

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

On: 21 February 2013, At: 10:43

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>

Sels de Pyrylium et de Thiopyrylium Mésomorphes

V. Gionis^a, R. Fugnitto^a, H. Strzelecka^a & P. Le Barny^b

^a CNRS, GR 12, 94320, Thiais, France

^b Thomson-CSF, Domaine de Corbeville, 91401, Orsay, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: V. Gionis, R. Fugnitto, H. Strzelecka & P. Le Barny (1983): Sels de Pyrylium et de Thiopyrylium Mésomorphes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 95:3-4, 351-358

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948308072474>

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.

Sels de Pyrylium et de Thiopyrylium Mésomorphes

V. GIONIS, R. FUGNITTO et H. STRZELECKA

CNRS, GR 12, 94320, Thiais, France

and

P. Le BARNY

Thomson-CSF, Domaine de Corbeville, 91401, Orsay, France

(Received November 5, 1982; in final form February 25, 1983)

Recently we described the redox and liquid-crystal properties of 2,2', 6,6'-tetraaryl-4,4'-bipyranlylidenes and their sulfur analogs, in which aryls are substituted with long alkyl or alkoxy chains.

Some of the synthesis intermediate perchlorate salts of 2,6- λ diaryl pyrylium and thiopyrylium also show a mesomorphic behavior. So the introduction of long alkyl or alkoxy chain substituents in para position of the phenyls leads to liquid-crystals for both pyrylium and thiopyrylium perchlorates, but the mesomorphic phase is larger for the thiopyrylium ones.

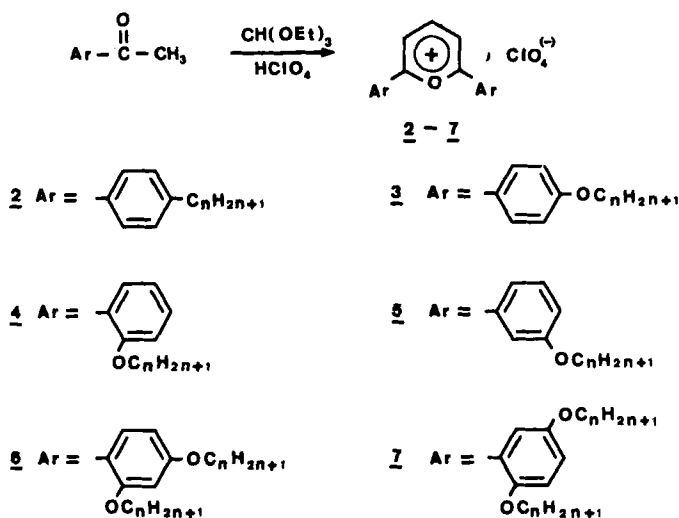
The systematic study of the position of the substituent in the phenyl cycle of pyrylium salts demonstrates that the meta-substituted compounds have a lower transition temperature (Cr-M) than the para. Finally the ortho ones do not exhibit a liquid-crystal behavior.

Between the dialcoxy-substituted pyrylium salts, only the ortho, meta ones show mesomorphic phase, and the effect of the introduction of the second alkoxy-chain is the decrease of the transition temperature (Cr-M). The latter leads to liquid crystals at room temperature. Des séries homologues de perchlorates de pyrylium et de thiopyrylium — précurseurs de bipyranlylidenes et de bithiopyranlylidenes discotiques — ont été préparées. L'impact de divers paramètres sur le mésomorphisme de ces sels a été étudié (la nature des substituants, la longueur de la chaîne, la position et le nombre des substituants dans le cycle, la nature de l'hétéroatome). Les composés obtenus présentent des mésophases thermiquement stables (Tableaux I–III). Les températures de transition Cr-M sont fonction de la nature et du nombre de substituants et sont peu influencées par la longueur de la chaîne.

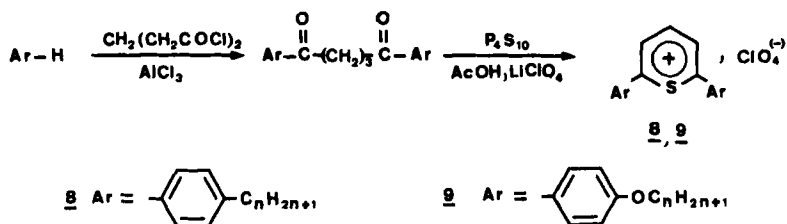
INTRODUCTION

Parmi les composés hétérocycliques mésomorphes décrits dans la littérature¹ quelques exemples concernent les sels d'ammonium tels que les

sels de pyridinium^{2,3} ou d'imidazolium.⁴ Récemment Saeva et col.⁵ ont mentionné les propriétés mésomorphes d'un perchlorate de pyrylium. Il nous a semblé intéressant d'examiner des séries homologues de perchlorates de diaryl-2,6 pyrylium et thiopyrylium dans lesquels les aryles portent des substituants à longue chaîne. Ces derniers nous servent de précurseurs de bipyranilidènes et bithiopyranilidènes *discotiques*.⁶ Ces composés discotiques, puissants π -donneurs,^{6b} forment avec le TCNQ (tetracyanoquinodiméthane) des complexes à transfert de charge dont certains sont *conducteurs* ($\sigma \approx 0.7 \Omega \text{ cm}^{-1}$) et possèdent la structure *mésomorphe*.^{6c}



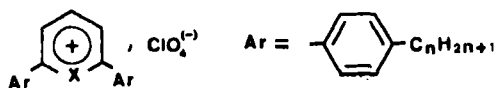
Scheme 1



Scheme 2

TABLEAU I

Perchlorates de pyrylium et de thiopyrylium avec des substituants phénylalkyles



N°	X	n	Rdt %	Transition des phases ^a					M ₂	I
				Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	M ₁			
2	0	5	90	X	116	X			151	X
					ϵ				(4,8)	
		8	54	X	128,5		X		161	X
					(2,0)				(3,8)	
		9	65	X	117		X		152	X
					(7,3)				(3,2)	
		12	72	X	119,5		X		147	X
					(3,8)				(2,5)	
8	S	9	50	X	64	X	90	X	124	X
									(7,6)	
		12	31	X	114		[X] ^b	108	X	146
					(6,3)			(2,0)	(0,5)	X

^aTempératures (°C) et enthalpies de transition en K cal/mole entre les parenthèses indiquées par X.

^bLes transitions notées [X] ne sont observées qu'en surfusion.

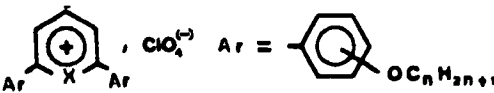
Dans la présente publication nous examinerons l'impact de divers paramètres sur le mésomorphisme des perchlorates de pyrylium et de thiopyrylium. Il s'agit de la longueur de la chaîne, de la nature des substituants qui sont soit des alkyles C_nH_{2n+1} (composés 2 et 8), soit des alcoxy OC_nH_{2n+1} (composés 3-7 et 9). Afin de voir si la position de ces substituants joue un rôle ou non, nous avons préparé les séries des homologues ortho, méta et para. Enfin, nous comparerons les perchlorates de pyrylium avec les thiopyrylium analogues. Nous avons mis en évidence la présence de phases mésomorphes par des observations microscopiques et par l'analyse thermodifférentielle. L'identification de ces mésophases sera publiée ultérieurement.⁷

SYNTHESE

Les perchlorates de pyrylium 2-7 ont été préparés en une seule étape par une méthode décrite pour le perchlorate de diphenyl-2,6-pyrylium,⁸ 1, (Schéma 1).

TABLEAU II

Perchlorates de pyrylium et de thiopyrylium avec les substituants phényl alcoxy



N°	X	Position	n	Rdt		Transition des phases ^a					I			
				%	Cr ₁	Cr ₂	M ₁		M ₂	M ₃				
3		p	7	76	X	107 (0,9)	X					176,5 (3,9)	X	
			8	72	X	79 (1,4)	X					163 (1,7)	X	
			9	60	X	82,5 (0,18)	X	115 (4,5)	X	129 (0,3)	X	137 (0,5)	162 (3,1)	X
			12	66	X			124 (6,5)	[X] ^b ε	113 ε	X		157 (1,6)	X
4	O	o	7	68	X							86 (8,0)	X	
			8	71	X							77,5 (8,02)	X	
			9	70	X							88,5 (7,85)	X	
			12	84	X							101 (10,1)	X	
5		m	7	52	X	89	[X] ^b	95 (4,1)	X				150,5 (6,1)	X
			8	54	X			97,5 (4,6)	X				148,5 (5,6)	X
			9	67	X			98,2 (4,66)	X				148 (5,36)	X
			10	65	X			105,5 (0,47)	[X] ^b	104 (6,46)	X	145,5 (4,55)	149 (0,7)	X
			12	77	X	76	X	96 (11,16)	X	127 (3,62)	X		147 (0,55)	X
9	S	p	9	70	X	68 (0,4)	X	76 (2,1)	X	91 (2,67)	X		161 (0,86)	X
			12	76	X			98 (9,3)	X				179	X

^aTempératures (°C) et enthalpies de transition en K cal/mole entre les parenthèses indiquées par X.

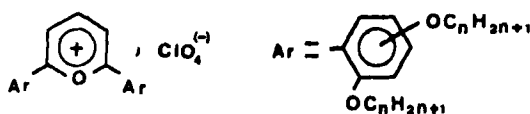
^bLes transitions notées [X] ne sont observées qu'en surfusion.

Les perchlorates de thiopyrylium 8 et 9 résultent de l'hétérocyclisation des δ-dicétones par le système: P₄S₁₀—LiClO₄—CH₃COOH (Schéma 2).

Le Tableau I est relatif aux composés portant les substituants alkyles en position para: dérivés oxygénés 2 et soufrés 8.

TABLEAU III

Perchlorates de pyrylium avec des substituants phényldialcoxy



N°	Position	n	Rdt %	Cr ₁	Transition des phases ^a		I
					Cr ₂	M ₁	
6 ^b	2', 4'	7	68	X		96 (7, 25)	X
		8	75	X		94 (11, 05)	X
		9	68	X	74 (2, 25)	86 (11, 0)	X
		10	82	X	39, 5 (0, 6)	80 (10, 4)	X
		12	82	X		36, 8 (14, 3)	X
		7	55			X 66, 5 (3, 8)	X
7 ^c	2', 5'	8	70			X 64 (6, 12)	X
		9	58			X 101 (6, 76)	X

^aTempératures (°C) et enthalpies de transition en K cal/mole entre les parenthèses indiquées par X.

^bLes produits ne recristallisent pas au cours du refroidissement jusqu'à 0°C.

^cLa température de transition Cr-M n'a pas pu être déterminée.

Le Tableau II groupe les composés portant des substituants alcoxy en différentes positions dans le cycle (3: *p*-alcoxy, 4: *o*-alcoxy, 5: *m*-alcoxy).

Le Tableau III présente deux séries isomères des composés dialcoylés: 2',4' disubstitués, 6, et 2', 5' disubstitués, 7.

DISCUSSION

L'introduction des substituants *alkyle* en position para des phényles conduit aux dérivés à mésophases thermiquement stables. Les étendues des mésophases sont de l'ordre de 30°. Les perchlorates de pyrylium 2 sont mésomorphes pour $n \geq 8$. En revanche, dans la série analogue soufrée, 8, on n'observe le mésomorphisme qu'à partir de $n = 12$. Dans ce composé, la phase 108–146°C a été identifiée par J. Billard⁹ comme S_A.

Dans les perchlorates portant les substituants *alcoxy* en position *para*, 3 et 9, on observe les phases mésomorphes à partir de $n \geq 9$ quelque soit l'hétéroatome.

Les dérivés *méta* substitués 5 sont mésomorphes pour $n \geq 7$.

L'introduction des substituants *alcoxy* en position *ortho* se traduit par un abaissement notable du point de fusion par rapport au perchlorate de diphenyl-2,6 pyrylium 1, $F = 220^\circ$ ⁸ (cf. Tableau II). Aucun des composés de série 4 n'est *mésomorphe*.

Les composés 6 dans lesquels les phényles portent deux substituants *alcoxy* en positions 2', 4' ont un comportement analogue aux sels 4. Aucun composé de cette série n'est *mésomorphe*. En revanche, les sels isomères 7, avec les substituants en positions 2', 5' sont *mésomorphes*. Dans cette série les températures des transitions cristal-mésophase n'ont pas pu être déterminées (voir Tableau III). Ces résultats laissent à penser que la conformation des chaînes latérales en position 2' doit être différente dans les composés 6 et 7.

En ce qui concerne les températures de transition cristal-mésophase on remarque qu'elles sont plus basses pour les sels de thiopyrylium que pour les pyrylium portant les mêmes substituants (cf. les composés 2 et 3 avec respectivement 8 et 9). D'autre part, ces transitions sont plus basses pour les composés *meta* substitués, 5, que pour leurs isomères *para*, 3.

Les étendues des mésophases sont plus larges pour les dérivés *alcoxy* substitués que pour les *alkyl* substitués. L'étendue la plus large ($\approx 80^\circ$) est observée pour les perchlorates de thiopyrylium, 9.

PARTIE EXPERIMENTALE

*p-Alkyl acétophénones ont été préparées selon*¹¹

Alcoxy et dialcoxy acetophenones ont été synthétisées par O-alcoxylation des hydroxy (ou dihydroxy) acétophénones selon la méthode de Gray.¹²

p-alcoxy acétophénones $C_nH_{2n+1}O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$ sont purifiées par recrystallisation dans le méthanol [$n = 7$, Rdt = 85%, $F = 40^\circ\text{C}$ (lit. $F = 41^\circ\text{C}$,¹³ $n = 8$, Rdt = 80%, $F = 30^\circ\text{C}$ (lit. $F = 30^\circ\text{C}$ ¹³), $n = 9$, Rdt = 85%, $F = 36^\circ\text{C}$ ¹⁴), $n = 12$, Rdt = 90%, $F = 49^\circ\text{C}$ (lit. $F = 49-50^\circ\text{C}$ ¹⁵)].

o-alcoxy acétophénones et m-alcoxy acétophénones ont été purifiées par distillation (Tableau IV).

Dialcoxy acétophénones sont purifiées par recrystallisation dans le méthanol (la solution est refroidie dans l'azote liquide — les composés sont liquides à la température ambiante).

Diaryl-1,5-Pentadiones-1,5 ont été obtenues par acylation des alkylbenzènes ou alkyl phényléthers avec le chlorure de glutaryle en présence de AlCl_3 , solvant CH_2Cl_2 ,¹¹ et purifiées par recristallisation dans le méthanol (Tableau V).

Perchlorates de diaryl-2,6 pyrylium 2 et 3

Dans un mélange d'acétophénone *p*-substituée (0.01 mole) et d'orthoformiate d'éthyle (0.05 mole) on introduit goutte à goutte l'acide perchlorique à 70% (0.01 mole) sous agitation pendant 10–15 min. La réaction est légèrement exothermique. Le mélange réactionnel est abandonné à la température ambiante pendant 24 h. Ensuite l'excès d'orthoformiate est éliminé sous pression réduite et le perchlorate formé est précipité par l'éther

TABLEAU IV
o-et *m*-alcoxy acétophénonnes

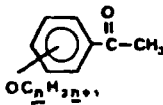
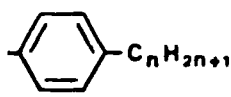
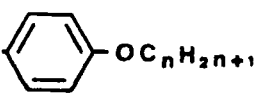
	<i>n</i>	Rdt %	Eb/3 mm (°C)
<i>o</i>	7	75	140
	8	72	156–158
	9	77	145
	12	80	173
<i>m</i>	7	70	145
	8	78	158–160
	9	72	165
	10	60	176
	12	75	187

TABLEAU V
Diaryl-1,5-pentadiones-1,5

Ar	<i>n</i>	Rdt %	P. F. (°C)
	5	≈100	80
		>95	
	8	≈100	82
	9	70	70
	12	≈100	75
	9	70	88
	12	71	90

(500 ml). Après 1 h à 0° le produit est essoré, lavé à l'éther, séché et recristallisé dans l'acide acétique.

Perchlorates de diaryl-2,6 pyrylium 4, 5; 6 et 7

Même rapport de réactifs que précédemment. L'introduction d'acide perchlorique s'effectue à 60°. Le mélange réactionnel est maintenu à 60° pendant 3 h. Les composés monoalcoxy 4 et 5 sont isolés et purifiés de la même manière que 2 et 3. Les composés 6 et 7, liquides à température ambiante sont purifiés par recristallisation dans l'éthanol (la solution est refroidie à l'azote liquide).

Perchlorates de diaryl-2,6 thiopyrylium 8 et 9

Le mélange de diaryl-1,5-pentadione-1,5 (0.01 mole) de pentasulfure de phosphore (0.015 mole), d'acide acétique (80 ml) et de perchlorate de lithium (0.05 mole) est porté à reflux pendant 2 h. Le précipité blanc est éliminé par filtration et lavé trois fois avec de l'acide acétique chaud. Le produit est précipité par addition de l'éther (500 ml) dans le filtrat. Le solide est filtré, séché et recristallisé dans l'acide acétique.

Références et Notes

1. V. V. Titov et A. I. Pavlutchenko, *Kh. Het. Soed.*, 3 (1980) (et les références citées).
2. G. A. Knight, B. D. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 682 (1938).
3. H. Fürst, H. J. Dietz, *J. Prakt. Chem.*, 4, 152 (1957).
4. H. Schubert, Giesemann, P. Steffen et I. Bleichert, *J. Prakt. Chem.*, 18, 192 (1962).
5. F. D. Saeva, G. A. Reynolds et L. Kaszczuk, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3524 (1982).
6. (a) R. Fugnitto, H. Strzelecka, A. Zahn, J. Billard et J. C. Dubois, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 270 (1980).
(b) V. Gionis, R. Fugnitto, G. Meyer, H. Strzelecka et J. C. Dubois, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 90, 153 (1982).
(c) V. Gionis, R. Fugnitto, H. Strzelecka et J. C. Dubois, Sixth Intern. Conference on the chemistry of the organic solid state, Oct. (1982), Freiburg, Germany. Proceedings, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1983), sous presse.
7. (a) A. M. Levelut et coll., diffraction des rayons X.
(b) H. Gasparoux, G. Sigaud et coll., étude de miscibilité.
8. G. N. Dorofenko et coll., *Zh. Org. Kh.*, 7, 1960 (1972).
9. Résultats non publiés.
10. R. Wizinger et H. Angliker, *Helv.*, 49, 2046 (1966).
11. C. S. Marvel et D. J. Casey, *J. Org. Chem.*, 24, 954 (1959).
12. G. W. Gray et B. J. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1467 (1954).
13. P. Najer, D. Chabrier et R. Giudicelli, *Bull. Soc. Chim. France*, 613 (1956).
14. H. Profft, *Arzneimittel-Forsch.*, 8, 268 (1958).
15. C. Runti, F. Collino, G. Pescani, *Farmacs., Ed. Sci.*, 23 (2), 114 (1968).