm}^3$  de chloroforme. On élue par le benzène.

*Chromatographie sur colonne* Cette technique permet de séparer les produits obtenus dans la synthèse des dérivés acryliques à partir du chlorure d'acroyle. Deux expériences sont nécessaires, une sur colonne d'alumine neutre, l'autre sur silicagel.

L'éluant dans les deux cas est un mélange de benzène-chloroforme à 50 %-50 %.

### III SYNTHÈSES ET PURIFICATION DES PRODUITS PRÉPARÉS

#### 1 p-alkoxyphénylazo-p'-phénols

On réalise la diazotation des p-alkoxyanilines correspondantes soigneusement distillées. On fait réagir une solution fraîchement préparée de nitrite de sodium dans l'acide chlorhydrique sur la p-alkoxyaniline à une température inférieure à  $10^\circ$ . Tout au long de la diazotation (30 mn) on maintient une agitation vigoureuse en vérifiant que le milieu réactionnel demeure acide. Les sels de diazonium obtenus sont solubles dans l'eau, on les utilise tels quels.

La copulation des sels de diazonium avec le phénol se fait en milieu basique. On refroidit une solution à  $10^\circ$  de 0,1 mole de phénol, 0,1 mole de soude,  $15\text{ cm}^3$  d'eau à laquelle on ajoute lentement le sel de diazonium en agitant vigrouseusement pendant 30 mn. On vérifie en cours de réaction que le milieu reste basique et que la température demeure inférieure à  $15^\circ$ .

Il y a formation d'un précipité coloré. On neutralise la solution en faisant barboter du gaz carbonique. On filtre, on lave à l'eau afin d'éliminer les traces de phénate de sodium. On recristallise trois fois dans un mélange eau-méthanol. Pour les trois p-alkoxyphénylazophénols préparés nous obtenons les rendements et les points de fusion suivants:

R	Rendement	point de fusion
$\text{CH}_3$	83%	$141^\circ$
$\text{C}_2\text{H}_5$	70%	$126^\circ$
$\text{C}_4\text{H}_9$	85%	$109^\circ$

La pureté de ces produits intermédiaires a été testée par C.P.G. dans les conditions décrites.

## 2 *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phénylacrylates

*Synthèses* Nous avons testé deux méthodes d'estérification de la fonction phénol des *p*-alkoxyphénylazophénols, soit par le chlorure d'acroyle, soit par l'anhydride acrylique. Nous ne décrivons pas en détail ici la première méthode, nous avons suivi le mode opératoire utilisé plus loin pour la synthèse des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phényl  $\beta$  chloropropionates. Nous évoquerons toutefois les difficultés rencontrées dans l'identification et la séparation des produits de réaction. Ce problème nous a paru intéressant car le produit brut de réaction était mésomorphe. Nous préférons de beaucoup la seconde méthode que nous donnons ci-dessous.

—Estérification des *p*-alkoxyphénylazophénols par l'anhydride acrylique.

L'Anhydride acrylique commercial a été distillé sous vide en atmosphère d'azote ( $Eb_{10mm} = 70^\circ$ ) et utilisé fraîchement distillé. On prépare la phénate correspondant au *p*-alkoxyphénylazophénol en broyant 0,01 mole de ce composé avec 10 cm<sup>3</sup> de soude à 10 %. On ajoute 8 g de glace pilée. On agite vigoureusement puis on verse rapidement 0,02 mole d'anhydride acrylique sur la solution de phénate refroidie en atmosphère d'azote. On agite mécaniquement pendant une heure, on obtient un précipité jaune que l'on filtre, et qu'on lave à l'eau. On le recristallise quatre fois dans le méthanol. Les trois composés sont obtenus avec des rendements différents: R = CH<sub>3</sub> — (89 %); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> — (40 %); R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> — (10 %). Ils sont mésomorphes.

### *Commentaire de la synthèse*

*Méthode d'estérification par le chlorure d'acroyle* Le produit de réaction étant mésomorphe, nous avons cherché à identifier les quatre dérivés qui le constituaient et que nous avons mis en évidence par chromatographie sur plaque. L'un de ces dérivés s'identifie d'ailleurs au *p*-alkoxyphénylazophénol de départ. Par chromatographie sur colonne d'alumine dans les conditions précédemment décrites nous avons élué un composé mésomorphe que nous avons identifié par microanalyse et R.M.N. au dérivé acrylique attendu. Par chromatographie sur colonne de silice, nous avons élué une autre fraction qui se révèle aussi mésomorphe. Nous l'identifions par les mêmes méthodes à un dérivé *p*-alkoxyphényl-*p'*-phényl  $\beta$  chloropropionate. Ces deux fractions représentent chacune 30 % environ du produit brut. La 4ème fraction—non cristal liquide—reste inconnue.

Cette méthode de synthèse n'est pas satisfaisante car la séparation des produits est délicate et le rendement faible. Il faut donc lui préférer l'estérification des *p*-alkoxyphénylazophénols par l'anhydride acrylique.

*Méthode d'estérification par l'anhydride acrylique* Dans ce cas nous obtenons un produit brut de réaction contenant environ 30 % du *p*-alkoxyphénylazophénol de départ. La recristallisation est difficile. Le meilleur solvant de recristallisation est le méthanol. Nous avons dans ce cas limité le nombre de recristallisations à quatre car nous obtenons des polymérisations spontanées parasites qui conduisent à la formation d'un composé insoluble blanchâtre. Les composés acryliques synthétisés par les deux méthodes donnent des cycles de fusion rigoureusement identiques.

### 3 *p*-alkoxyphénylazophényl $\beta$ chloropropionates

*Synthèse* On estérifie les fonctions phénol des *p*-alkoxyphénylazophénols correspondants par le chlorure de  $\beta$  chloropropionyle.

Dans un ballon tricol on introduit 0,015 M de *p*-alkoxyphénylazophénol et 0,03 M de pyridine. On agite jusqu'à dissolution du dérivé phénolique puis on verse 15 cm<sup>3</sup> de benzène. On ajoute à cette solution 0,015 M de chlorure de  $\beta$  chloropropionyle. Il y a alors dégagement de chaleur et formation d'un précipité. Le mélange réactionnel est laissé à reflux pendant 3 h 30 mn. On filtre le précipité, on l'extrait par un mélange benzène-cyclohexane, on concentre la solution ainsi obtenue et on laisse précipiter à froid. On filtre. Par chromatographie on met en évidence deux produits de réaction que l'on sépare par recristallisation dans un mélange benzène-cyclohexane à la limite de la solubilité et cela à ébullition. Cette technique permet d'isoler les dérivés *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phényl  $\beta$  chloropropionates. On les obtient avec des rendements de 30 %. Ils sont mésomorphes.

*Commentaire de la synthèse* Dans cette méthode nous mettons en évidence deux constituants par solubilité différentielle que nous séparons par cette technique. Nous pensons que l'impureté très difficilement séparable, est un composé d'addition du cristal liquide halogéné sur la pyridine. Pour les trois composés préparés, nous obtenons des transitions identiques à celles déterminées pour les produits secondaires isolés dans la préparation des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phénylacrylates.

### 4 *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phényl $\beta$ bromopropionates

*Préparation du bromure de  $\beta$  bromopropionyle* On laisse à reflux à 60–65° pendant deux heures un mélange de 0,123 M d'acide  $\beta$  bromopropionique et 0,109 M de tribromure de phosphore. Après refroidissement on laisse

décanter une nuit. On recueille la partie supérieure que l'on distille sous vide:  $Eb_{10mm} = 74^\circ$ .

*Synthèse des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phényl  $\beta$  bromopropionates* On obtient ces dérivés par estérification des *p*-alkoxyphénylazophénols par le bromure de  $\beta$  bromopropionyle. Cette méthode a été décrite dans le paragraphe précédent à la différence que dans ce cas, on n'ajoute pas de pyridine lors de la réaction d'estérification. Il se forme un précipité rouge foncé que l'on filtre. On concentre la solution benzénique obtenue, on l'extrait par un mélange cyclohexane-benzène (75-25). On obtient un précipité huileux rouge foncé. On recristallise trois fois dans le méthanol, le rendement est pour les trois préparations de 35 % environ.

*Commentaire de la synthèse* Dans cette synthèse, nous avons évité l'addition du composé bromé sur la pyridine. Il se forme par contre un composé de haut point de fusion insoluble dans le milieu réactionnel. Nous l'avons identifié comme étant le bromhydrate du *p*-alkoxyphénylazophénol correspondant. Il se sépare facilement par filtration. Nous avons amélioré le rendement de cette réaction jusqu'à 60 % en utilisant un large excès de bromure de  $\beta$  bromopropionyle (2 moles de bromure de  $\beta$  bromopropionyle pour 1 mole de *p*-alkoxyphénylazophénol). Du filtrat obtenu, nous extrayons facilement le cristal liquide que nous recristallisons dans le méthanol.

#### IV CONTROLE DES PRODUITS SYNTHÉTISÉS

Par C.P.G. nous avons montré que ces composés étaient purs, nous avons toutefois détecté dans le *p*-éthoxyphénylazo-*p'*-phényl  $\beta$  bromopropionate l'existence de 0,3 % de *p*-éthoxyphénylazophénol que nous ne sommes pas parvenu à éliminer.

Les résultats de microanalyse ainsi que les températures de transition des mésophases observées sont donnés dans les tableaux I et II.

#### V CONCLUSION

Nous avons synthétisé 9 cristaux liquides appartenant à 3 séries nouvelles *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phénylesters. Nous avons montré que la synthèse des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phénylacrylates par estérification des *p*-alkoxyphénylazophénols correspondants par l'anhydride acrylique est la méthode la plus efficace. Nous avons aussi mis en évidence dans la synthèse des *p*-alkoxyphénylazo-*p'*-phényl  $\beta$  halogénopropionates le rôle néfaste de la pyridine.

TABLEAU I  
Résultats du contrôle de microanalyse des cristaux liquides synthétisés

$\text{R}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$							
R'	R	Microanalyse					
CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	% calculés	C	H	N	O	
		% trouvés	68,09 67,44	5,00 5,27	9,98 10,27	17,02 17,40	
CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	% calculés	68,92	5,42	9,47	16,23	
		% trouvés	68,97	5,50	9,36	16,01	
CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	% calculés	70,37	6,17	8,65	14,02	
		% trouvés	69,97	6,26	8,29	15,26	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	CH <sub>3</sub>	% calculés	C	H	N	O	Cl
		% trouvés	60,28 60,12	4,70 4,72	8,79 8,93	15,07 15,12	11,44 11,13
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	CH <sub>3</sub>	% calculés	61,35	5,11	8,42	14,44	10,67
		% trouvés	61,05	5,15	8,42	14,69	10,46
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	% calculés	63,32	5,82	7,77	13,24	9,85
		% trouvés	62,83	5,69	7,76	14,27	9,45
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	CH <sub>3</sub>	% calculés	52,91	4,13	7,71	13,23	22,02
		% trouvés	54,03	3,97	8,12	13,26	20,88
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	% calculés	54,13	4,51	7,43	12,74	21,20
		% trouvés	54,65	4,44	7,33	12,60	21,01
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	% calculés	56,31	5,19	6,91	11,85	19,74
		% trouvés	56,94	5,02	6,94	11,76	19,33

Enfin si nous comparons entre eux les cycles de fusion obtenus pour les trois séries préparées, nous constatons que :

—l'introduction d'un groupement électronégatif déstabilise assez fortement la mésophase par rapport à celles observées pour les dérivés acryliques.

—le brome a un effet déstabilisant plus fort que le chlore bien qu'il soit moins électronégatif. Cela laisse supposer que l'effet stérique dû au brome, en défavorisant les interactions moléculaires est plus important que l'effet de polarisabilité.

Ces remarques pourront être précisées lorsque nous aurons préparés un plus grand nombre de composés dans chaque série. Dans un travail en cours,



TABLEAU II

Températures de transition des composés synthétisés. Les valeurs entre parenthèses signifient qu'il y a monotropie.

Cristaux liquides synthétisés	Nature et températures de transition des mésophases		
	S	N	ISO
$\text{CH}_3\text{--O--}\langle\bigcirc\rangle\text{--N=N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--O--C(=O)--CH=CH}_2$	74°	97°	117°
$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--}\langle\bigcirc\rangle\text{--N=N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--O--C(=O)--CH=CH}_2$	84°	89°	137°
$\text{C}_4\text{H}_9\text{--O--}\langle\bigcirc\rangle\text{--N=N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--O--C(=O)--CH=CH}_2$	—	88°	123°
$\text{CH}_3\text{--O--}\langle\bigcirc\rangle\text{--N=N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--O--C(=O)--CH}_2\text{--CH}_2\text{Cl}$	89°	97°	98°
$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--}\langle\bigcirc\rangle\text{--N=N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--O--C(=O)--CH}_2\text{--CH}_2\text{Cl}$	88°	93°	126°
$\text{C}_4\text{H}_9\text{--O--}\langle\bigcirc\rangle\text{--N=N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--O--C(=O)--CH}_2\text{--CH}_2\text{Cl}$	(114°)	(118°)	118°
$\text{CH}_3\text{O--}\langle\bigcirc\rangle\text{--N=N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--O--C(=O)--CH}_2\text{--CH}_2\text{Br}$	88°	—	105°
$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--}\langle\bigcirc\rangle\text{--N=N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--O--C(=O)--CH}_2\text{--CH}_2\text{Br}$	91°	101°	114°
$\text{C}_4\text{H}_9\text{--O--}\langle\bigcirc\rangle\text{--N=N--}\langle\bigcirc\rangle\text{--O--C(=O)--CH}_2\text{--CH}_2\text{Br}$	(112°)	—	117°

nous synthétisons les dérivés azoxy correspondants aux trois séries de *p*-alkoxyphénylazo-*p*'-phénylestes.

### Bibliographie

1. Tables de Kast, W. Kast, Landolt-Bornstein, 6th edition, Springer, Berlin, 1960, vol II, part 2a.
2. C. Paleos et M. Labes, *Mol. cryst.*, **11**, 385 (1970).
3. L. Strzelecki et L. Liebert, *Bull. soc. chim. Fr.*, **2**, 597, 603, 605 (1973).
4. D. Worlander, *Z. phys. chem.*, **A126**, 449 (1927).
5. G. W. Gray, *Mol. cryst.*, **7**, p. 127 (1969).
6. Thin layer chromatography by Stahl, (Ed. Egonstahl, Springer, Berlin, p. 31 (1965).