

N° d'ordre : 64

50.376  
1965  
6

50376  
1965  
6

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur de l'Université de Lille

(MENTION SCIENCES)

par

JEANNE-MARIE BOQUET



PREMIÈRE THÈSE :

**SYNTHÈSES DE TERPHÉNYLES ÉTHYLÉS**

DEUXIÈME THÈSE :

**PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ**

---

Soutenues le 29 mai 1965 devant la Commission d'Examen

MM. J. E. GERMAIN, Président

C. GLACET,

R. MAUREL,

Examineurs

FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

---

Doyens Honoraires : MM. LEFEVRE, PRUVOST

Professeurs Honoraires : MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON,  
CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS,  
DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN,  
KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme  
LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL,  
NORMANT, PARISELLE, PASCAL,  
PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,  
WIEMANN, ZAMANSKY.

---

Doyen : TILLIEU, Professeur de Physique.

Assesseurs : M. DURCHON, Professeur de Zoologie  
M. HEUBEL, Professeur de Chimie  
Minérale

Professeurs : MM. BACHUS, Astronomie Calcul Numérique  
BECART, Physique  
BERKER, Mécanique des Fluides  
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-  
Chimie Industrielles  
BONTE, Géologie appliquée  
BOUISSET, Physiologie animale  
BOURIQUET, Botanique  
CELET, Géologie  
CORSIN, Paléobotanique  
DECUYPER, Mathématiques  
DEDEKER, Professeur associé Mathé-  
matiques  
DEFRETIN, Biologie marine  
DEHORS, Physique industrielle  
DELATTRE, Géologie  
ELEAU, Géologie  
DESCOMBES, Calcul différentiel  
et intégral

MM. GABILLARD, Radioélectricité et  
Electronique

GERMAIN, Chimie Générale et  
Chimie Organique

GLACET, Chimie

GONTIER, Mécanique des Fluides

HEIM DE BALZAC, Zoologie

HOCQUETTE, Botanique Générale et  
Appliquée

LEBEGUE, Botanique

LEBRUN, Radioélectricité et  
Electronique

Mlle LENOBLE, Physique

MM. LIEBART, Radioélectricité

LINDER, Botanique

LUCQUIN, Chimie Minérale

MARION, Chimie

Mlle MARQUET, Mathématiques

MM. MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des  
Fluides

MAUREL, Chimie

MENESSIER, Géologie

MONTREUIL, Chimie Biologie

PARREAU, Mathématiques

PEREZ, Physique Expérimentale

PHAM MAU QUAN, Mécanique rationnel-  
le et expérimentale

POITOU, Algèbre supérieur Calcul  
Numérique

PROUVOST, Géologie

ROUELLE, Physique et Electricité  
Industrielle

SAVARD, Chimie Générale

SCHALLER, Zoologie

SCHILLTZ, Physique

Mme SCHWARTZ, Analyse Supérieure

TRIDOT, Chimie

VIVIER, Biologie animale

WATERLOT, Géologie et Minéralogie

WERTHEIMER, Physique

Maitres de Conférences : MM. ANDRE, Zoologie  
 BEAUFILS, Chimie Appliquée  
 BLANCHARD, Chimie Générale  
 BLOCH, Psychophysiologie  
 BOILLET, Physique  
 BUI TRONG LIEU, Mathématiques  
 COMBET, Mathématiques  
 CONSTANT, Physique  
 DANZE, Géologie  
 DELHAYE, Chimie  
 FOUATA, Mathématiques  
 FOURET, Physique  
 GAVORET, Physique  
 HERZ, Mathématiques  
 HUARD DE LA MARRE, Calcul  
 Numérique  
 LACOMBE, Mathématiques  
 Mme LEBEGUE, Physique  
 MAES, Physique  
 MM. MONTARIOL, Chimie  
 MORIAMEZ, Physique  
 MOUVIER, Chimie  
 NGUYEN PHONG CHAU, Physique  
 POUZET, Mathématiques  
 RIZZY, Mathématiques  
 VAZARD, Botanique

---

Conseiller d'Administration Universitaire : M. JARRY  
Attaché Principal . . . . . : M. FACON  
Attachés d'administration . . . . . : M. COLLIGNON  
 M. LEROY

Nous dédions ce travail

à Monsieur J. E. GERMAIN,  
professeur à la Faculté des Sciences de Lille

à Monsieur R. MAUREL,  
professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Nous nous devons d'exprimer notre sincère gratitude à Monsieur le Professeur J. E. GERMAIN qui nous a permis de travailler dans ses laboratoires et a bien voulu nous diriger.

Pour les conseils précieux qu'il nous a sans cesse prodigués, nous devons une reconnaissance toute particulière à Monsieur le Professeur R. MAUREL.

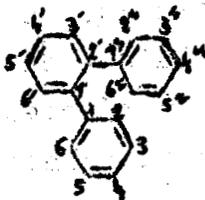
À Monsieur le Professeur C. GLACET qui a accepté de juger notre travail, nous nous permettons d'adresser nos vifs remerciements.

Nous tenons à remercier Monsieur D. GAGNAIRE, Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble et Monsieur A. THUILLIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen qui ont accepté de faire effectuer nos spectres de Résonance Magnétique Nucléaire.

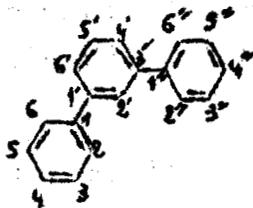
Nous remercions aussi le Centre National de la Recherche Scientifique qui, alors que nous remplissons les fonctions d'aide technique depuis 1961, nous a autorisée à présenter ce travail.

Les terphenyles sont les hydrocarbures formés d'une chaîne de trois noyaux benzéniques ; ils comptent trois isomères, puisque le noyau central peut être substitué en ortho, méta ou para par les deux noyaux extrêmes. Le numérotage conventionnel des Chemical Abstracts est le suivant :

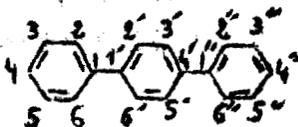
orthoterphenyle :



metaterphenyle :



paraterphenyle :



Tous trois solides, ils ont cependant des points de fusion sensiblement différents, ortho : 55°, méta : 89°, para : 212-3°.

Ce sont des sous-produits de la préparation industrielle du biphényle par pyrolyse du benzène.



La chimie connue des terphényles se limite à quelques réactions de substitution qui conduisent à des dérivés mono et polysubstitués présentant un grand nombre d'isomères de position.

Ces réactions ont un intérêt pratique lié à celui des terphényles eux-mêmes. En effet la grande stabilité thermique et neutronique des terphényles permet de les utiliser comme fluides de transfert de chaleur et comme modérateurs dans les réacteurs nucléaires. Cependant leur point de fusion relativement élevé rend leur emploi difficile vers les basses températures. C'est pourquoi l'on a étudié leur alkylation qui abaisse le point de fusion sans leur ôter leur propriété essentielle : la stabilité.

Le seul exemple d'alkylation des terphényles était la cyclohexylation brevetée par Smith (1) : l'addition de cyclohexène catalysée par le chlorure d'aluminium, le bromure d'aluminium, etc..., conduit à des mélanges qui fondent vers 110° et sont utilisés comme plastifiants.

L'alkylation a été ensuite abordée dans la thèse de Mlle P. Koukos (2) : la méthylation du paraterphényle

par le bromure de méthyle en présence de chlorure d'aluminium n'a pas donné de résultats, mais l'éthylation a été réalisée avec succès par l'action du bromure d'éthyle avec le même catalyseur.

Depuis, un brevet de Uginé décrit l'éthylation par l'éthylène sous pression en présence de chlorure d'éthyle et de chlorure d'aluminium (3).

Les produits de ces réactions, mélange complexe d'éthylterphényles, se présentent sous forme de liquides visqueux et pourraient être utilisés comme fluides de transfert de chaleur dans les installations industrielles et d'énergie atomique (4). Enfin, plus récemment la préparation d'isopropylterphényles a été réalisée par l'action du chlorure d'isopropyle, catalysée par le chlorure d'aluminium, sur les isomères des terphényles (5).

Nous nous sommes proposés d'étudier les mélanges d'éthylation et, en particulier, de rechercher des méthodes physiques d'analyse capables de nous donner le degré de substitution et, peut-être, la position des groupements éthyle.

Pour choisir, essayer et mettre au point de telles méthodes, nous avons d'abord entrepris la synthèse d'une série de monoéthyl et de diéthyl terphényles purs. En effet, si un certain nombre de méthyl-terphényles sont connus (tableau I), très peu d'éthylterphényles sont décrits dans la littérature. A notre connaissance, seuls le tétraéthyl-3',-4',-5',-6' orthoterphényle (F = 130 - 131) (6) et le hexaéthyl-2,-2",-4,-4"- 6,-6"

paraterphenyle (F = 119 - 120) (7) ont été identifiés.

Après une revue des méthodes de synthèse connues les plus importantes (1er chapitre), nous exposerons les synthèses que nous avons effectuées (2eme chapitre) et qui nous ont permis d'obtenir, à l'état pur, les six isomères du monoéthylmétaterphényle et les six diéthylmétaterphényle substitués sur les deux noyaux extrêmes. Ces composés sont décrits ici pour la première fois.

Dans le 3e chapitre, nous donnerons les constantes physiques de ces hydrocarbures et montrerons que seule la Résonance Magnétique Nucléaire nous a permis de résoudre parfaitement l'un des problèmes de l'analyse des mélanges d'alkylation : le dosage du nombre moyen de groupements éthyle par molécule de terphényle.

TABLEAU I

METHYL-TERPHÉNYLES

Composés	F	Réf.
Méthyl-3' orthoterphényle	huile (note a)	( 8)
diméthyl-3'-6' "	113°	( 9)
triméthyl-3'-4'-6' "	111 - 112°	(10)
méthyl-5' métaterphényle	130 - 132°	(11)
diméthyl-4'-5' "	-	(12)
" -4'-6' "	65,5 - 67°	(13)
triméthyl-2'-4'-5' "	74 - 75°	(10)
" -2'-4'-6' "	-	(14)
" -3 -3"-5' "	65°	(15)
" -4 -4"-5' "	117°	(16)
méthyl-2 paraterphényle	88 - 89°	(17)
" -3 "	125 - 126°	(17)
" -4 "	207 - 208°	(17)
" -2' "	91-2 ou 96-7°	(18)
diméthyl-2 -2" "	-	(19)
" -2'-5' "	182 - 184°	(20)
" -3 -3" "	-	(19)
" -3 -4 "	127°	(21)
" -4 -4" "	255 - 257°	(22)
triméthyl-2'-3 -3" "	50°	(23)
" -2'-3'-5' "	132 - 133,5°	(10)
tétrahéthyl-2-2"-5-5" "	112 - 113°	(24)
octaméthyl-2-2"-3-3"-5 -5"-6-6" "	246°	( 7)

(a) Eb<sub>2</sub> = 150°

## 1er CHAPITRE

---

### LES METHODES GENERALES DE SYNTHÈSE DES TERPHENYLES SUBSTITUES

---

Les méthodes de synthèse des terphényles substitués ont été passées en revue par C. R. AMES (46) en 1958. A notre connaissance, il n'a pas été publié depuis lors de méthodes générales de synthèse essentiellement différentes de celles-ci.

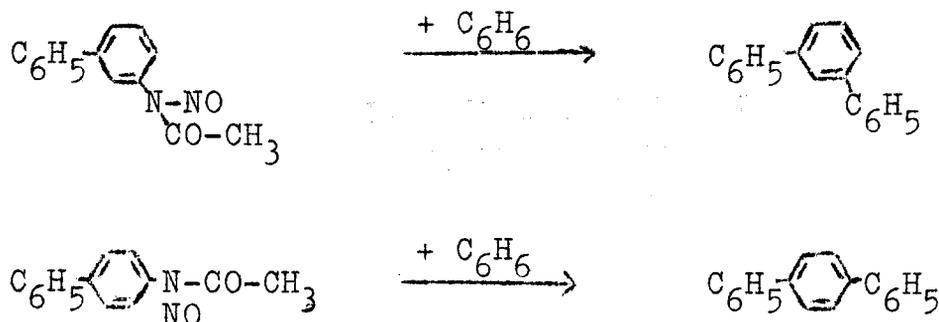
#### I CREATION DE LIAISON C-C ENTRE DEUX NOYAUX AROMATIQUES

##### A) Action d'un radical phényle sur un noyau aromatique :

Le greffage d'un noyau aromatique substitué ou non à un dérivé du biphényle peut être

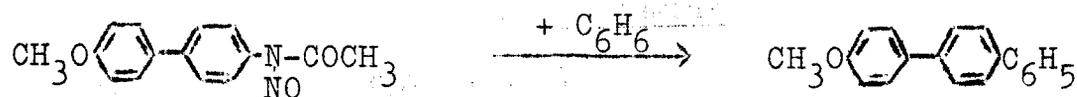
obtenu par une réaction de radicaux libres. La méthode a été étudiée par FRANCE, HEILBRON et HEY (25) qui prennent un N nitroso-acétanilide comme source de radicaux libres.

La décomposition du N nitroso acétyl amino-3 biphényle ou du N nitroso acétyl amino-4 biphényle dans le benzène conduit au métaterphényle (Rdt : 63 %) (26) ou au paraterphényle (Rdt : 50 %) (25)



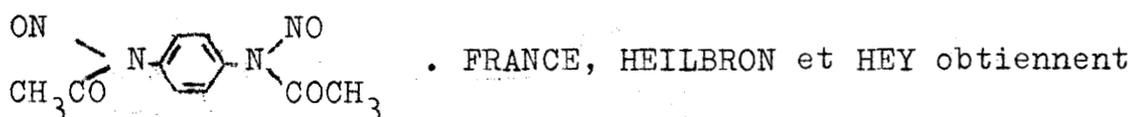
Le troisième noyau se fixe à la même position que le groupement amine de départ. Des dérivés des trois terphényles ont été obtenus par cette voie.

Des terphényles substitués peuvent être obtenus à partir du biphényle correspondant, ainsi le méthoxy-4' N nitrosoacétyl-amino-4 biphényle décomposé dans le benzène conduit au méthoxy-4 paraterphényle (24).

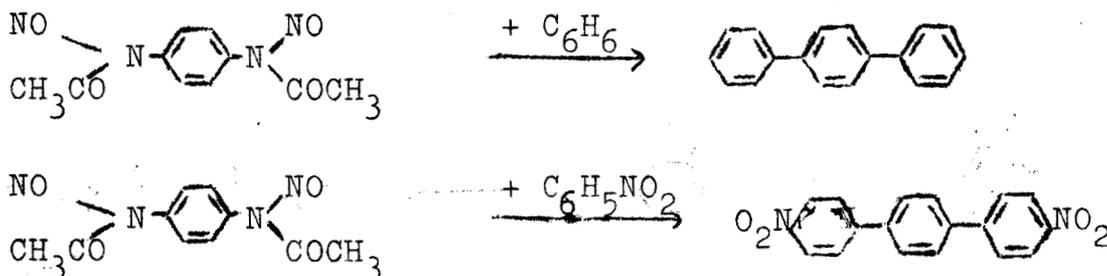


Si le solvant est un benzène substitué, la réaction conduit le plus souvent à des mélanges, ainsi le N nitroso acétyl amino-4 biphényle réagit avec le toluène pour former les méthyl-2, -3 et -4 paraterphényles (17).

La source de radicaux libres peut être également un dérivé d'une phénylène diamine :

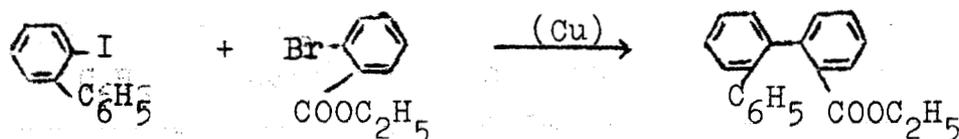


le paraterphényle (Rdt= 59 %) et le dinitro-4-4" paraterphényle (Rdt= 8 %) par action de ce composé sur le benzène et sur le nitrobenzène respectivement (25).

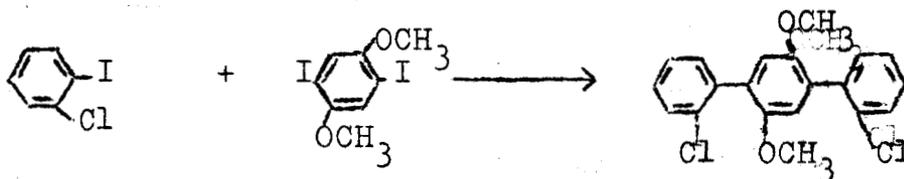


### B) Réaction d'ULLMANN :

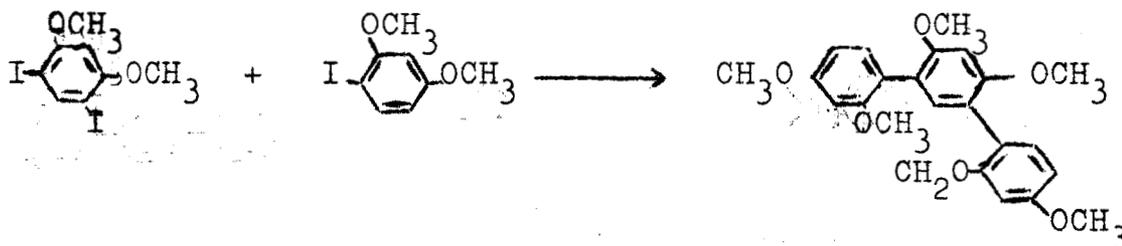
D'après WATERS (27), la synthèse de biaryles à partir de deux dérivés halogénés aromatiques en présence de cuivre (réaction d'ULLMANN) se fait par l'intermédiaire de radicaux libres. Elle permet la synthèse de terphényles substitués, par exemple le carboxyéthyl-2 orthoterphényle est préparé à partir de l'iodo-2 biphényle et de l'orthobromobenzoate d'éthyle (28)



L'ortho-chloroiodobenzène et le diiodo-1-4 diméthoxy-2-5 benzène conduisent au paraterphényle substitué correspondant (Rdt = 8 %) (29) :



De même, l'hexaméthoxy-2-4-4'-6'-2''-4'' métaterphényle est obtenu à partir du diiodo-1-5 diméthoxy-2-4 benzène et du diméthoxy-2-4 iodobenzène (30) :



## II METHODES FONDEES SUR LA DESHYDROGENATION D'UN NOYAU

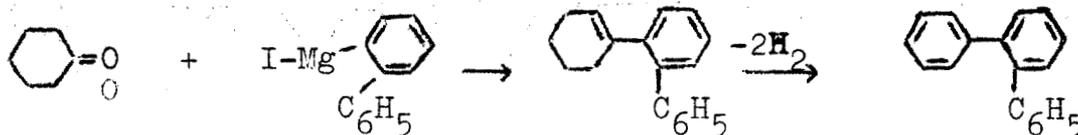
Les composés intermédiaires sont des diaryl-cyclohexanes, -cyclohexènes, ou -cyclohexadiènes qui peuvent être obtenus par diverses voies.

A) Synthèses magnésiennes :

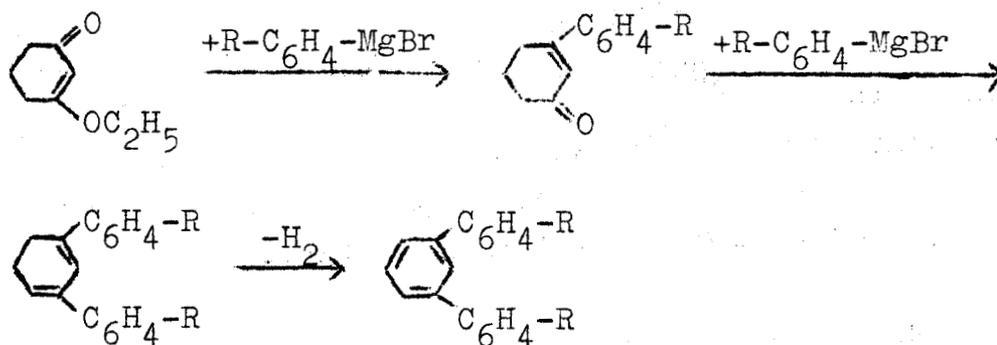
Le bromure de phényl magnésium réagit sur la phényl-3 cyclohexanone pour former le diphenyl-1-3 cyclohexène qui est déshydrogéné par le soufre (26)



L'action de la cyclohexanone sur le magnésien de l'iodo-2 biphenyle, suivie d'une déshydrogénation conduit à l'orthoterphényle (31) :



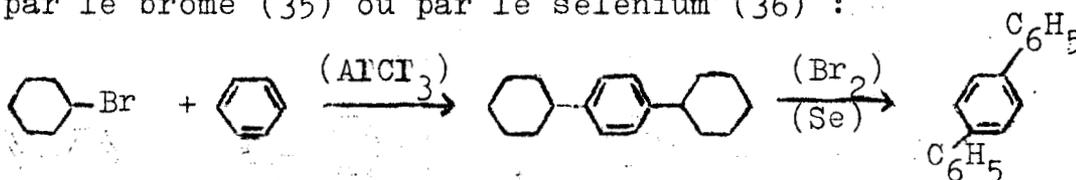
Des métaterphényles substitués ont été préparés par deux réactions magnésiennes successives sur l'éther énolique du dihydrorésorcinol :



Cette méthode a été utilisée par MUELLER ((32) pour préparer le diméthoxy-4-4" métaterphényle et par WOODS pour la synthèse du métaterphényle (33) et du dichloro-3-3" métaterphényle (34).

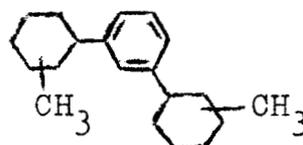
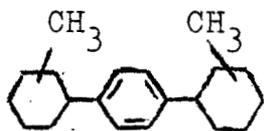
B) Réaction de FRIEDEL et CRAFTS :

Le paradicyclohexylbenzène est obtenu par action du bromocyclohexane sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, puis déshydrogéné par le brome (35) ou par le sélénium (36) :



Les dérivés de l'orthoterphényle ne sont pas obtenus par la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, par exemple les dichloro-1-2 et dibromo-1-2 cyclohexanes réagissent sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium pour donner les diphenyl-1-3 et diphenyl-1-4 cyclohexanes (37).

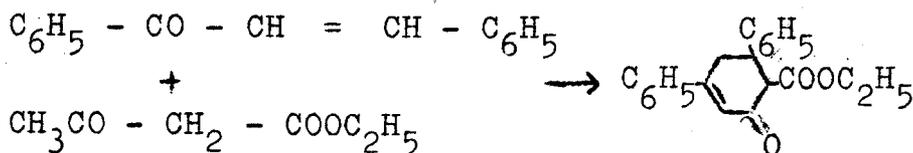
De même, la cycloalkylation du benzène par le méthyl-2 cyclohexène en présence de fluorure d'hydrogène donne uniquement, comme produits de cisubstitution, les para di(méthyl-cyclohexyl)benzènes et méta di (méthyl-cyclohexyl)benzènes(38).



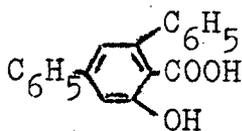


D) Réaction de MICHAEL :

A partir d'une cétone  $\alpha\beta$  éthylnique et d'une cétone à hydrogènes mobiles en  $\alpha$  ou d'un ester  $\beta$  cétonique ou encore du malonate d'éthyle, cette réaction peut conduire à des cyclohexanones substituées. Des dérivés du métaterphényle ont été préparés ainsi, par addition de la chalcone et de l'acétylacétate d'éthyle (44).

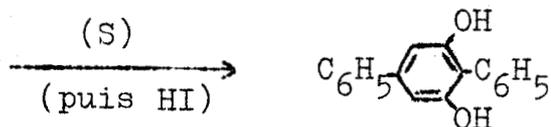
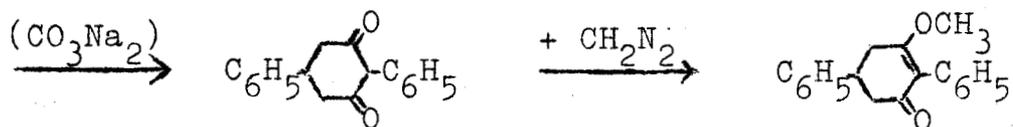
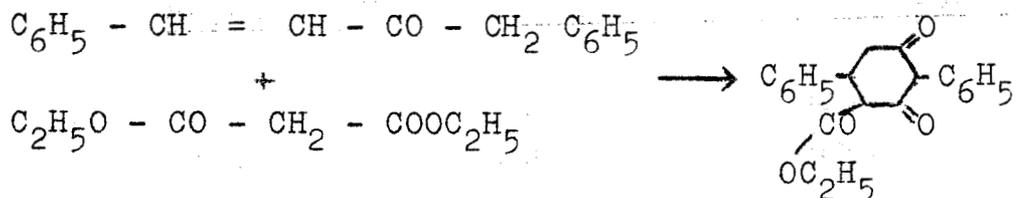


$(\text{Br}_2)$   
 $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$   
hydrolyse



acide  
diphénylsalicylique

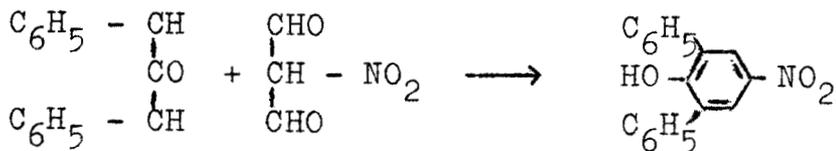
Cette méthode a été utilisée plus récemment pour préparer des paraterphényles substitués (45). Le composé intermédiaire est la diphényl-2-5 cyclohexanedione obtenue par addition du malonate d'éthyle et de la diphényl-1-4 butène-1 one-3 :



### III AUTRES METHODES DE SYNTHESE D'UN ENCHAINEMENT A TROIS NOYAUX

AMES cite un certain nombre de méthodes moins générales ou dont les terphényles sont des sous-produits.

L'hydroxy-2' nitro-5' métaterphényle est obtenu à partir de la diphenylacétone et du nitromalonaldéhyde (Rdt = 95 %) (47) :



Nous avons également relevé la formation d'orthoterphényles substitués par cyclisation d'acétylènes mono ou disubstitués en présence de métaux carbonylés (48).

#### IV REACTIONS DE SUBSTITUTION DES TERPHENYLES

Ces réactions conduisent le plus souvent à des mélanges de produits mono- et polysubstitués et d'isomères de position ; dans certains cas, les produits ont été identifiés.

La nitration du paraterphényle a été étudié par ALLEN et par FRANCE : la substitution se fait d'abord en position 4 (49) ; avec un gros excès d'acide nitrique, FRANCE obtient le dinitro-4-4" et le trinitro-2'-4-4" paraterphényle (25).

Par bromuration directe du métaterphényle dans le sulfure de carbone SMIDT et KRIMMEL obtiennent le bromo-4' métaterphényle (50) qui, après action du magnésium ou du lithium les conduit à des dérivés alkylés correspondants.

Nous rappellerons enfin l'alkylation directe des terphényles selon FRIEDEL et CRAFTS (2,3,4) qui produit des mélanges auxquels nous nous sommes intéressés dans ce travail.

## 2eme CHAPITRE

---

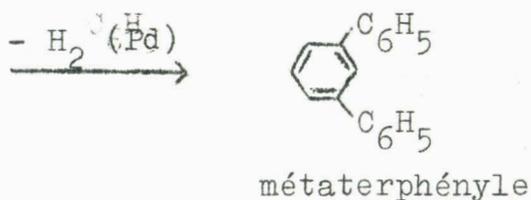
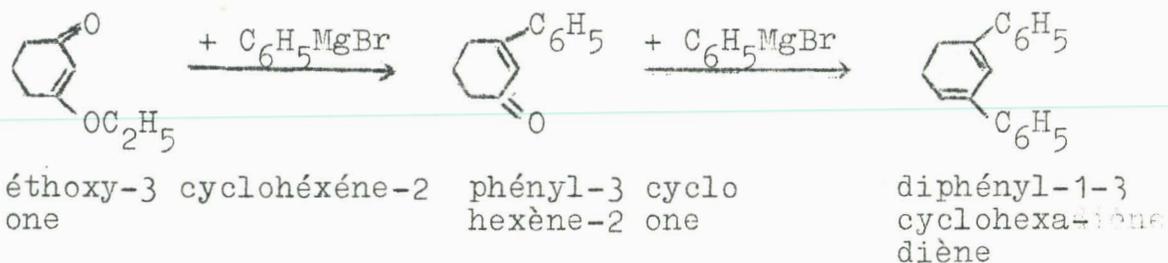
### SYNTHESES DE MONO- ET DE DIETHYLTERPHENYLES

---

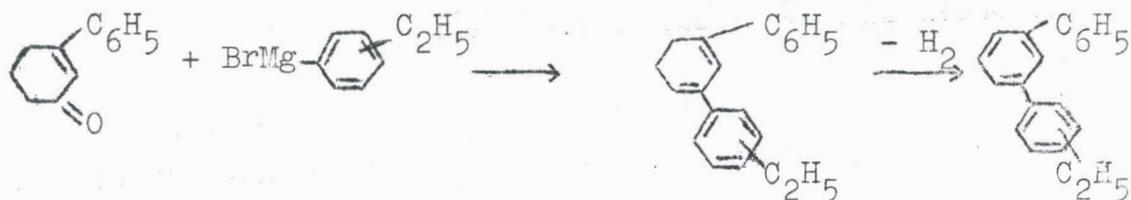
#### I CHOIX DES METHODES DE SYNTHESE

Nous avons choisi parmi les méthodes de synthèse déjà citées celles qui étaient susceptibles de nous fournir, sans trop de variantes, le plus grand nombre d'isomères purs des éthylterphényles.

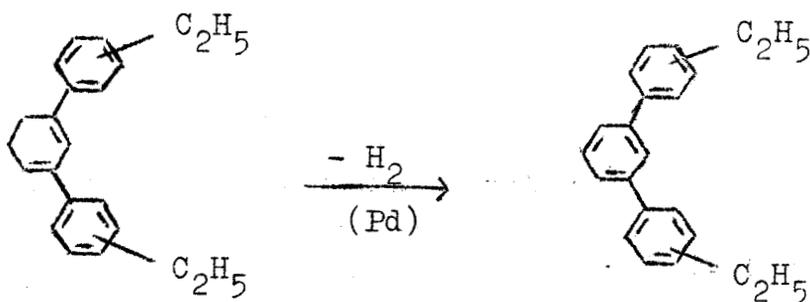
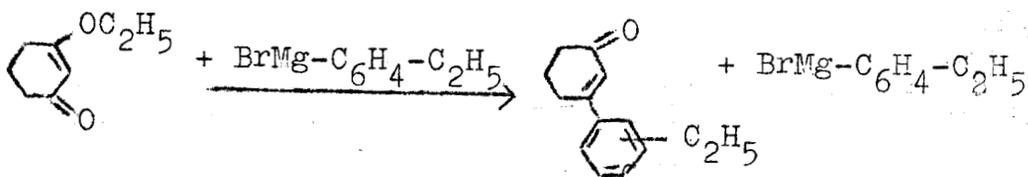
A) Pour les métaterphényles mono et disubstitués sur les noyaux extrêmes, nous avons utilisé la méthode de WOODS qui prépare le métaterphényle à partir de l'éthoxy-3 cyclohexène-2 one (33) :



En faisant réagir sur la phényl-3 cyclohexène-2 one les magnésiens des ortho, méta et para bromoéthylbenzènes, nous avons obtenu, après déshydrogénation, les éthyl-2, -3 et -4 métaterphényles :



De même, deux réactions successives des magnésiens des bromoéthylbenzènes sur l'éther énolique du dihydrorésorcinol nous ont conduits, après déshydrogénation, aux diéthylmétaterphényles substitués sur les deux noyaux extrêmes :

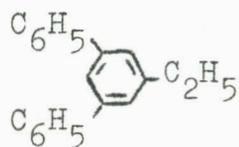


Nous avons ainsi préparé les six isomères suivants :

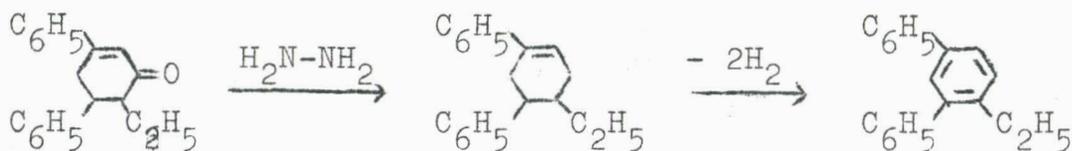
- diéthyl-2-2" métaterphényle
- " -2-3" "
- " -2-4" "
- " -3-3" "
- " -3-4" "
- " -4-4" "

B) Pour la préparation des éthylmétaterphényles substitués sur le noyau central, les composés intermédiaires ont été obtenus par la réaction de MICHAEL.

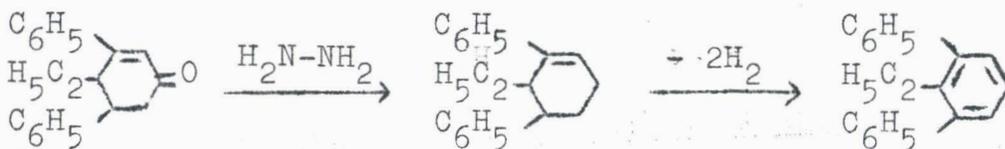
La diphenyl-3-5 cyclohexène-2 one par action du bromure d'éthyl-magnésium et déshydrogénation conduit à l'éthyl-5' métaterphényle :



L'éthyl-6 diphényl-3-5 cyclohexène-2  
 one permet d'obtenir l'éthyl-4' métaterphényle par  
 réduction de WOLF-KISHNER et déshydrogénation du noyau :



Par la même suite de réactions,  
 l'éthyl-4 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one donne l'éthyl  
 -2' métaterphényle :

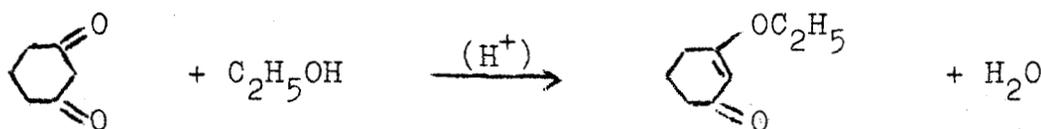


## II PREPARATION DES METATERPHENYLES SUBSTITUES SUR LES NOYAUX EXTREMES

### A) Préparation des produits de départ :

#### 1) Ethoxy-3 cyclohexène-2 one :

WOODS (33) prépare ce composé par action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent du dihydrorésorcinol (Rdt = 51 %) mais nous avons choisi la méthode de CRONYN et GOODRICH (51) qui obtiennent un meilleur rendement (71 %) en faisant réagir l'éthanol sur le dihydrorésorcinol en milieu acide :

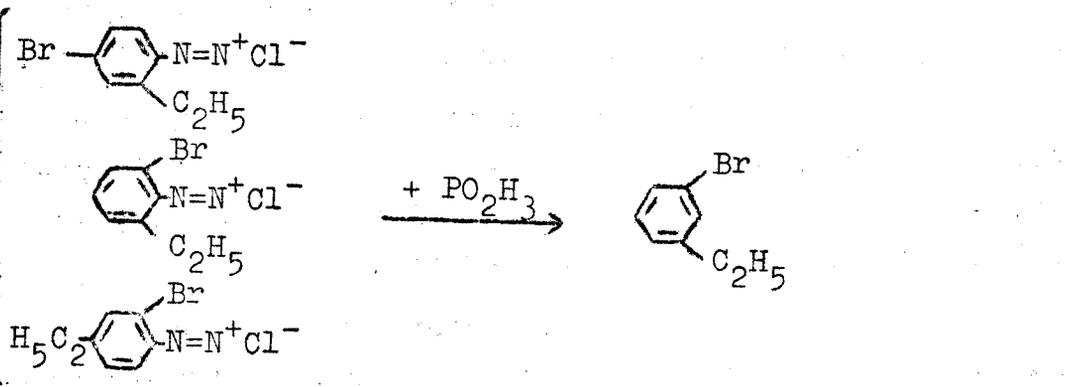
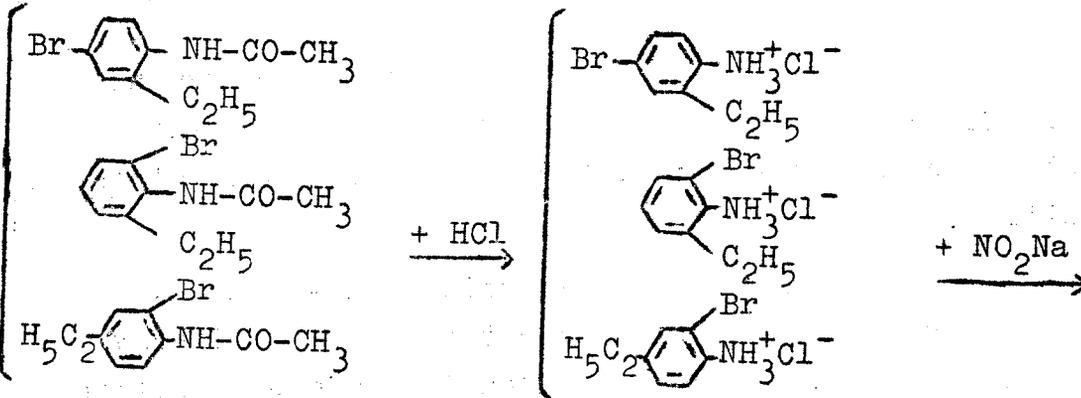
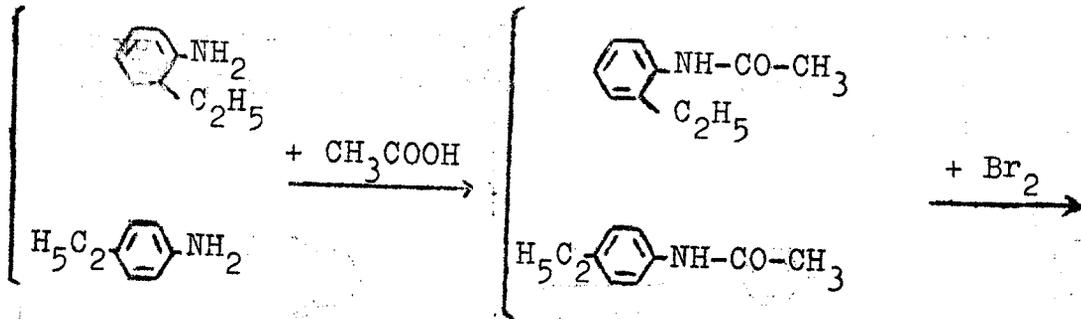


#### 2) Bromoéthylbenzènes :

Pour préparer les trois isomères ortho, méta, et para du bromoéthylbenzène, nous avons choisi, comme CRAWFORD (52) et comme CASE (53), d'adapter la suite des réactions décrites dans "Organic Synthèses" pour les bromotoluènes (54).

La mononitration de l'éthylbenzène (55) donne avec un rendement de 80 à 85 % un mélange de dérivés nitrés contenant très peu d'isomère méta. Les ortho et para nitroéthylbenzènes, en proportions sensiblement égales, peuvent être séparés par distillations systématiques suivies à la chromatographie en phase gaz.

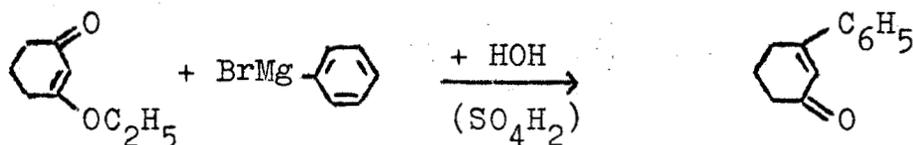




B) Préparation des aryl-3 cyclohexène-2 ones :

1) Phényl-3 cyclohexène-2 one :

Le produit d'addition du bromure de phénylmagnésium avec l'éthoxy-3 cyclohexène-2 one donne directement la phényl-3 cyclohexène-2 one par hydrolyse en milieu acide.



Nous avons reproduit la synthèse de WOODS (33) avec un rendement de 72 % en prenant un excès de bromobenzène : 1,65 mole pour une mole d'éther énolique.

2) (éthylphényl)-3 cyclohexène-2 ones :

La préparation des (éthylphényl) cyclohexenones a été réalisée dans les mêmes conditions en diminuant d'excès de dérivé bromé qui nécessitait une longue préparation (1,52 mole par mole d'éther énolique).

Les rendements sont de 58 % pour l'(éthyl-3 phényl)-3 cyclohexène-2 one et pour l'(éthyl-4 phényl)-3 cyclohexène-2 one mais seulement de 48 % pour l'(éthyl-2 phényl)-3 cyclohexène-2 one.

Ces trois cétones ne sont pas connues, elles ont été caractérisées par leur semi-carbazone et leur analyse d'azote (voir partie expérimentale) et par leurs spectres U V (tableau II) et I R.

TABLEAU II

	: C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH :	
	$\lambda_{\max}$ m $\mu$ :	$\epsilon_{\max}$
Phényl-3 cyclohexène-2 one *	: 221	: 9 300
	: 284	: 19 200
(éthyl-2 phényl)-3 cyclohexène-2 one	: 229	: 13 600
	: 266	: 10 800
(éthyl-3 phényl)-3 cyclohexène-2 one	: 225	: 13 800
	: 285	: 19 200
(éthyl-4 phényl)-3 cyclohexène-2 one	: 226	: 10 00
	: 295	: 20 000

\* litt (57)  $\lambda_{\max}$  : 221 m $\mu$  (10 000), 283 m $\mu$  (19 500)

Infra-rouge :

BELLAMY (58) signale la bande de vibration du groupe C = O d'une cétone conjuguée dans la région 1665 - 1685 cm<sup>-1</sup> et celle d'une double liaison C = C conjuguée vers 1600 cm<sup>-1</sup> avec une intensité accrue.

Les trois corps présentent ces deux bandes.

Les spectres diffèrent dans la région 900 - 700 cm<sup>-1</sup> qui caractérise l'orientation des substituants sur un noyau aromatique. BELLAMY attribue la région 770 - 735 cm<sup>-1</sup> à une disubstitution ortho

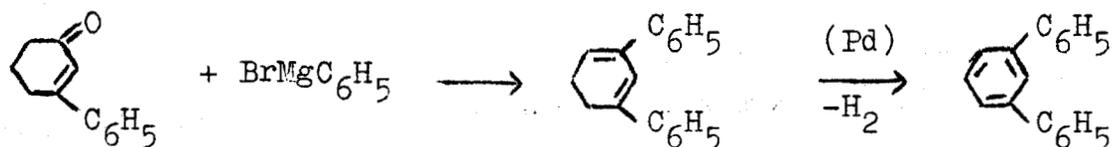
la région  $810 - 750 \text{ cm}^{-1}$  à une disubstitution méta  
"  $860 - 800$  " " " para.

Nous avons relevé dans chaque cas  
la bande correspondante : ortho :  $750 \text{ cm}^{-1}$   
méta :  $795 \text{ cm}^{-1}$   
para :  $819 \text{ cm}^{-1}$

C) Métaterphényles substitués sur les noyaux extrêmes :

1) Métaterphényle :

Nous avons d'abord reproduit la  
synthèse du métaterphényle lui-même selon WOODS (33).

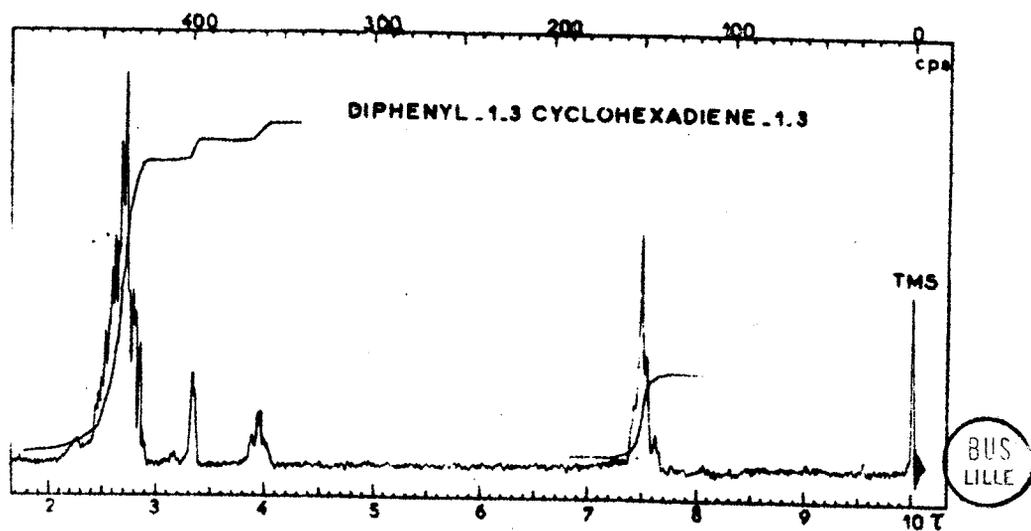
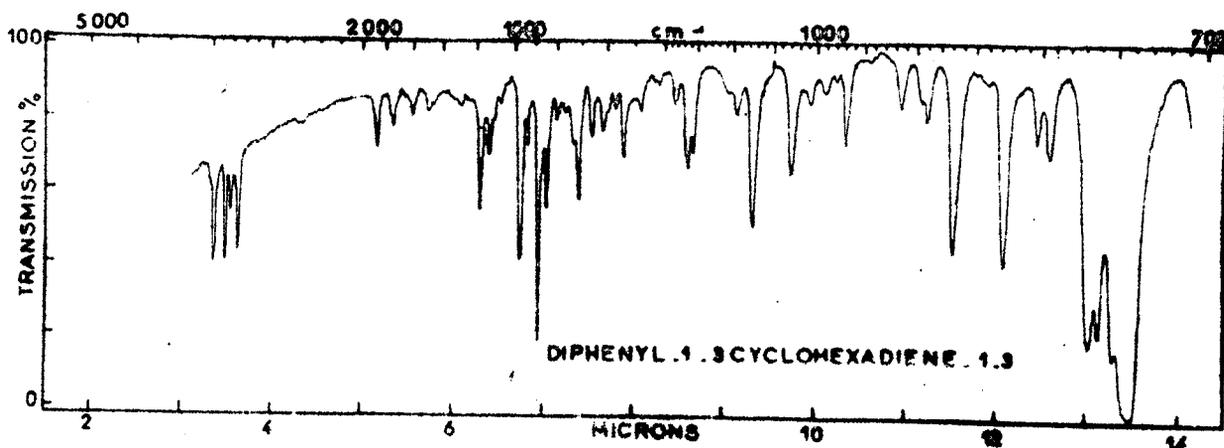
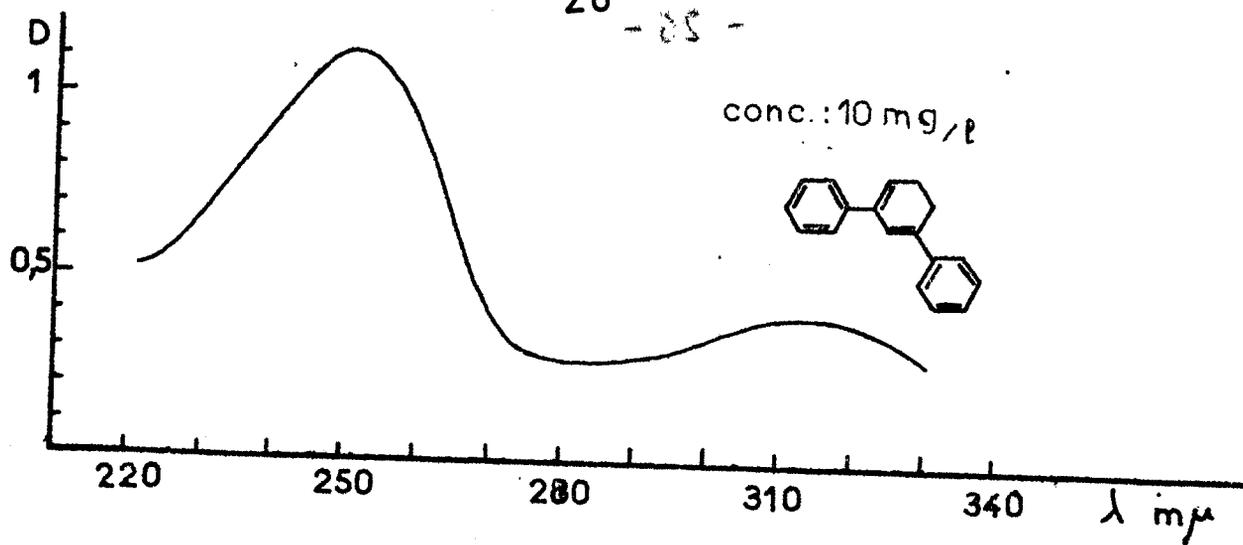


Le produit d'addition du bromure de phényl-magnésium et de la phényl-3 cyclohexène-2 one hydrolysé en milieu acide donne directement le diphenyl-1-3 cyclohexadiène-1-3 avec un rendement de 70 %. Le spectre ultra violet présente deux maximums d'absorption (fig. 1 p.26)

Le premier à  $251 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 26\ 000$ ) correspond à l'absorption des noyaux aromatiques.

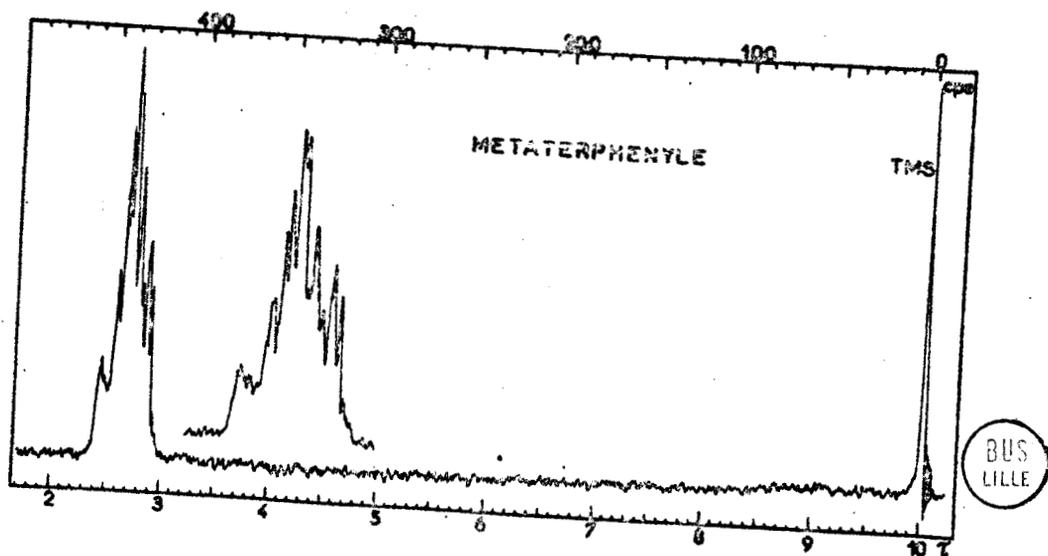
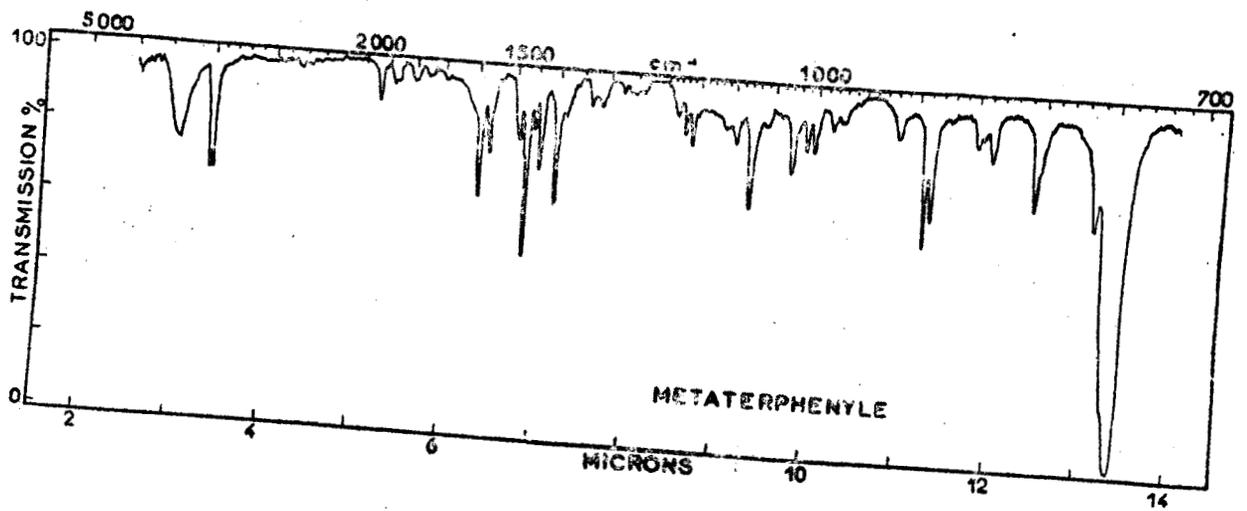
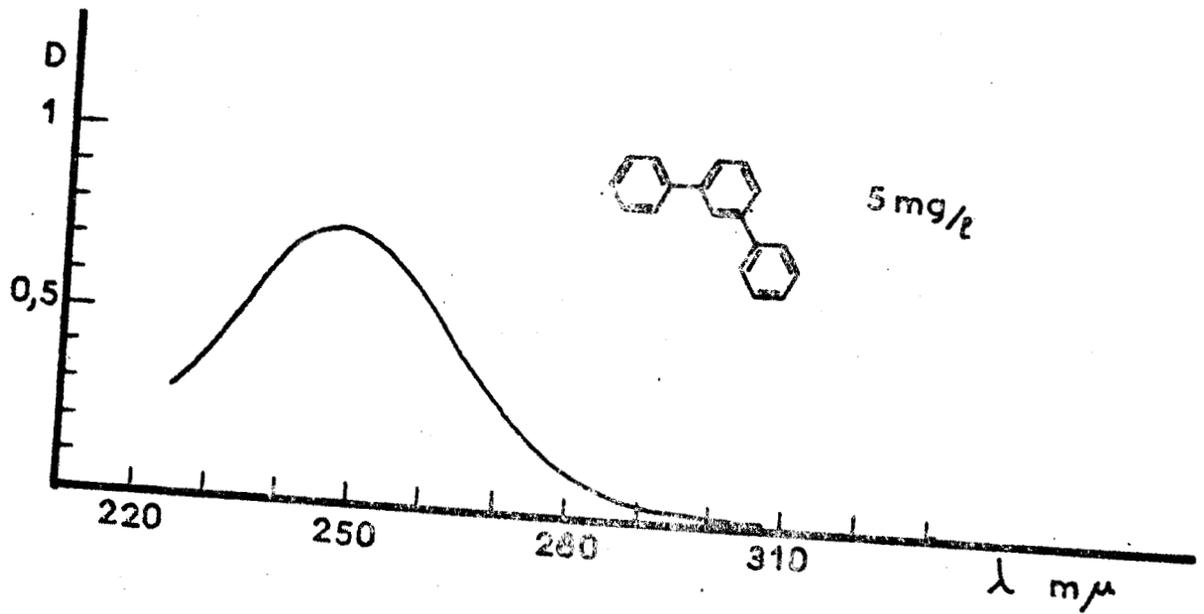
Le second à  $315 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 9\ 300$ ) est caractéristique du système des doubles liaisons conjuguées avec ces noyaux.

26 - 25 -



- Fig. 1 -





- Fig. 2 -

Le spectre I R pris en pastille dans le bromure de potassium est représenté sur la figure 1 p.26

L'analyse montre un léger défaut d'hydrogène :  $C_{18}H_{16}$  % calc. : C : 93,1 ; H : 6,94  
tr. : 93,44; 6,63

Le spectre de R. M. N. (fig. 1) présente trois groupes de raies (tableau III).

TABLEAU III

$\tau$	Nature des protons	Rapport mesuré *	Rapport théorique
2 - 3	aromatiques	11,2	10
3,2 - 4,2	vinyles	1,55	2
7,3 - 7,8	saturés	3,25	4

\* ce rapport est calculé en attribuant à la totalité de l'intégrale sa valeur théorique : 16.

Ceci confirme l'analyse et montre qu'il s'agit d'un excès relatif de protons aromatiques. Nous en avons conclu que le produit était souillé d'un peu de métaterphényle.

La déshydrogénation du diène sur palladium conduit au métaterphényle isolé par cristallisation avec un rendement de 53 %. Le point de fusion et les spectres U V et I R (fig. 2 p.27) sont conformes à ceux qui ont déjà été publiés (2) (59). Le spectre de R. M. N. est également tracé sur la figure 2.

2) Métaterphényles monosubstitués sur un noyau extrême :

Dans la préparation précédente, le bromobenzène est remplacé par l'un des bromoéthylbenzènes. Le produit de la réaction est ici obtenu par distillation et non par recristallisation du résidu (le phényl-1 (éthyl-4-phényl)-3 cyclohexadiène étant seul cristallisé).

Comme pour le diphényl-1-3 cyclohexadiène, deux ~~maxim~~ maximums d'absorption devraient être observés dans l'ultraviolet. Or, les spectres des produits distillés ne présentent pas toujours le deuxième maximum caractéristique du diène.

Pour le phényl-1 (éthyl-4 phényl)-3 cyclohexadiène, nous avons fait deux préparations ; d'une part, en recristallisant le résidu, et d'autre part, en le distillant. Dans le premier cas, on observe bien deux maximums à 255 m $\mu$  et à 305 m $\mu$  (faible), par contre, le produit distillé présente un seul maximum à 251 m $\mu$  . On voit que la transformation a lieu lors de la distillation, nous en avons conclu que celle-ci s'accompagne d'une déshydrogénation plus ou moins complète suivant les cas. (fig. 3, p. 30 )

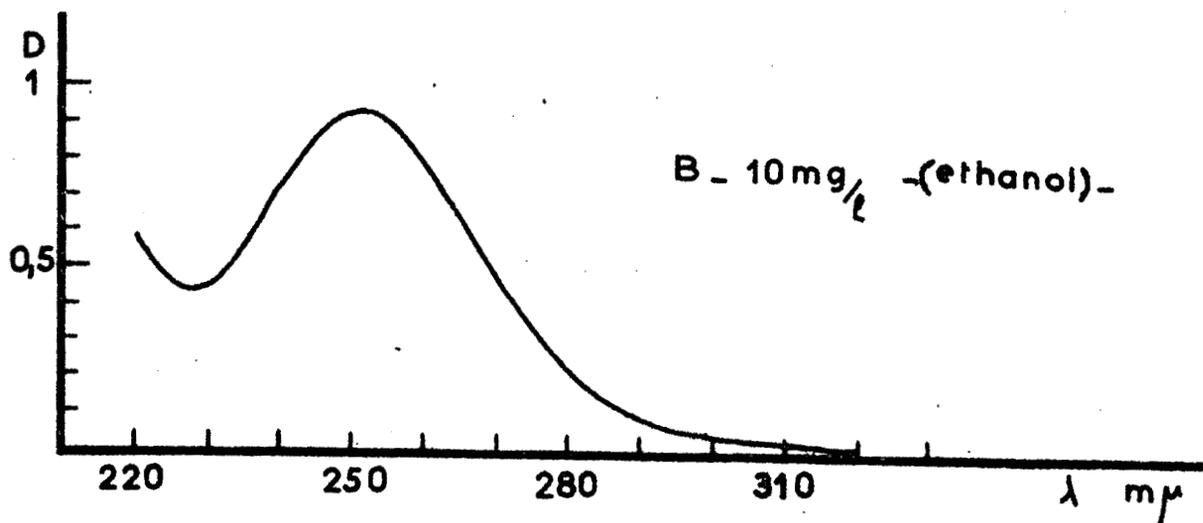
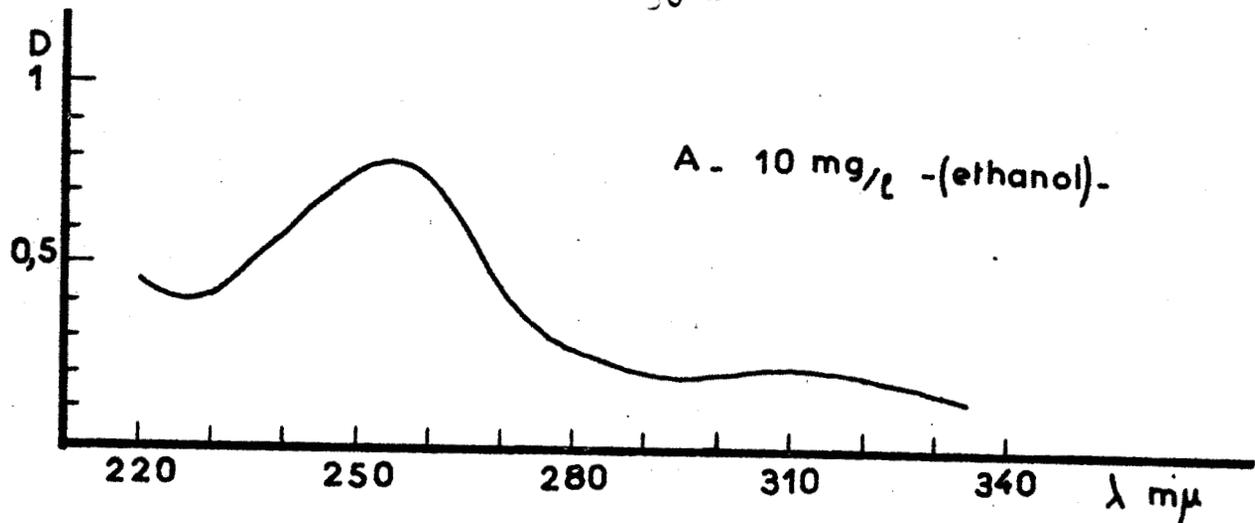


Fig. 3 - Spectres U V du phényl-1 (éthyl-4 phényl)-3 cyclohexadiène obtenu par cristallisation (A) et par distillation (B).

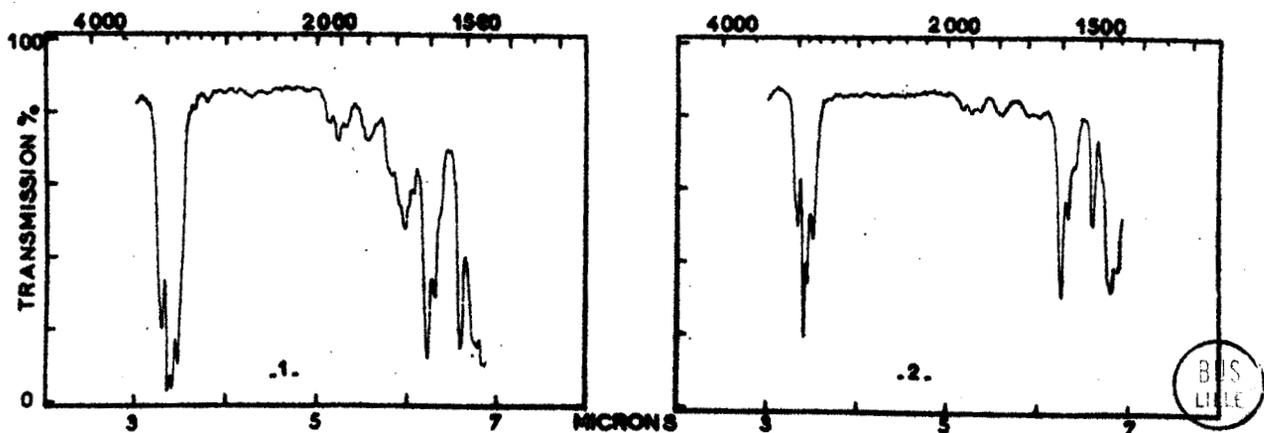


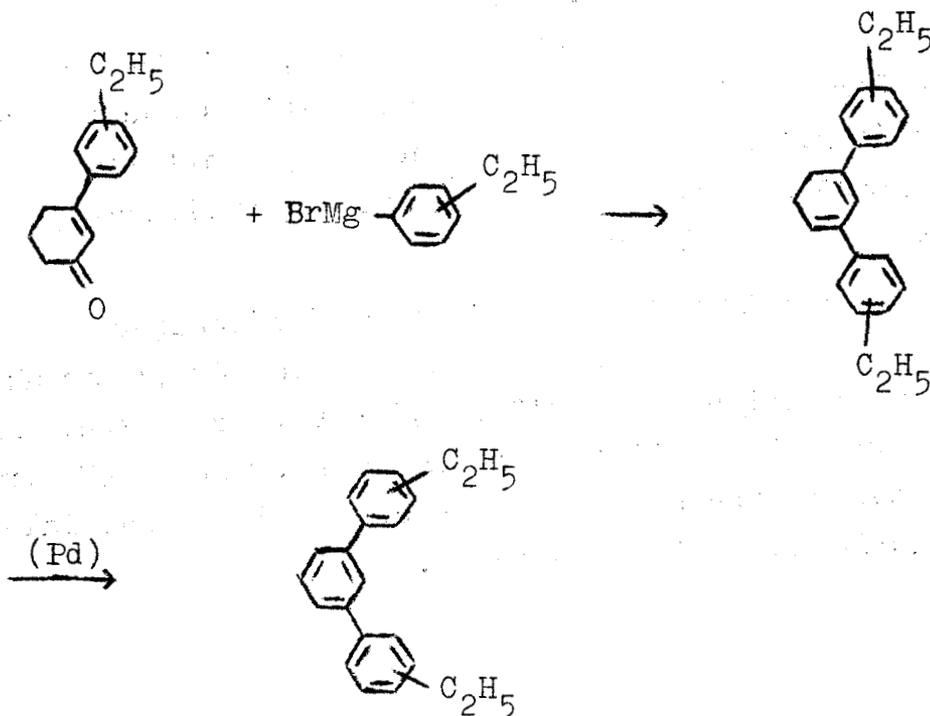
Fig. 4 - Spectres I R du diéthyl-3 - 4" métaterphényle avant (1) et après (2) chromatographie sur alumine de force V.

Dans ces conditions, nous n'avons pas cherché à isoler les diarylcyclohexadiènes. Les mélanges obtenus après distillation ont été mis à reflux dans le cymène en présence de Palladium en vue d'obtenir une déshydrogénation complète. Les produits sont redistillés en fin de réaction. L'observation des spectres U V permet alors de conclure à la disparition complète du diène dans tous les cas.

Toutefois, les produits ne sont pas encore parfaitement purs (voir paragraphe D).

3) Métaterphényles disubstitués sur les deux noyaux extrêmes :

On fait réagir les (éthyl-phényl)-3-cyclohexène-2 ones sur les magnésiens des bromoéthylbenzènes :



Dans le cas des disubstitutions non symétriques, on peut choisir l'ordre dans lequel interviennent les deux dérivés bromés. Il semble préférable de faire réagir en premier lieu ceux qui donnent le meilleur rendement (méta ou para), mais en fait ce choix ne paraît pas très important car la deuxième réaction magnésienne est incomplète : une partie de la cétone initiale est recueillie lors de la distillation et par conséquent une grande partie du bromoéthylbenzène est perdue, transformée en éthylbenzène par l'hydrolyse.

La remarque relative à une déshydrogénation partielle occasionnée par la distillation reste également valable pour ces préparations.

D) Purification des éthylterphényles par chromatographie :

Le métaterphényle, qui fond à 89°, avait pu être purifié par recristallisations successives; mais les éthylterphényles sont pour la plupart liquides à la température ordinaire et ce mode de purification ne pouvait être envisagé.

1) Elimination de l'impureté cétonique :

Les spectres I R des éthylterphényles dont la préparation vient d'être décrite, présentent une bande d'absorption, d'intensité variable, vers  $1\ 670\ \text{cm}^{-1}$ , que nous avons attribuée à une trace de cétone initiale non décelable dans l'ultra-violet.

Pour éliminer cette impureté, nous avons eu recours à la chromatographie en phase liquide. Après différents essais réalisés sur un mélange de métaterphényle (90 %) et de phényl-3 cyclohexène-2 one (10 %), nous avons retenu les conditions suivantes :

- sur une colonne de 20 cm de hauteur contenant 50 g d'alumine de force V de l'échelle de Brockmann (60), on sépare 0,5 g du mélange dissous dans 25 cm<sup>3</sup> de cyclohexane. On élue avec 600 cm<sup>3</sup> de cyclohexane. Le chromatogramme, tracé d'après la densité optique à  $\lambda = 280 \text{ m}\mu$  présente deux pics. Le premier (tubes 1 à 10) contient le métaterphényle et le second (tubes 20 à 40), la cétone. Ces corps sont identifiés par leur spectre U V ; le rendement est de 98 % pour le métaterphényle et de 90 % pour la cétone.

Les terphényles substitués ont donc été purifiés dans ces conditions. La figure 4 (p. 30 ) montre le spectre I R du diéthyl-3 - 4" métaterphényle avant et après chromatographie, on notera la disparition de la bande  $1670 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2) Elimination de l'impureté saturée :

Nous avons obtenu après cela les éthylterphényles sous forme de liquides visqueux incolores à l'exception de l'éthyl-4 métaterphényle et du diéthyl-4 - 4" métaterphényle qui sont cristallisés. Pour tous, même pour ces derniers, l'analyse montre un excès d'hydrogène, par exemple :

éthyl-4 métaterphényle :

$C_{20}H_{18}$	% calc.	C : 92,97	H : 7,02
	tr.	92,17	7,69

diéthyl-2-4" métaterphényle :

$C_{22}H_{22}$	% calc.	C : 92,25	H : 7,74
	tr.	90,95	8,91

D'autre part, les spectres de R. M. N. montrent nettement que ces produits sont impurs : on voit sur la figure 6 (1er sepctre, p.36 ) outre les trois multiplets attendus qui sont :

$\tau$ compris entre	2,2 et 3,2	(protons aromatiques)
"	7,1 et 7,7	(protons du groupe $CH_2$ )
"	8,5 et 9	(protons du groupe $CH_3$ )

une absorption floue pour  $\tau$  compris entre 7 et 9 qui correspond à des protons attachés à un atome de carbone saturé (intégrale croissante entre 7,7 et 8,5). La courbe intégrale dénonce un net défaut de protons aromatiques :

TABLEAU IV

	Nombre de protons aromatiques	Nombre de protons attachés à un atome de carbone saturé
éthyl-4 méta-terphényle	théorie : 13 mesure : 11,6	5 6,35
diéthyl-2-4" métaterphényle	théorie : 12 mesure : 9,55	10 12,45

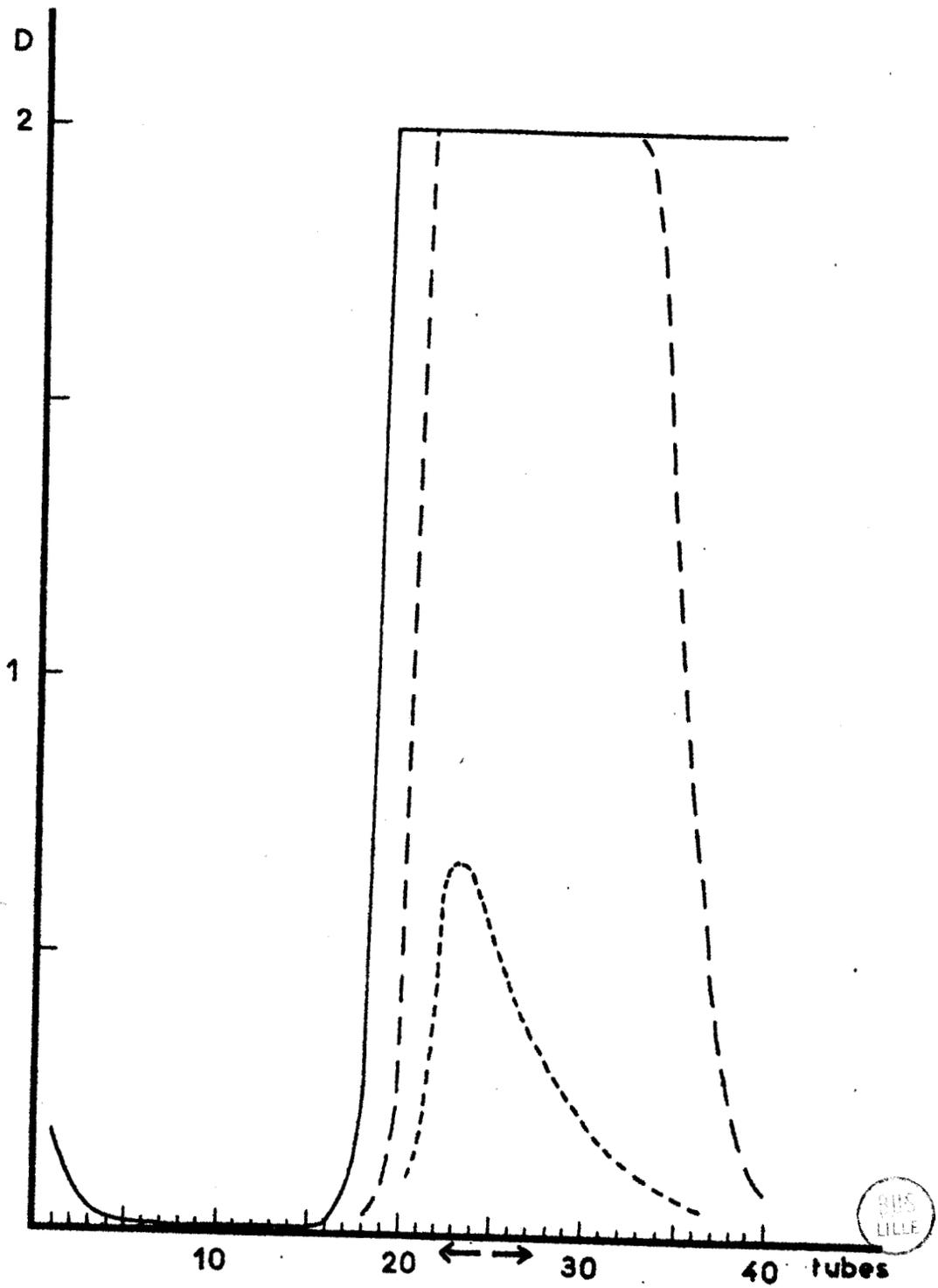
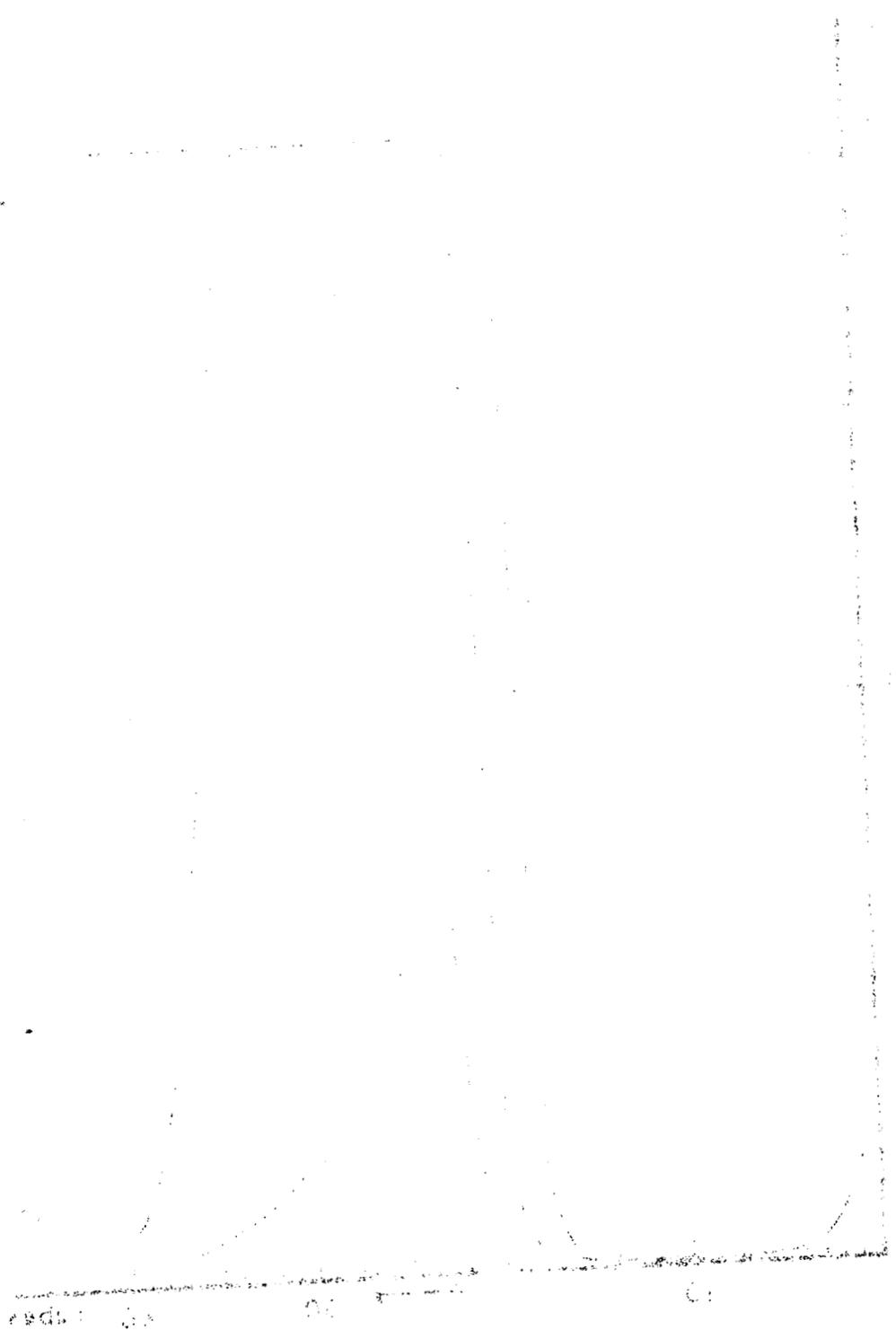


Fig.5 - Chromatogramme des éthylterphényles sur alumine de force II. — sans dilution  
- - dilution : 1 %, --- dilution 2° /...



0.5 1.0 1.5  
 0.5

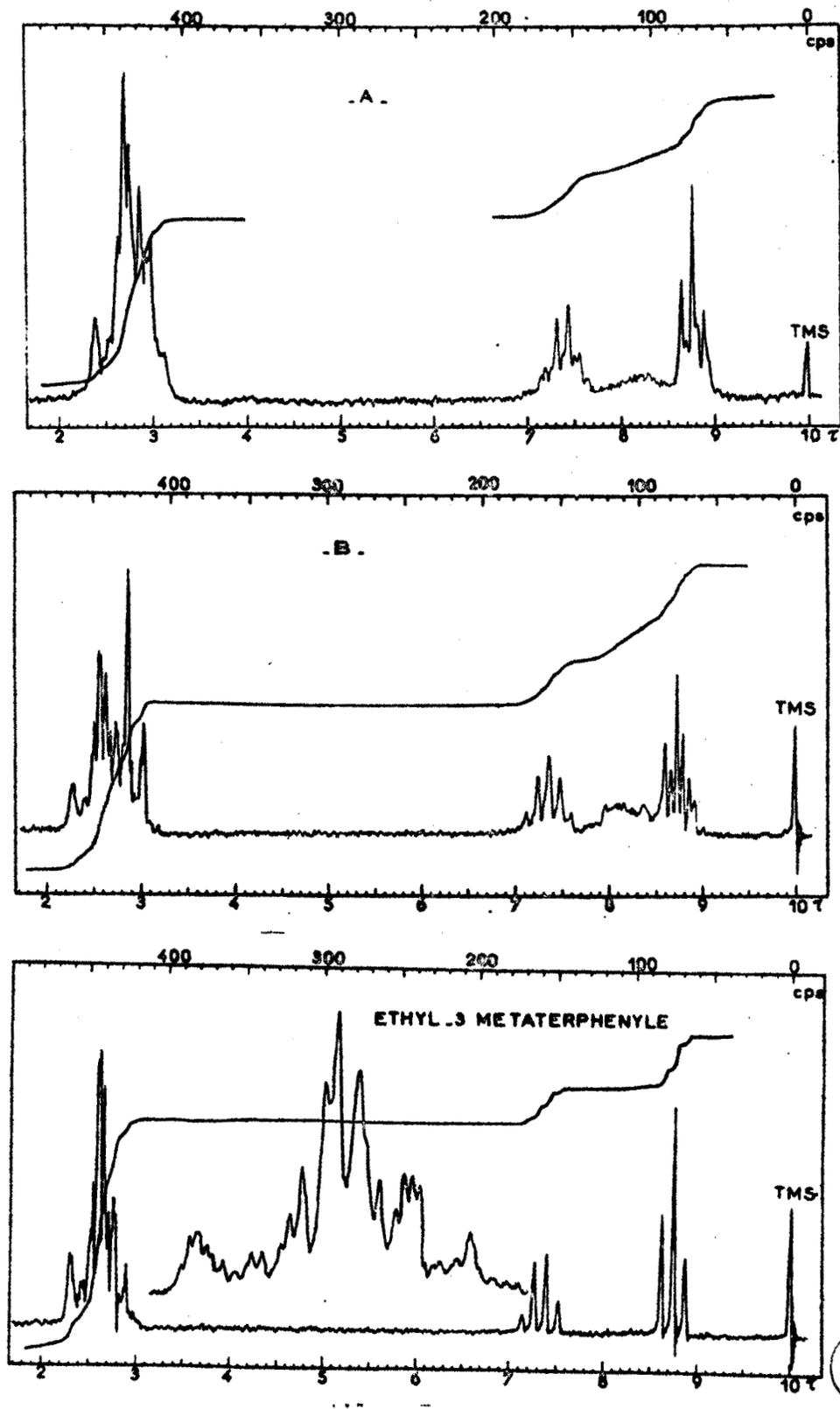
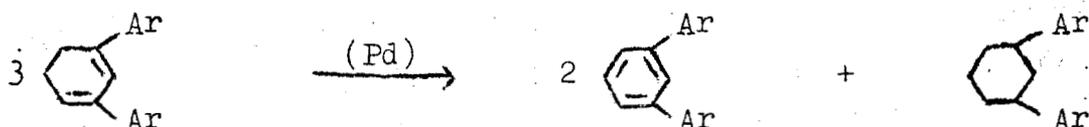


Fig.6 - Spectres de R.M.N. de l'éthyl-3 métaterphényle avant chromatographie sur alumine de force II (A) et après chromatographie : 1ere fraction (B) et 2eme fraction (3eme spectre)

BUS LILLE

Nous avons supposé que l'impureté ainsi mise en évidence est le diarylcyclohexane correspondant au corps préparé et qui serait produit par dismutation sur le catalyseur Palladium - Charbon ;



Nous avons pensé que le terphényle serait retardé par rapport au saturé en chromatographie sur alumine et pourrait être séparé par ce moyen. Pour les essais préliminaires, nous avons pris un mélange de métaterphényle et de diphényl-1-3 cyclohexane préparé par hydrogénation catalytique du diène correspondant.

Divers essais ont été réalisés en faisant varier la force de l'alumine (60) et la nature de l'éluant. Nous avons retenu les conditions suivantes :

- 100 mg d'un mélange de diphényl cyclohexane (50 %) et de métaterphényle (50 %) sont injectés sur une colonne (hauteur : 20 cm) contenant 50 g d'alumine de force II de l'échelle de Brockmann. On élue avec 350 cm<sup>3</sup> de cyclohexane.

Le chromatogramme, tracé d'après la densité optique des tubes successifs pour  $\lambda = 250 \text{ m}\mu$ , présente deux pics, identifiés par l'infra-rouge après élimination du solvant. Comme prévu, le premier pic correspond au diphénylcyclohexane et le second au métaterphényle.

Les métaterphényles substitués ont été traités dans les mêmes conditions : 0,8 g de mélange sont chromatographiés sur une colonne de 70 cm de hauteur contenant 200 g d'alumine.

Mais ici, le chromatogramme présente généralement un seul pic réparti sur 10 à 15 tubes (fig. 5 p.35 ). Nous avons pensé qu'il pouvait y avoir tout de même une séparation partielle et, par analogie avec les essais précédents, nous avons fait deux fractions dans le pic unique de chromatographie.

Après évaporation totale du cyclohexane, le produit de tête montre en R. M. N. un pourcentage accru de protons saturés, tandis que le spectre de la deuxième fraction s'accorde parfaitement avec la formule d'éthylterphényle tant au point de vue de la structure fine qu'au point de vue de la répartition des protons en trois groupes : aromatiques, groupe  $\text{CH}_2$  et groupe  $\text{CH}_3$  (figure 6, 2ème et 3ème spectres, p.36 )

### III SUBSTITUTIONS SUR LE NOYAU CENTRAL

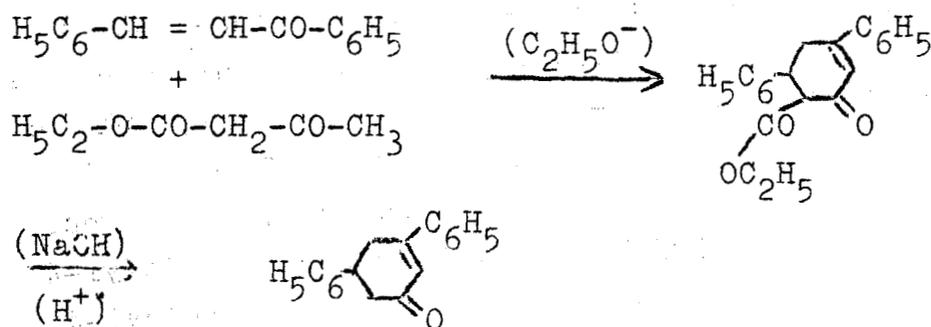
Nous avons mis à profit la réaction de MICHAEL pour préparer les diphenyl-3-5 cyclohexanones correspondant aux éthylmétaterphényles souhaités.

#### A) Préparation des composés intermédiaires :

##### 1) Diphenyl-3-5 cyclohexène-2 one :

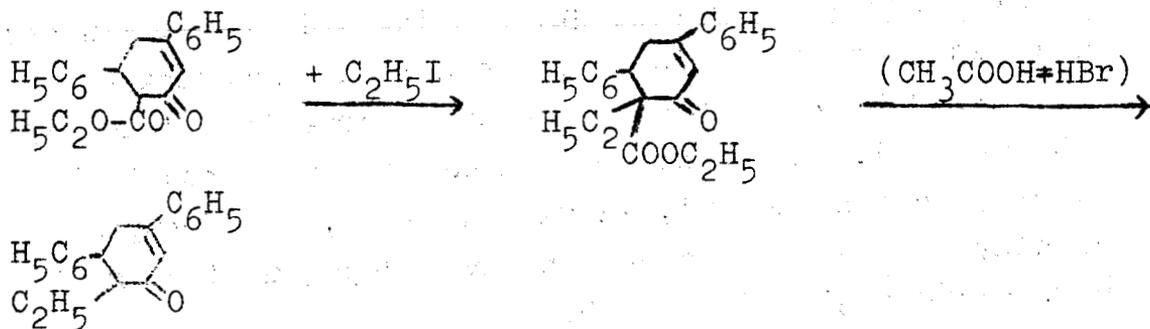
La chalcone  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\text{CH-CO-C}_6\text{H}_5$   
(préparée selon (61) avec un rendement de 81 %) qui présente une double liaison  $\text{C}=\text{C}$

activée, et l'acétyl acétate d'éthyle, se prêtent à la réaction de MICHAEL en milieu basique. Le produit d'addition est une  $\delta$  dicétone qui est instable en milieu acide ou basique et se cyclise pour donner la carbéthoxy-6 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one avec formation d'eau (62) (Rdt = 82 %). La saponification de cet ester conduit à un acide  $\beta$  cétonique qui, en milieu acide, se décompose en diphényl-3-5 cyclohexène-2 one avec dégagement de gaz carbonique (63) (Rdt = 85 %)



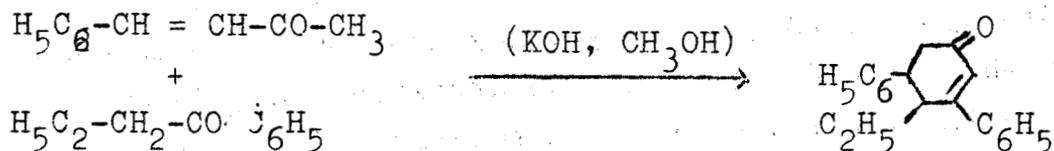
2) Ethyl-6 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one :

Le produit de départ est la carbéthoxy-6 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one obtenue dans la synthèse précédente avant décarboxylation. L'atome d'hydrogène mobile, en  $\alpha$  de la fonction cétonique et de la fonction ester, est substituable par l'iodure d'éthyle. La préparation a été faite selon DIECKMANN (64) avec un rendement de 80 %. Nous n'avons pas réussi à décomposer l'ester cétonique par la suite classique : hydrolyse basique et chauffage en milieu acide, nous y sommes parvenus par l'action d'un mélange d'acides acétique et bromhydrique, selon le même auteur (64). (Rdt = 50 %)

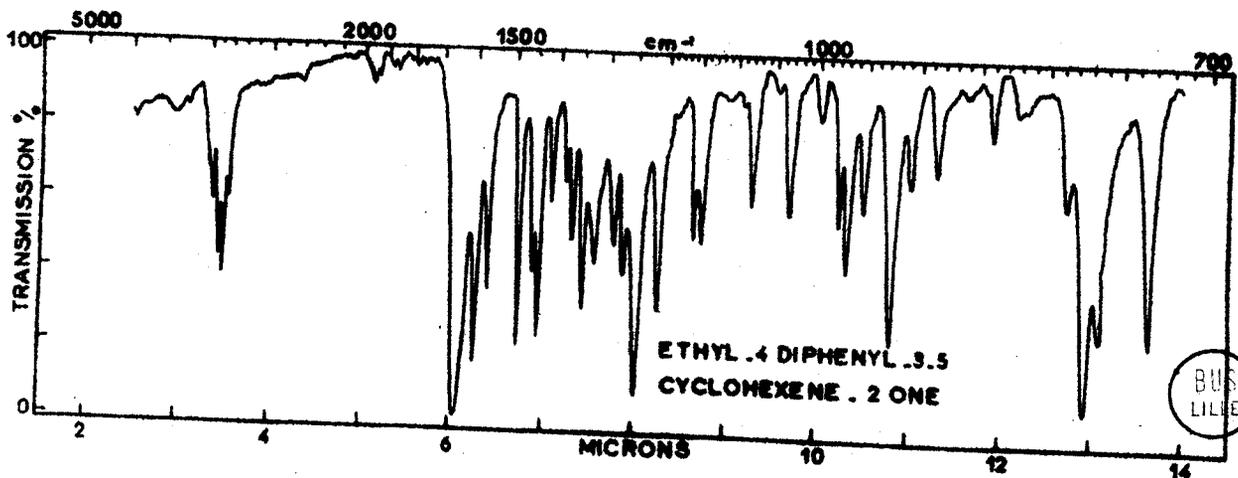
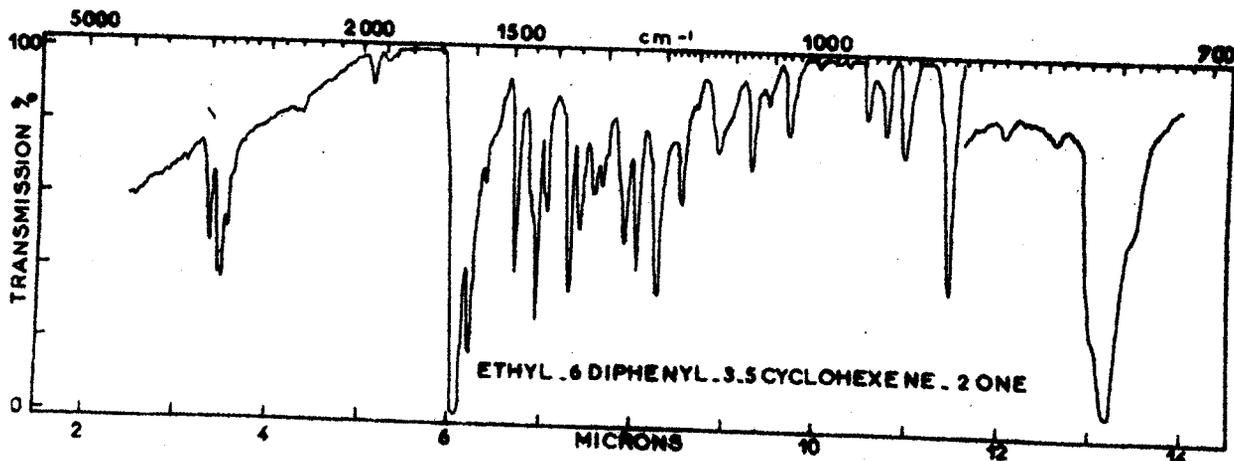
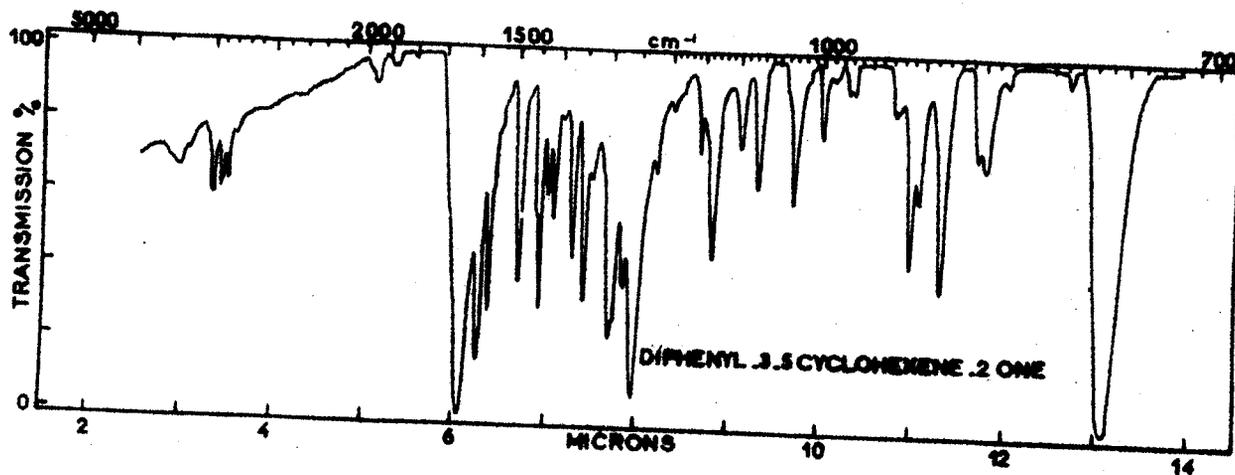


3) Ethyl-4 diphenyl-3-5 cyclohexène-2 one :

Ce composé est obtenu par la condensation de la phényl-4 butène-3 one-2 et de la butyrophénone (préparée selon (65) avec un rendement de 67 %) suivie d'une cyclodéshydratation en milieu basique. Nous avons adapté la méthode de DREUX (66) qui prépare la méthyl-4 diphenyl-3-5 cyclohexène-2 one à partir de la phényl-4 butène-3 one-2 et de la propiophénone, et obtenu comme lui un rendement de 30 %.



Ce produit semble ici décrit pour la première fois. Il a été identifié par son analyse (partie expérimentale p.69) et ses spectres U V, I R et R. M. N. (tableau 5 fig. 7 et 8). Il est à noter toutefois qu'il comporte deux isomères géométriques cis et trans que nous



- Fig 7 -

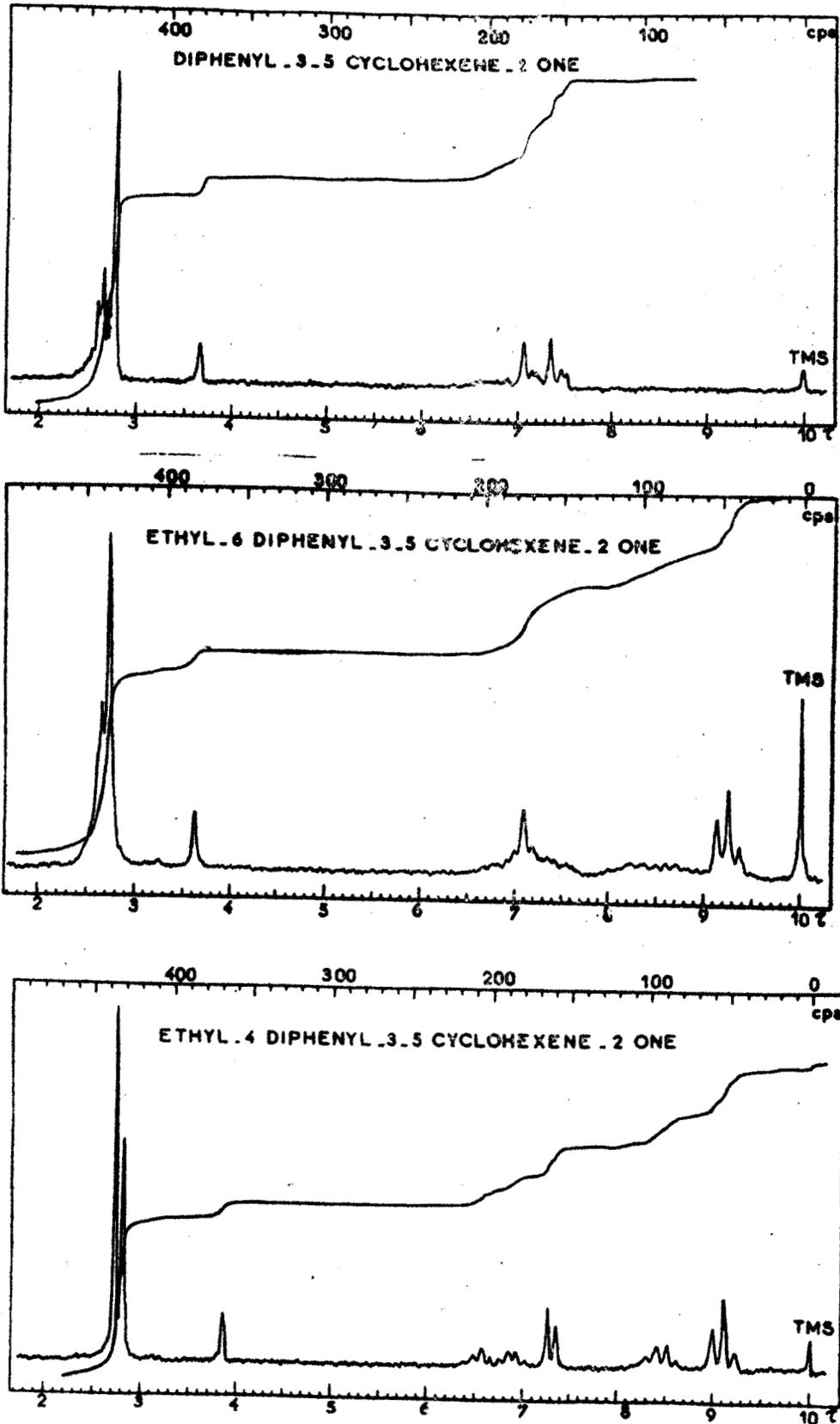


Fig. 8

n'avons pas cherché à séparer.

4) Spectres de ces composés :

La diphényl-3-5 cyclohexène-2 one et l'éthyl-6 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one sont connues mais leurs spectres semblent n'avoir pas encore été décrits.

Les maximums d'absorption dans l'ultra-violet sont portés dans le tableau V. Les spectres I R et de R. M. N. (p.41-42) sont en accord avec les structures attribuées à ces composés.

TABLEAU V

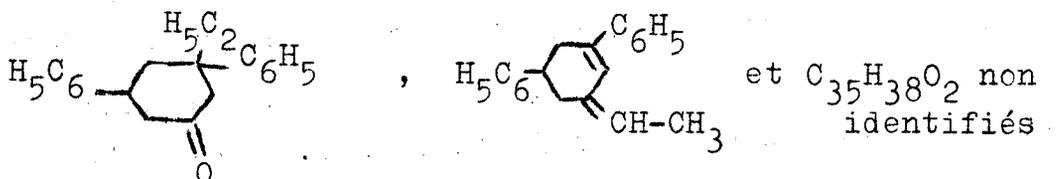
	$C_2H_5OH$	$\epsilon$
	$\lambda_{max}$ m $\mu$	
diphényl-3-5 cyclohexène-2 one	283	16 300
éthyl-6 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one	285	19 300
éthyl-4 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one	283	16 500

B) Préparation des éthylterphényles correspondants :

1) Ethyl-5' métaterphényle :

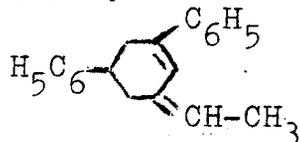
Nous avons envisagé de faire réagir la diphényl-3-5 cyclohexène-2 one sur le bromure

d'éthylmagnésium pour obtenir, après déshydrogénation, l'éthyl-5' métaterphényle ; mais d'après KOHLER (67) cette réaction conduit aux composés suivants :



Nous avons donc d'abord essayé de semihydrogéner la cétone de départ en diphenyl-3-5 cyclohexanone sur Nickel de Raney et sur Platine, car cette cétone, était, elle, susceptible de donner le produit d'addition normale du magnésium. Mais ces essais ont été décevants : nous avons toujours obtenu le diphenyl-3-5 cyclohexanol.

Aussi avons-nous tenté la réaction magnésienne sur la diphenyl-3-5 cyclohexène-2 one puisque le second produit ci-dessus



conduire au terphényle cherché.

Lors de la distillation du produit de la réaction, nous avons séparé trois fractions, les spectres I R des deux dernières, identiques, présentent la bande caractéristique d'une cétone à  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit, en fait, d'un mélange ; en effet, par chromatographie sur une alumine de force V (paragraphe II-D) on recueille un premier pic dont le volume de rétention correspond à celui des autres terphényles. Son spectre

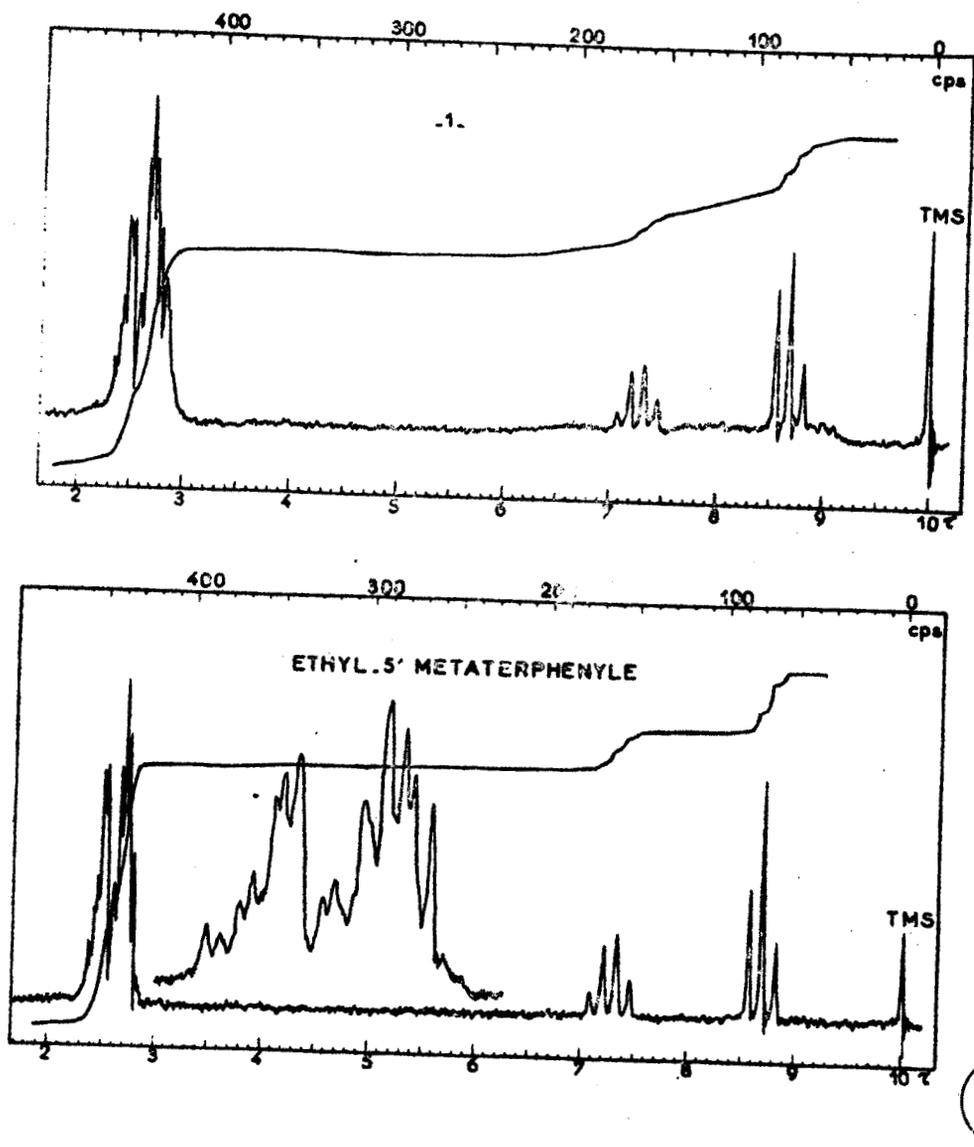


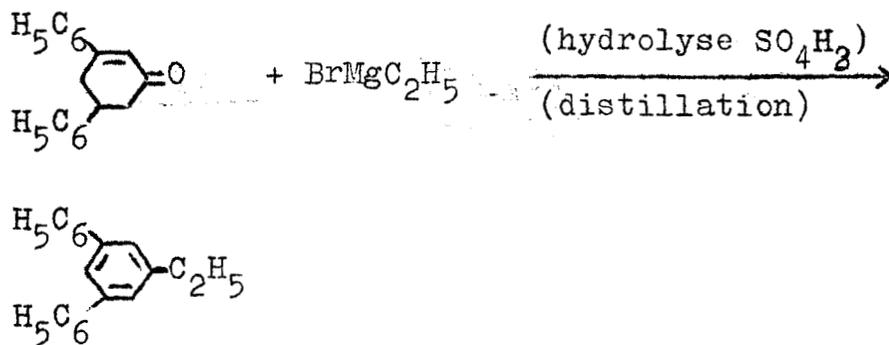
Fig. 9 - Spectres de R. M. N. de l'éthyl-5' métaterphényle avant (1) et après chromatographie sur alumine de force II

I R permet de contrôler l'élimination de la cétone (disparition totale de la bande  $1660\text{ cm}^{-1}$ ). Trois multiplets prédominent très nettement dans le spectre de R. M. N. (fig. 9, p. 45) le premier correspond aux protons aromatiques ( $\tau = 2-3$ ) et les deux autres présentent la structure fine d'un groupe éthyle : un quadruplet et un triplet ( $\tau = 7 - 9$ ).

Bien que la répartition du nombre protons aromatiques et aliphatiques ne soit pas encore tout à fait conforme à la formule, ceci nous permet de conclure que le produit isolé est constitué en majeure partie d'éthyl-5' métaterphényle.

Il est à noter que le spectre ne présente plus de traces de protons oléfiniques ( $\tau = 3,2 - 4,2$  d'après le spectre du diphenyl-1-3 cyclohexadiène). Donc, dans ce cas une aromatisation totale a lieu lors de la distillation et la préparation ne nécessite pas de déshydrogénation sur Palladium.

Le rendement en terphényle pour la réaction magnésienne et la chromatographie est de 34 %.



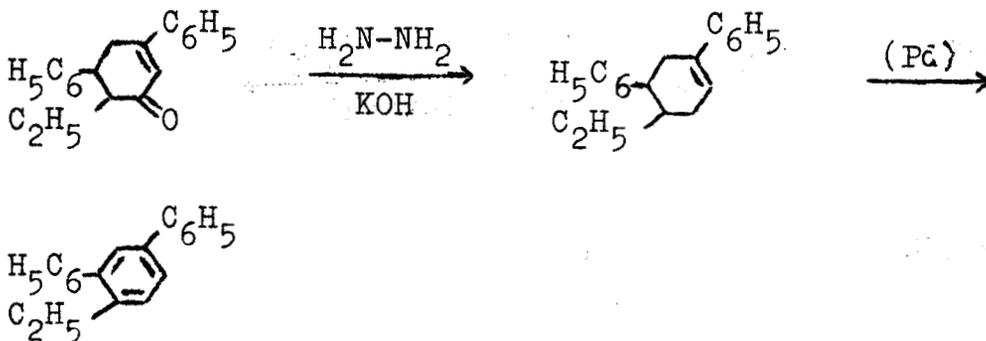
Nous n'avons donc pas isolé les produits signalés par KOHLER (67) mais nous avons mis en évidence l'existence d'un autre corps, assez inattendu, dans les produits de la réaction : le terphényle.

Enfin, comme pour les terphényles déjà préparés, nous avons pu obtenir l'éthyl-5' métaterphényle par (fig. 9, p. 45) par une chromatographie sur alumine de force II, sans toutefois identifier l'impureté présente;

2) Ethyl-4' métaterphényle :

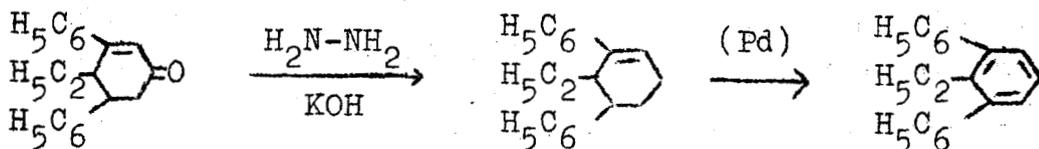
L'éthyl-6 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one est soumise à une réduction de WOLF-KISHNER par l'hydrazine (Rdt = 74 %), le produit de la réaction, distillé, est purifié par chromatographie sur alumine de force V ( paragraphe II-D) (Rdt = 70 %). Le spectre I R montre que la cétone initiale a totalement disparue (bande caractéristique à  $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ ).

Enfin le produit est déshydrogéné sur Palladium (Rdt = 79 %) et purifié par chromatographie sur alumine de force II.



3) Ethyl-2' métaterphényle :

Par réduction de WOLF-KISHNER de l'éthyl-4 dipkényl-3-5 cyclohexène-2 one, on obtient le cyclohexène correspondant, qui se transforme peut être aussi en terphényle par distillation (Rdt = 64 %). Le produit est purifié par chromatographie sur alumine de force V (paragraphe II-D ; Rdt = 91 %). Le spectre I R montre que la cétone de départ a totalement disparu. Après déshydrogénation sur Palladium (Rdt = 73 %) et chromatographie sur alumine de force II, on obtient l'éthyl-2' métaterphényle.



IV PARTIE EXPERIMENTALE

Ethoxy-3 cyclohexène-2 one :

Une solution de 33,5 g de dihydro-résorcinol (0,3 mole) et 1 g d'acide paratoluène sulfonique dans  $70 \text{ cm}^3$  d'éthanol et  $300 \text{ cm}^3$  de benzène est mise à reflux pendant 14 heures. L'eau formée est éliminée de façon continue au cours de la réaction. Le mélange est versé dans une solution saturée de carbonate acide de sodium refroidie par un bain de glace. On extrait à l'éther. La solution organique est lavée par une solution de soude puis par l'eau et distillée. On obtient 26 g d'éther énolique (62 %)



Par des distillations fractionnées successives sous vide, on obtient les isomères ortho (pureté  $\geq$  97,5 %) et para (pureté : 100 %)

ortho Eb<sub>35</sub> = 137°

U V :  $\lambda_{max}$  = 259 m $\mu$  (5 520)

litt (69) : Eb<sub>13</sub> = 106-8

(70) :  $\lambda_{max}$  = 256 m $\mu$

E<sub>1cm</sub><sup>1%</sup> = 336

soit  $\epsilon$  = 5 800

para Eb<sub>35</sub> = 146°

U V :  $\lambda_{max}$  = 275 m $\mu$  (8 840)

litt (69) : Eb<sub>13</sub> = 121-2

(70) :  $\lambda_{max}$  = 272 m $\mu$

E<sub>1cm</sub><sup>1%</sup> = 555

soit  $\epsilon$  = 8 380

### Ethylanilines

Les ortho et para éthylnitrobenzènes purs ainsi que le mélange sont tous hydrogénés dans les mêmes conditions. Nous avons adapté la méthode décrite dans Organic Synthèses pour le nitro-2 paracymène (71). Une solution de 66 g (0,44 mole) d'éthylnitrobenzènes dans 150 cm<sup>3</sup> d'éthanol est mise en présence de Nickel de Raney dans un autoclave sous une pression d'hydrogène de 100 kg. La température, portée à 60°, s'élève jusqu'à 80 - 90° au cours de la réaction. Le produit est filtré, séché et distillé. La chromatographie en phase gaz dans les mêmes conditions que pour les dérivés nitrés montre que la réaction est complète (Rdt = 85 à 95 %) mais nous n'obtenons pas une bonne séparation des éthylanilines dans ces conditions.

ortho Eb <sub>25</sub> = 110°	Litt (69) Eb <sub>9</sub> = 88°
para Eb <sub>25</sub> = 116°	Eb <sub>9</sub> = 93 - 5°
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5543	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5548

#### Acétanilides et bromuration (54)

Dans un tricol de 0,5 litre, 30 g d'éthylanilines (ortho et para) (0,25 mole) et 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique pur sont mis à reflux pendant deux heures. Après avoir refroidi, on ajoute 40,6 g de brome (0,254 mole) tout en agitant ; la température du mélange se maintient au voisinage de 40°. On prolonge l'agitation une demi-heure après l'addition de brome puis on verse le mélange dans un lécher contenant une solution de 3,1 g de bisulfite de sodium dans 1,25 litre d'eau. Le précipité de bromoacétanilides qui se forme est lavé et séché : 54,5 g (Rdt = 86 à 92 %).

#### Chlorhydrate (54)-(72)

54,5 g d'acétanilides bromés (0,225 moles) en solution dans 55 cm<sup>3</sup> d'éthanol sont mis à reflux avec 55 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré pendant 4 heures. Le précipité formé par refroidissement est filtré, lavé avec un peu d'alcool glacé et séché : 45 g (Rdt = 84 %)

#### Métabromoéthylbenzène (72)

23,7 g de chlorhydrate (0,1 mole) sont mis en suspension dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau et 25 cm<sup>3</sup>



réaction est entraîné à la vapeur, puis le condensat est rendu basique par la soude, lavé à l'eau, séché et distillé : 96 g (Rdt = 52 %)

$Eb_{20}$  : 89°5                      litt (53)  $Eb_{14}$  : 78 - 80°  
 $n_D^{20}$  : 1,5450                       $n_D^{20}$  : 1,5487

Spectre U V : fig 10, p.54

Chromatographie en phase gaz : mêmes conditions que pour le dérivé méta ; temps de rétention : 7 mn 19 s

#### Para-bromoéthylbenzène d'après (54)

Un mélange contenant 31,5 g de sulfate de cuivre (0,125 mole), 10 g de cuivre en poudre (0,155 atome g), 57 g de bromure de sodium sec (0,55 mole), 15 g d'acide sulfurique (0,14 mole) et 500 cm<sup>3</sup> d'eau est mis à reflux dans un tricol de 3 litres pendant 4 heures. Par ailleurs, on prépare la solution de sulfate de diazonium : 60,5 g de paraéthylaniline (0,32 mole) sont mis en suspension dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau. On ajoute 98 g d'acide sulfurique concentré (il se forme un précipité blanc de sulfate de paraéthylaniline) puis une solution de 38 g de nitrite de sodium (0,55 mole) dans 65 cm<sup>3</sup> d'eau, la température est maintenue au dessous de 20° par un bain de glace. L'agitation est prolongée une demi-heure après l'addition.

Le mélange obtenu est ajouté goutte à goutte à la solution de sel cuivreux et en même temps,

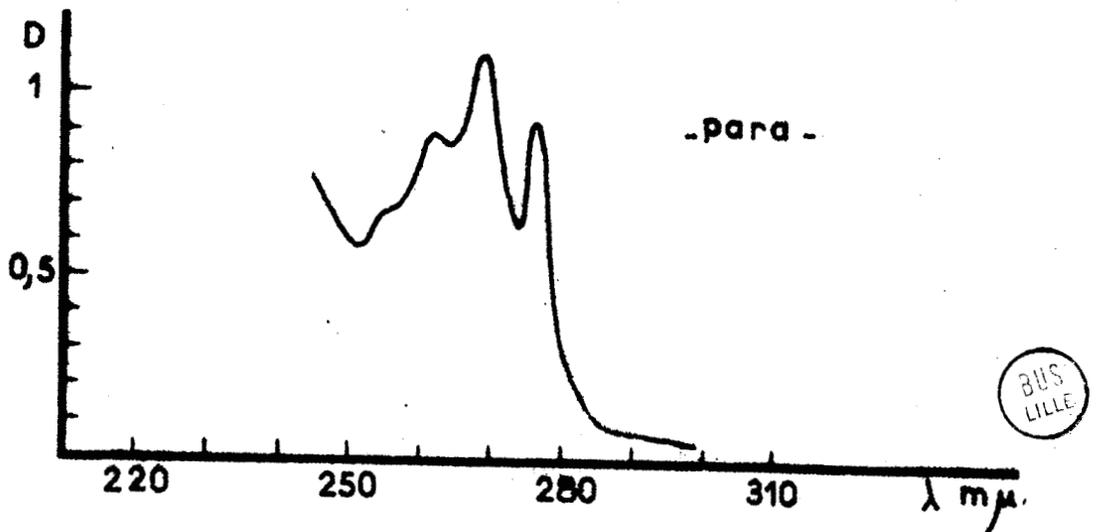
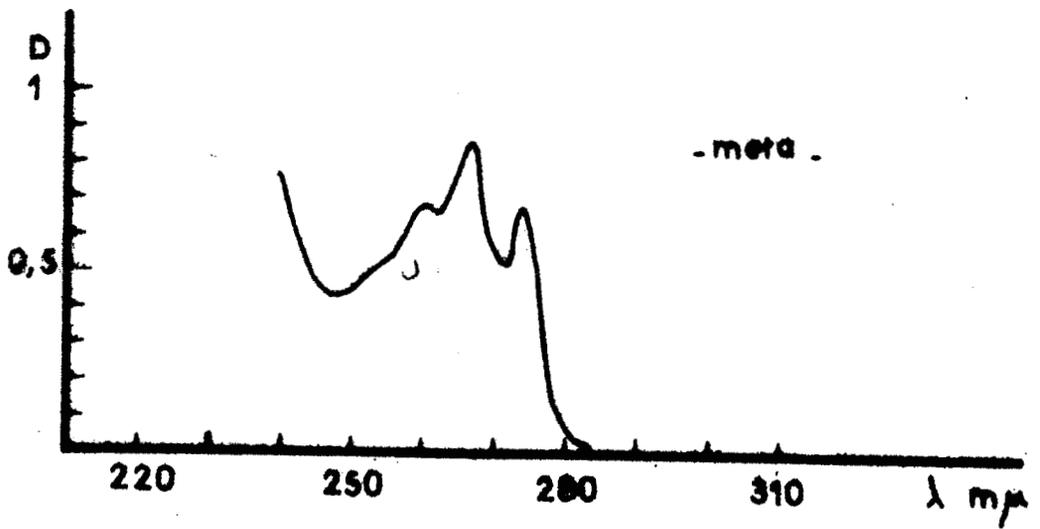
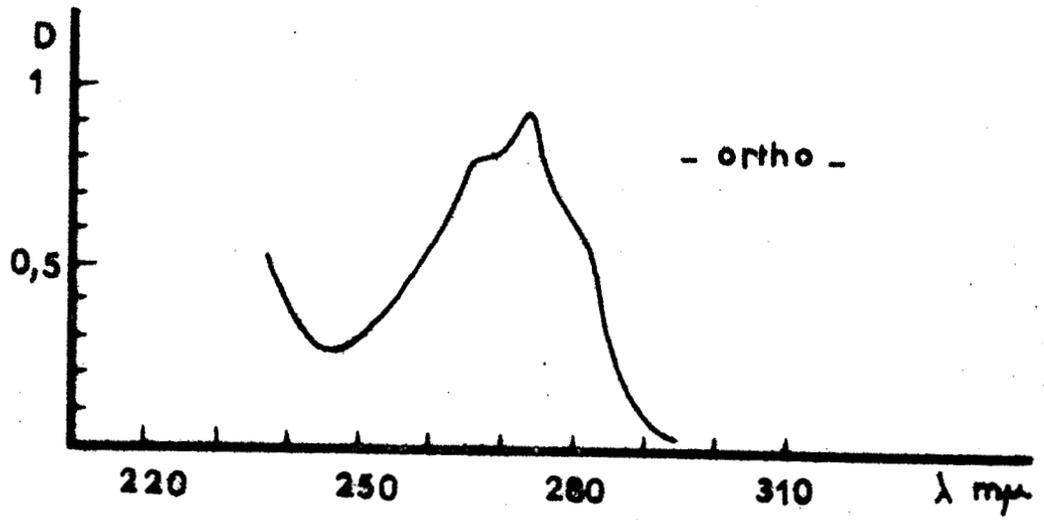


Fig.10 - Spectres U V des bromoéthylbenzènes.  
Solutions à 500 mg/l dans l'éthanol.



(Ethyl-2 phényl)-3 cyclohexène-2 one

Au magnésien de l'orthobromo éthylbenzène obtenu à partir de 11,5 g de Magnésium (0,48 atome g) et 81,5 g de dérivé bromé (0,44 mole), on ajoute 40,6 g d'éther énolique dans l'éther anhydre. On hydrolyse par une solution d'acide sulfurique à 10 %. Après extraction et lavages, le produit de la réaction est distillé. On obtient 28 g de cétone (Rdt = 48 %).

$Eb_1 = 128^\circ$

Semicarbazone : Finst =  $170^\circ$

analyse  $C_{15}H_{19}N_3O$  : % calc. N : 16,33  
tr. 16,46

(Ethyl-3 phényl)-3 cyclohexène-2 one

La préparation, à partir du metabromoéthylbenzène, est identique à la précédente.

On recueille par distillation 34 g de produit (Rdt = 58 %)

$Eb_{1,4} = 150^\circ$

Semicarbazone : Finst =  $210^\circ$

analyse  $C_{15}H_{19}N_3O$  : % calc. N : 16,33  
tr. 16,39

(Ethyl-4 phényl)-3 cyclohexène-2 one

Ce composé est préparé dans les mêmes conditions que les deux précédents. On obtient 34 g de cétone (Rdt = 58 %)

$Eb_1 = 149^\circ$ .

Semicarbazone :  $F_{inst} = 245^\circ$

analyse  $C_{15}H_{19}N_3O$  : % calc. N : 16,33  
tr. 16,42 -  
16,43

Diphényl-1-3 cyclohexadiène (33)

Le magnésien du bromobenzène est préparé à partir de 2,8 g de magnésium (0,117 atome g) et 18,3 g de bromobenzène (0,117 mole) dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On y ajoute une solution de 10 g de phényl-3 cyclohexène-2 one (0,058 mole) dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On hydrolyse par une solution d'acide sulfurique à 10 %. La couche organique est neutralisée, lavée et séchée. Après évaporation de l'éther, le résidu est recristallisé dans l'éthanol : 9,5 g (Rdt = 70 %)

$F = 93^\circ$

litt (17) :  $F = 98 - 9^\circ$

Spectres U V, I R, )

R. M. N. ) voir fig. 1 p.26

analyse  $C_{18}H_{16}$  : % calc. C : 93,1 H : 6,94  
tr. 93,44 6,63

Métaterphényle (33)

Une solution de 4 g du diène précédent dans 30 cm<sup>3</sup> de cymène est chauffée à reflux pendant 4 heures en présence de 1,4 g de catalyseur : Palladium sur charbon à 5 %. La solution est refroidie, filtrée, le solvant distillé. Le produit de la réaction est recristallisé dans l'éthanol : 2,1 g (Rdt = 53 %)

F = 89° : litt (33) F = 86,5 - 86,8

U V :  $\lambda_{max}^{C_2H_5OH} = 247 \text{ m}\mu$  (34 500). I R et R. M. N. : figure 2  
p. 27

analyse C<sub>18</sub>H<sub>14</sub> : % calc. C : 93,88 H : 6,12  
tr. 94,09 6,15

Ethyl-2 métaterphényle

Au magnésien de l'orthobromoéthylbenzène obtenu à partir de 2,8 g de magnésium (0,117 atome g) et de 18,5 g de dérivé bromé (0,1 mole) dans 90 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre en présence d'un peu d'iode, on ajoute une solution de 17,2 g de cétone dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On hydrolyse par une solution d'acide sulfurique à 10 % puis la partie organique est lavée et séchée. Le produit de la réaction est distillé sous vide après évaporation du solvant.

On isole trois fractions de distillation :

- 1) Eb<sub>0,7</sub> = 70 - 117° . 4 g.
- 2) " = 120 - 140° . 8 g. U V :  $\lambda_{max} = 285 \text{ m}\mu$
- 3) " = 149 - 150° . 4 g. U V :  $\lambda_{max} = 240$   
et 305 m $\mu$

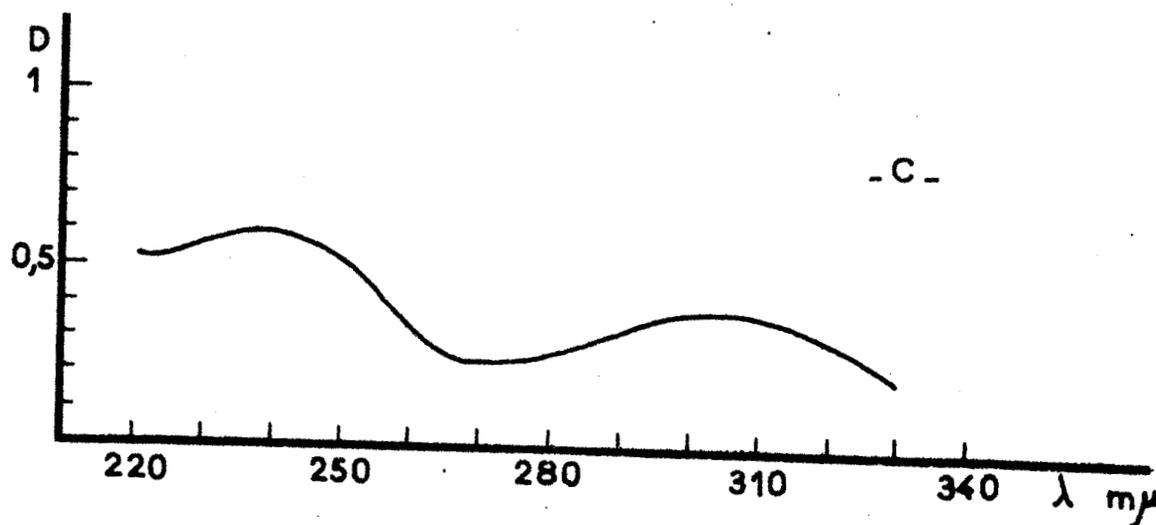
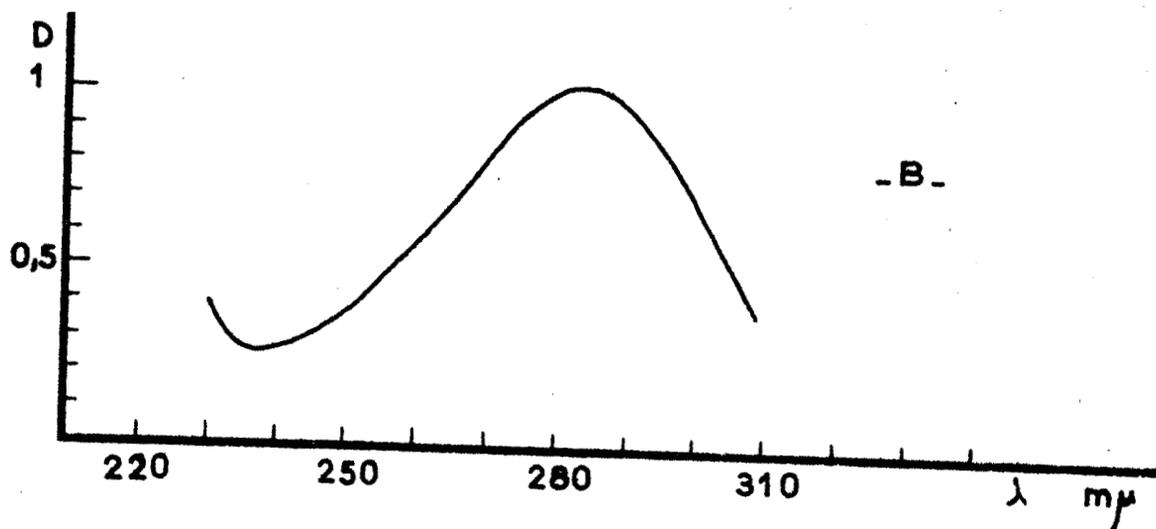
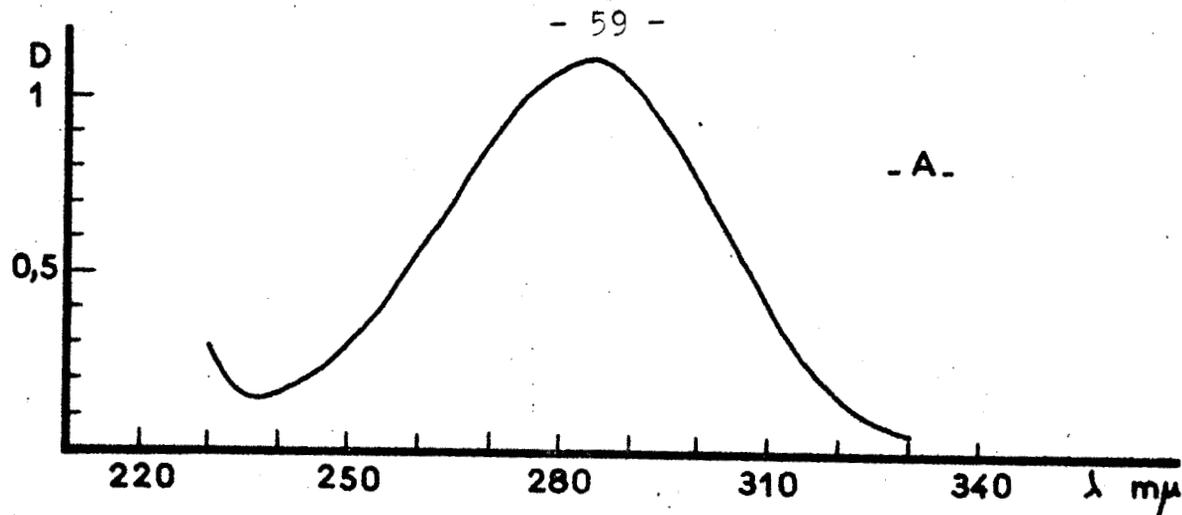


Fig.11 - Préparation du phényl-1 (éthyl-2 phényl)  
-3 cyclohexadiène ; spectres U V de la  
cétone de départ (A) et des 2eme et 3eme  
fractions de distillation du produit obtenu  
(B et C respectivement). Solutions à  
10 mg/1 dans l'éthanol.



Les spectres U V (fig. 11 p.59 ) nous permettent d'identifier la fraction 2) à la cétone initiale et la fraction 3) au diène attendu (Rdt = 15 %). La déshydrogénation sur Palladium est faite dans les mêmes conditions que pour le métaterphényle, le résidu (3,1 g) obtenu après élimination du solvant est directement chromatographie sur alumine de force V (paragraphe II D) (Rdt = 58 %). Puis par chromatographie sur alumine de force II, on obtient l'éthyl-2 métaterphényle pur, liquide ( $n_D^{20} = 1,6318$ ) (voir aussi 3eme chapitre).

Les aluminés pour chromatographie ont d'abord été préparées suivant la méthode de DUPONT, DULOU et VILKAS (75) : après les lavages, l'alumine est séchée à l'étuve jusqu'à ce que l'on obtienne la force désirée. Ensuite nous avons utilisé l'alumine neutre de WOELM-ESCHWEGE de force I ; on obtient l'alumine de force choisie en ajoutant le pourcentage d'eau convenable et en agitant jusqu'à homogénéité parfaite.

#### Ethyl-3 métaterphényle

Le magnésien est préparé à partir de 2,7 g de magnésium et de 18,5 g de metabromoéthylbenzène (0,1 mole). On y ajoute 8,6 g de cétone (0,05 mole) dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Après hydrolyse par l'acide sulfurique dilué, la solution étherée est lavée et séchée.

Le produit de la réaction est distillé sous vide. D'après son spectre U V, la première fraction (5,5 g) est constituée en partie de la cétone

initiale. Le composé cherché est obtenu dans la deuxième fraction : 6 g.

$Eb_1 = 170 - 182^\circ$ , (Rdt = 46 %), U V :  $\lambda_{max} : 248 \text{ m}\mu$

Ce produit est dissout dans le cymène et la solution portée à reflux sur 2,1 g de Pd/C. Après élimination du solvant, on recueille par distillation 3,75 g de produit (Rdt = 63 %) ( $Eb_{0,5} = 167 - 170^\circ$ ).

La chromatographie sur alumine de force V se fait avec un rendement de 85 %.

Le produit pur est obtenu par une seconde chromatographie sur alumine de force II .

$n_D^{20} = 1,6395$  (voir 3eme chapitre).

#### Ethyl-4 métaterphényle

Deux préparations ont été faites sur les mêmes quantités : 2,8 g de magnésium, 18,5 g de parabromoéthylbenzène (0,1 mole) et 8,6 g de cétone (0,05 mole).

Dans la première préparation, le résidu obtenu après évaporation de l'éther est recristallisé dans l'éthanol : 8 g (Rdt = 61 %). Le spectre ultra-violet présente deux maximums à 255 et 309 m $\mu$  (fig. 3 p. 30)

Le produit de la seconde préparation est distillé sous vide : 6 g (Rdt = 46 %), on observe alors un seul maximum dans l'ultraviolet pour  $\lambda_{max} = 251 \text{ m}\mu$  (fig. 3)

Le composé obtenu par recristallisation, déshydrogéné sur Palladium dans les conditions déjà décrites, donne 3,7 g de terphényle (Rdt = 61 %),  
Eb<sub>0,5</sub> = 190 - 206, ultra-violet:  $\lambda_{max} = 251 m\mu$

Le produit, chromatographié sur alumine de force V (Rdt = 65 %) est recristallisé plusieurs fois dans l'éthanol puis chromatographié sur alumine de force II. Il apparaît alors pur à la R. M. N. (F = 54°). Analyse C<sub>20</sub>H<sub>18</sub> Calc. % : C : 92,97 H:7,02  
tr. 92,67 7,13

#### Diéthyl-2-2" métaterphényle

La préparation est faite dans les mêmes conditions que les précédentes sur les quantités suivantes : 2,7 g de Magnésium (0,112 atome g), 18 g d'orthobromoéthylbenzène (0,097 mole) et 15 g d'(éthyl-2 phényl)-3 cyclohexène-2 one (0,075 mole). Par distillation sous vide, on isole : une 1ere fraction (10,5 g, Eb<sub>13</sub> = 126 - 150° ; U V : 1 maximum entre 265 et 270 m $\mu$ ) qui est constituée en majeure partie de la cétone initiale ; une 2eme fraction (5,15 g, Eb<sub>1,5</sub> = 167 - 178° , U V : deux maximums à 232 et 278 m $\mu$ ) qui contient essentiellement le composé attendu (Rdt = 24 %).

Après déshydrogénation sur Palladium, filtration du catalyseur et évaporation du cymène, le produit brut est directement chromatographié sur alumine de force II. Il est alors cristallisé : F = 46° (voir

aussi 3eme chapitre).

analyse  $C_{22}H_{22}$ , % calc : C : 92,25    H: 7,74  
tr.                    92,13        7,83

### Diéthyl-2-3" métaterphényle

Quantités de réactifs : 2,7 g de magnésium (0,112 atome), 18 g d'orthobromoéthylbenzène (0,097 mole) et 15 g d'(éthyl-3 phényl)-3 cyclohexène-2 one (0,075 mole).

#### Distillation :

Après avoir éliminé une première fraction de bas point d'ébullition (1,7 g), on recueille deux fractions (12,5 g ;  $Eb_{0,7} = 87$  à  $135^{\circ}$ ) ayant même spectre U V ( $\lambda_{max} = 285 \text{ m}\mu$ ) et correspondant à la cétone initiale, puis une quatrième (3 g ;  $Eb_{0,5} = 144 - 150^{\circ}$ ) qui d'après son spectre U V ( $\lambda_{max} = 241$  et  $300 \text{ m}\mu$ ) correspond au produit attendu (Rdt = 13,5 %).

Cette dernière fraction est déshydrogénée sur Palladium (Rdt = 83 %) puis chromatographiée, sans nouvelle distillation, sur alumine de force V (Rdt = 71 %).

Le produit est enfin purifié sur alumine de force II.  $n_D^{20} = 1,6141$  (voir 3eme chapitre)

### Diéthyl-2-4" métaterphényle

Quantités de produits mis en réaction : 1,78 g de magnésium (0,112 atome), 10 g de paraéthylbromobenzène (0,054 mole) et 12 g d'(éthyl-2 phényl)-3 cyclohexène-2 one (0,06 mole).

Distillation sous vide

La 1ere fraction (6g,  $Eb_{1,5} = 117 - 136^\circ$ ) est composée en grande partie de la cétone de départ.

La 2eme fraction (4,1 g ;  $Eb_{1,5} = 156 - 176^\circ$ ) dont le spectre U V présente deux maximums à  $243 \text{ m}\mu$  et à  $305 \text{ m}\mu$  (très faible), correspond au produit attendu (Rdt = 25 %).

La déshydrogénation sur Palladium (Rdt = 80 %) est suivie d'une chromatographie sur alumine de force V.

Puis le produit est purifié sur alumine de force II ;  $n_D^{20} = 1,6170$  (voir 3eme chapitre) analyse  $C_{22}H_{22}$ , % calc. C : 92,25 H : 7,74

tr.	92,14	7,94
-----	-------	------

Diéthyl-3-3" métaterphényle

Produits de départ : 1,78 g de magnésium (0,074 atome), 12 g de metabromoéthylbenzène (0,064 mole) 10 g d'éthyl-3 phényl)-3 cyclohexène-2 one (0,05 mole).

Distillation sous vide

La première fraction (6,3 g) est constituée en grande partie de la cétone initiale. La seconde (4,9 g ;  $Eb_{0,5} = 167 - 177^\circ$ ) correspond au produit attendu d'après son spectre U V :  $\lambda_{max}$  à  $249 \text{ m}\mu$ , inflexion à  $305 \text{ m}\mu$  . (Rdt = 33,5 %).

La déshydrogénation et la chromatographie sur alumine de force V se font avec un rendement global de 53 %.

Enfin le produit est purifié sur alumine de force II ( $n_D^{20} = 1,6228$ ), (voir 3eme chapitre).

Diéthyl-3-4" métaterphényle

Quantités de produits mis en réaction : 1,78 g de magnésium (0,074 atome g), 12 g de metabromoéthylbenzène (0,064 mole) et 10 g d'(éthyl-4 phényl)-3 cyclohexène-2 one (0,05 mole).

Par distillation sous vide, on recueille deux fractions, la première (5,2 g) contient surtout la cétone de départ, la seconde (4,65 g ;  $Eb_{0,7} = 180 - 190^\circ$  ; U V :  $\lambda_{max} = 251 m\mu$  et inflexion à  $310 m\mu$ ) correspond au composé attendu.

Le produit, déshydrogéné sur Palladium, est directement chromatographié sur alumine de force V (Rdt = 63 %) et enfin purifié sur alumine de force II ;  $n_D^{20} = 1,6250$  (voir 3eme chapitre) analyse  $C_{22}H_{22}$ , % calc : C : 92,25 H : 7,74  
tr. 91,99 8,00

Diéthyl-4-4" métaterphényle

Quantités de réactifs : 1,78 g de magnésium (0,074 atome g), 12 g de parabromoéthylbenzène (0,064 mole) et 10 g d'(éthyl-4 phényl)-3 cyclohexène-2 one (0,05 mole).

On isole deux fractions de distillation : la première (6 g) est constituée de la cétone initiale, la deuxième (4,2 g ;  $E_{b_{0,7}} = 182 - 192^\circ$ ) d'après son spectre U V ( $\lambda_{max} = 257 \text{ m}\mu$ , inflexion à 295 - 300  $\text{m}\mu$ ) correspond au produit attendu (Rdt = 28 %).

Après déshydrogénation sur Palladium et élimination du cymène, le résidu a été recristallisé plusieurs fois dans l'éthanol. Ainsi, la chromatographie sur alumine de force V n'a pas été nécessaire. Mais il a cependant fallu le chromatographier sur alumine de force II pour l'obtenir parfaitement pur à la R. M. N.,  $F = 90,5$ , (voir 3eme chapitre).

#### Diphényl-1-3 cyclohexane

Une solution de 0,15 g de diphényl-1-3 cyclohexadiène dans 25  $\text{cm}^3$  d'éthanol est agité, en présence de Nickel de Raney fraîchement préparé, sous une atmosphère d'hydrogène, la réaction dure trois heures. Le produit obtenu est liquide, son spectre U V est pratiquement identique à celui du métaterphényle ( $\lambda_{max} = 247 - 250 \text{ m}\mu$ ) avec un coefficient d'absorption moléculaire plus faible. Son spectre I R diffère de ceux du métaterphényle et du diène de départ, ce qui permet une analyse par l'infra-rouge des produits chromatographiés.

#### Carbéthoxy-6 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one (62)

A une solution contenant 10 g de sodium dans 300  $\text{cm}^3$  d'éthanol, on ajoute 100 g de chalcone préparée selon (61) (0,48 mole) dans 350  $\text{cm}^3$  d'éthanol et



diphényl-3-5 cyclohexène-2 one (1 mole) puis 195 g d'iodure d'éthyle (1,25 mole). On chauffe à reflux jusqu'à réaction acide du mélange (deux heures et demie). Le produit de la réaction cristallise par refroidissement. Après une recristallisation dans l'éthanol, le rendement est de 80 % : 279 g.

F = 138°5

litt (64) : F = 138°

Ethyl-6 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one (64)

Une solution de 18,5 g d'éthyl-6 carboxéthyl-6 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one (0,053 mole) dans 500 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 185 cm<sup>3</sup> d'acide bromhydrique (48 %) est chauffée à reflux pendant trois heures et demie. Après refroidissement, on neutralise par la soude. Le produit de la réaction est recristallisé plusieurs fois dans l'éthanol. Le rendement final est de 50 %.

F = 80°

litt (64) F = 83°

analyse C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O, % calc : C : 86,91 H : 7,29

tr. 86,89 7,25

spectres U V : tableau V p. 41 ; I R : fig. 7 r. 42 ;

R. M. N. : fig. 8 p. 43.

Ethyl-4 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one

On agite et on chauffe à reflux un mélange contenant 100 g de butyrophénone (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) préparée selon (65) (0,675 mole), 24,6 g de benzalacétone (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH = CH-CO-CH<sub>3</sub>) (0,168 mole) et 10 cm<sup>3</sup> d'une solution de potasse dans le méthanol (conc. = 3 mole par litre). Après 30 minutes, le mélange est refroidi, neutralisé et lavé à l'eau. La couche organique est reprise à l'éther,

séchée et distillée. On obtient 13,8 g de produit (Rdt = 30 %)  $Eb_{0,8} = 194 - 190^{\circ}$ ; F = 86,5

analyse  $C_{20}H_{20}O$ , % calc : C : 86,91 H : 7,29  
tr. 86,70 7,34

semicarbazone : F = 248°

analyse  $C_{21}H_{23}N_3O$ , % calc : N : 12,60  
tr. 12,78

spectres U V : tableau V p.43 ; IR : fig. 7 p.41 , R. M. N. fig. 8 p. 42.

#### Ethyl-5' métaterphényle

Le bromure d'éthylmagnésium est préparé à partir de 1,44 g de magnésium (0,06 atome g) et de 6 g de bromure d'éthyle (0,055 mole) dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On ajoute 12,4 g de diphenyl-3-5 cyclohexène-2 one (0,05 mole) dans un mélange à 50 % d'éther et de benzène anhydres (200 cm<sup>3</sup>). Après hydrolyse par 150 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide sulfurique à 10 %, la partie organique est traitée par le carbonate de sodium, lavée à l'eau et séchée. On distille les solvants puis le produit :

- après avoir éliminé une tête (0,5 g), on recueille deux fractions ( $Eb_1 = 160 - 175^{\circ}$ , 4,5 g et 4 g) qui sont un mélange de cétone et de terphényle. Ces deux fractions sont chromatographiées sur une alumine de force V pour être débarassées de la cétone. On obtient 4,5 g de terphényle (Rdt global pour le magnésien et la chromatographie : 34 %)

Le produit, purifié sur alumine de force II, se présente sous forme de cristaux,  $F = 52$ , (voir spectre R. M. N. : fig. 9 p. 146) analyse  $C_{20}H_{18}$ ,  
% calc : C : 92,97 H:7,02  
tr.            92,99        6,99

#### Ethyl-4' métaterphényle

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on chauffe doucement un mélange contenant 20 cm<sup>3</sup> de diéthylène glycol, 1,2 g de potasse, 1 g d'hydrazine hydratée (0,02 mole) et 2,76 g d'éthyl-6 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one (0,01 mole). Quand la température du ballon atteint 165°, l'azote commence à se dégager. Le mélange est laissé à reflux pendant une heure puis refroidi et extrait à l'éther. Après lavages à l'eau, la solution étherée est distillée. On obtient 1,94 g de produit ( $Eb_2 = 168 - 174^\circ$ ) (Rdt = 74 %) qui est chromatographié sur alumine de force V (Rdt = 79 %) puis déshydrogéné sur Palladium : 1,19 g (Rdt = 79 %).

Ensuite une chromatographie sur alumine de force II permet d'obtenir l'éthyl-4' métaterphényle liquide, incolore, pur à la R. M. N.

#### Ethyl-2' métaterphényle

Une solution contenant 2,4 g de potasse, 2 g d'hydrazine hydratée (0,04 mole) et 5,52 g d'éthyl-4 diphényl-3-5 cyclohexène-2 one (0,02 mole) dans 40 cm<sup>3</sup> de diéthylène glycol est chauffée progressivement dans un ballon muni d'un réfrigérant. A 135°,

l'azote commence à se dégager. On laisse une heure à reflux puis le contenu du ballon est refroidi et traité comme dans l'opération précédente. On obtient 3,36 g de produit ( $Eb_2 = 162 - 165$ ) (Rdt = 64 %).

La chromatographie sur alumine de force V se fait avec un rendement de 91 % et la déshydrogénation sur Palladium avec un rendement de 73 %. On obtient ainsi 2,43 g d'un liquide visqueux incolore qui est chromatographié sur une alumine de force II. Le terphényle purifié fond à  $70,5 - 72,5^\circ$  et apparaît pur à la R. M. N.

### 3eme CHAPITRE

---

#### PROPRIETES DES ETHYLTERPHENYLES PREPARES ANALYSE DES MELANGES

---

#### I ETAT PHYSIQUE

Les éthylterphényles dont nous venons de décrire la préparation se présentent soit sous forme de liquides visqueux incolores, soit sous forme de cristaux blancs de point de fusion généralement inférieur à celui du métaterphényle (tableau VI).

TABLEAU VI

liquides	$n_D^{20}$	Solides	F
éthyl-2 métaterphényle	1,6318	éthyl-4 métaterphényle	54
" -3	1,6395	" -2'	70,5 - 72,5
" -4'		" -5'	52
diéthyl-2-3"	1,6141	diéthyl-2-2"	46
" -2-4"	1,6170	" -4-4"	90,5
" -3-3"	1,6228		
" -3-4"	1,6250		

II PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES

A) Ultra-violet :

Les spectres U V sont pris en solution dans l'éthanol sur un spectrophotomètre Jobin et Yvon.

Le métaterphényle présente à 247 m $\mu$  un maximum d'absorption que l'on fait généralement correspondre à la bande 203 m $\mu$  du benzène (76). Dans le cas des éthylmétaterphényles, la position du maximum est légèrement affectée par la nature de la substitution ;

on peut établir quelques relations entre l'increment relatif au métaterphényle et le type de substitution correspondant.

Nous avons rassemblé dans le tableau VII les valeurs de  $\lambda_{max}$  et les coefficients d'absorption moléculaire du métaterphényle et des éthyl- et diéthyl-métaterphényles préparés.

Substitutions méta : (-3, -5' et -3-3")

Ce type de substitution qui n'affecte pas la **résonance** des noyaux aromatiques a très peu d'effet sur la valeur de  $\lambda_{max}$ .

Substitutions ortho (-2 et -2-2")

On observe un effet hypsochrome qui est certainement une conséquence de la non planéité de la molécule.

Substitutions para (-4 et -4-4")

La substitution en para a l'effet bathochrome habituel (ex : toluène et paraxylène).

On remarque que les effets bathochromes sont en même temps hyperchromes et que les effets hypsochromes sont également hypochromes comme c'est le cas en général.

Cas de plusieurs substitutions de type différent :

On observe généralement un étalement de la bande d'absorption (-2-3" et -2-4"). La valeur des  $\lambda_{max}$  est une moyenne qui rend compte des effets des

différentes substitutions.

Seul, l'éthyl-2' métaterphényle ne présente aucun maximum dans la région explorée (220 - 320  $m\mu$ ). Cette particularité est certainement due à l'importance de l'encombrement stérique dans la molécule.

Enfin, pour tous les autres, les coefficients d'absorption moléculaire sont variables et la valeur des  $\Delta\lambda_{max}$  est très faible en comparaison de la largeur des bandes. Aussi l'ultra-violet ne peut-il être d'aucun secours pour une analyse des mélanges d'éthylterphényles.

TABLEAU VII

Composés	$\lambda_{\max}$ $\text{m}\mu$ <sup>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sup>	$\Delta\lambda_{\max}$ $\text{m}\mu$ <sup>*</sup>	$\epsilon_{\max}$
métaterphényle	247		34 500
éthyl-2 "	243	- 4	31 000
éthyl-3 "	248,5	+ 1,5	34 600
éthyl-4 "	251	+ 4	46 700
éthyl-2' <sup>**</sup> "			
éthyl-4' "	242	- 5	26 700
éthyl-5' "	248	+ 1	39 200
diéthyl-2-2" "	234	-13	22 200
diéthyl-2-3" "	243,5	- 3,5	27 200
diéthyl-2-4" "	247	0	28 300
diéthyl-3-3" "	249	+ 2	37 800
diéthyl-3-4" "	252	+ 5	40 600
diéthyl-4-4" "	253	+ 6	47 500

\* increment relatif au métaterphényle non substitué.

\*\* spectre sans maximum ( $\epsilon$  décroît quand  $\lambda$  augmente)  
 $\epsilon = 23\ 700$  pour  $\lambda = 230\ \text{m}\mu$

B) Infra-rouge :

Les spectres I R sont tracés sur un appareil Perkin-Elmer modèle 21. Les terphényles liquides sont pris sous forme de films d'épaisseur 2/100 mm et les autres en pastilles de bromure de potassium (2 mg pour 300 mg de KBr) (figures 13 à 16 p. 80 à 83).

Tout d'abord, la région  $900 - 700\text{cm}^{-1}$  nous a permis de vérifier la structure des différents isomères préparés. Selon BELLAMY (58) les vibrations de déformation des liaisons C - H hors du plan d'un noyau aromatique donnent lieu à des bandes caractéristiques du type de la substitution (fig. 12)

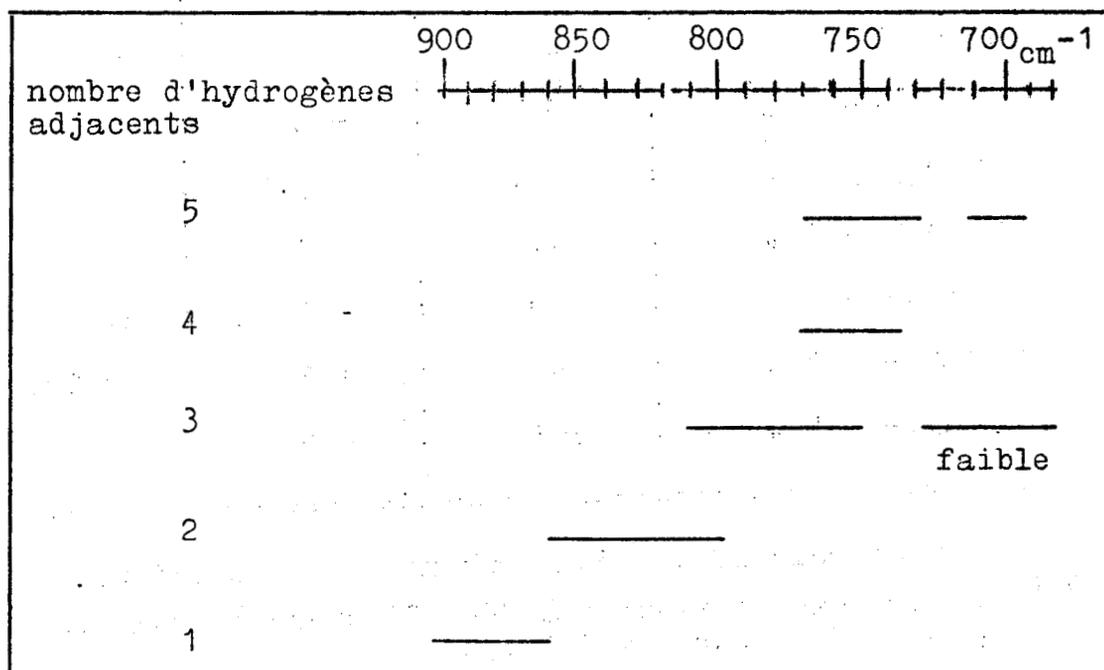


Fig. 12 : fréquences caractéristiques des substitutions d'un noyau benzénique.

Dans les cas de polysubstitution complexe, d'autres bandes plus faibles peuvent apparaître dans les autres régions. Aussi, nous sommes-nous intéressés particulièrement aux bandes les plus intenses de chaque spectre.

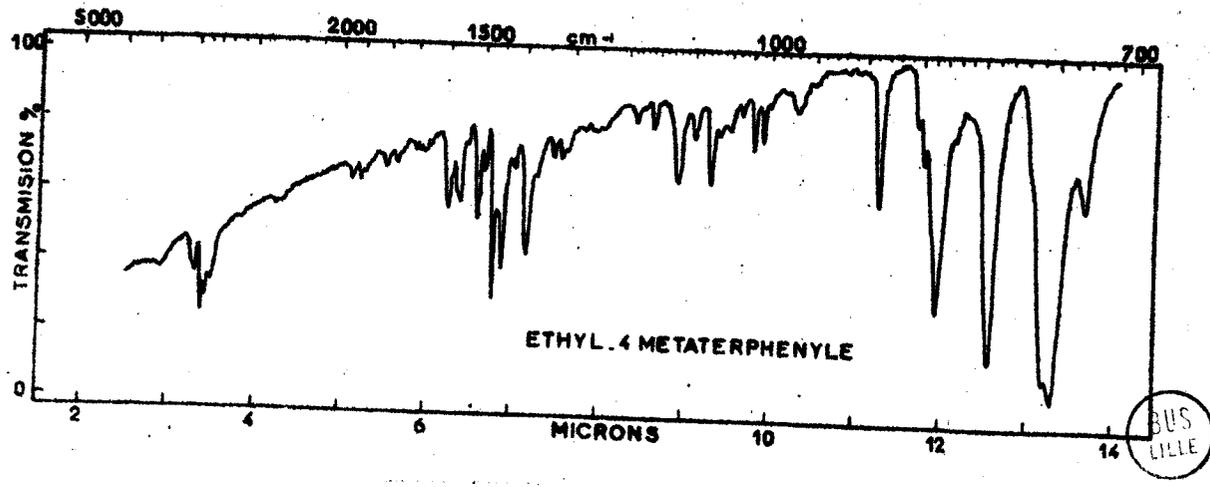
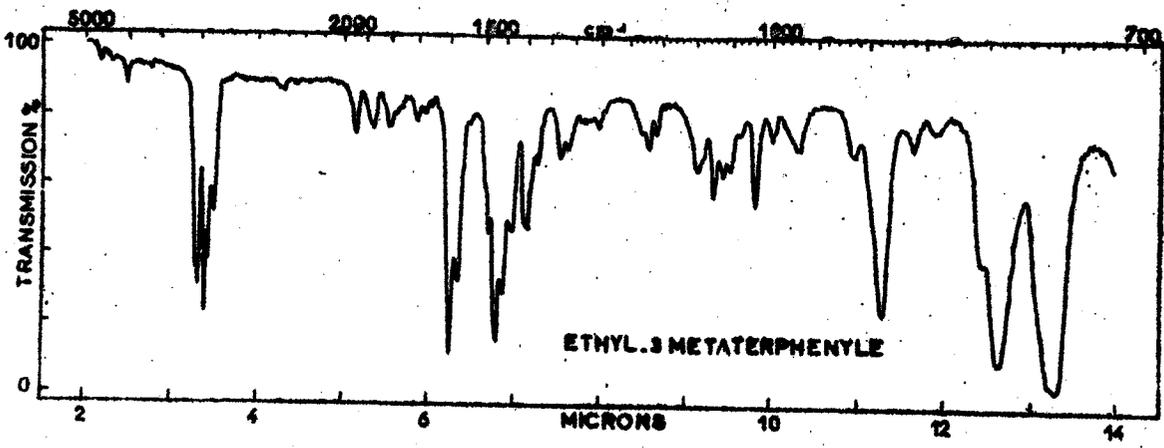
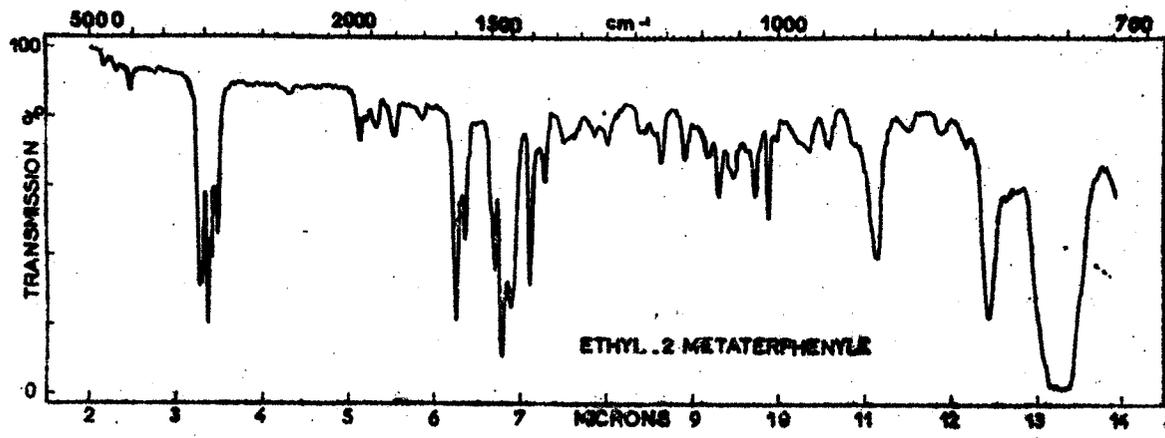
Nous avons relevé (tableau VIII) la position de ces bandes pour le métaterphényle, les éthyl- et diéthyl- métaterphényles préparés. (tableau VIII, p.79 )

L'intensité des bandes est généralement en rapport avec le nombre de substitutions analogues qui leur correspondent. Ainsi par exemple, la bande 3 H ( $783 \text{ cm}^{-1}$ ) du diéthyl-3-3" métaterphényle, qui est due à 3 groupes de trois protons adjacents est très intense. De même, la bande 1 H, assez faible pour les composés qui comportent seulement 1 atome d'hydrogène isolé, se présente avec une intensité accrue pour le diéthyl-3-3" métaterphényle qui a trois substitutions en -1-3 et pour l'éthyl-5' métaterphényle dont le noyau central est substitué en 1-3-5. Cependant, l'éthyl-4' métaterphényle présente aussi une bande 1 H relativement importante alors que sa molécule ne comporte qu'un proton isolé.

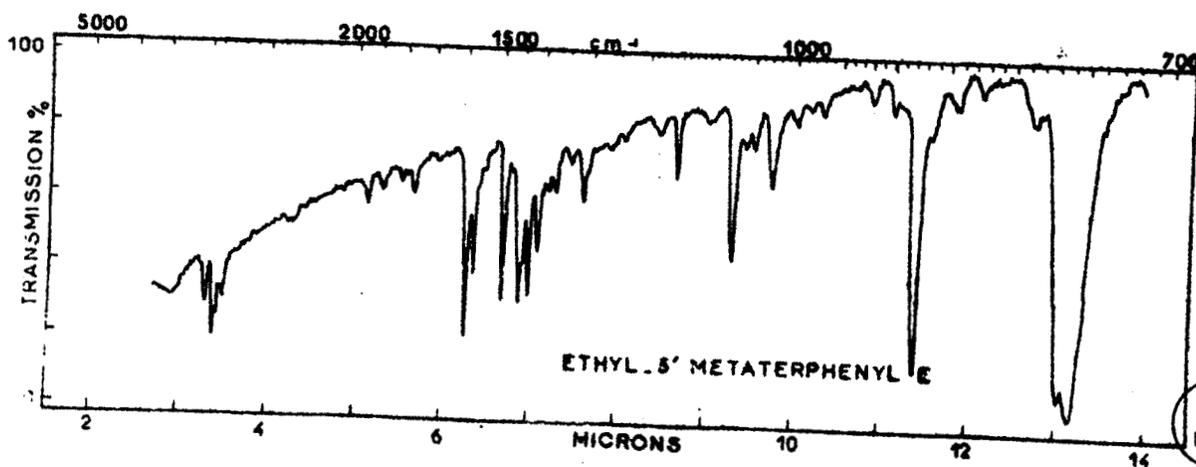
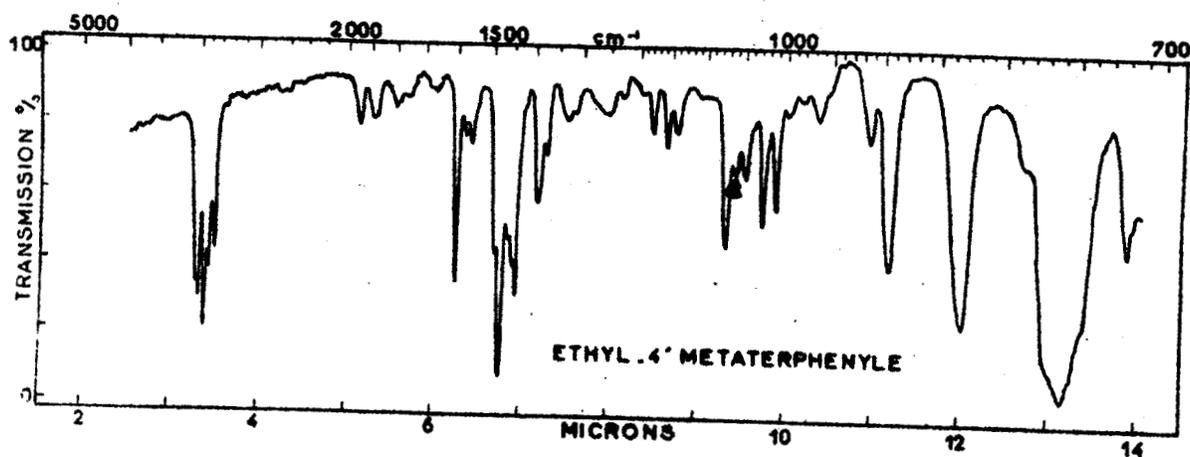
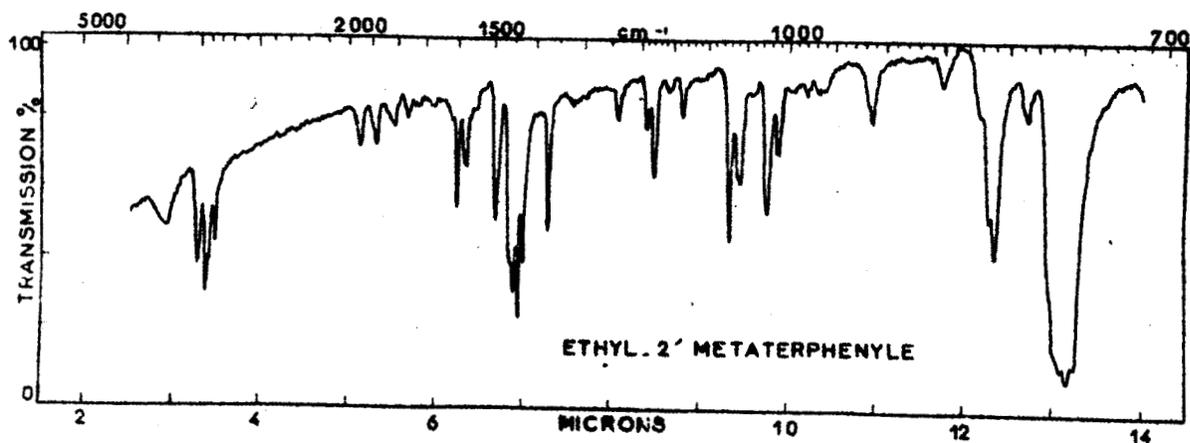
On peut noter d'autre part que l'on n'observe qu'une faible absorption dans les régions qui doivent être en principe transparentes. Aussi l'éthyl-5' métaterphényle ne présente que des raies très faibles entre  $860$  et  $770 \text{ cm}^{-1}$ :

TABLEAU VIII

Composés	Position des bandes d'absorption $\text{cm}^{-1}$			
	1 H 900-860	2 H 860-800	3 H 810-750	4H et 5H 770-735
métaterphényle	893-887		806	748
éthyl-2 "	898		804	756
" -3 "	888		793	756
" -4 "	889	839	796	759-753
" -2' "			815-810	759
" -4' "	895	832		760
" -5' "	878			768-760
diéthyl-2-2" "	904		806	758
" -2-3" "	890		790	758-740
" -2-4" "	902	839	798	758
" -3-3" "	886		783	738 faible
" -3-4" "	888	835	788	760-740 faibles
" -4-4" "	893	851-838	793	

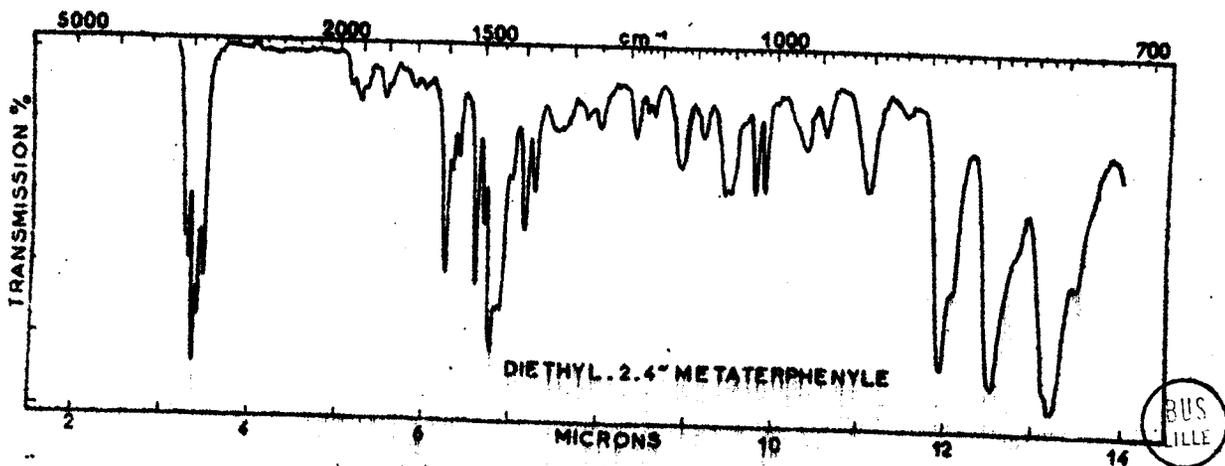
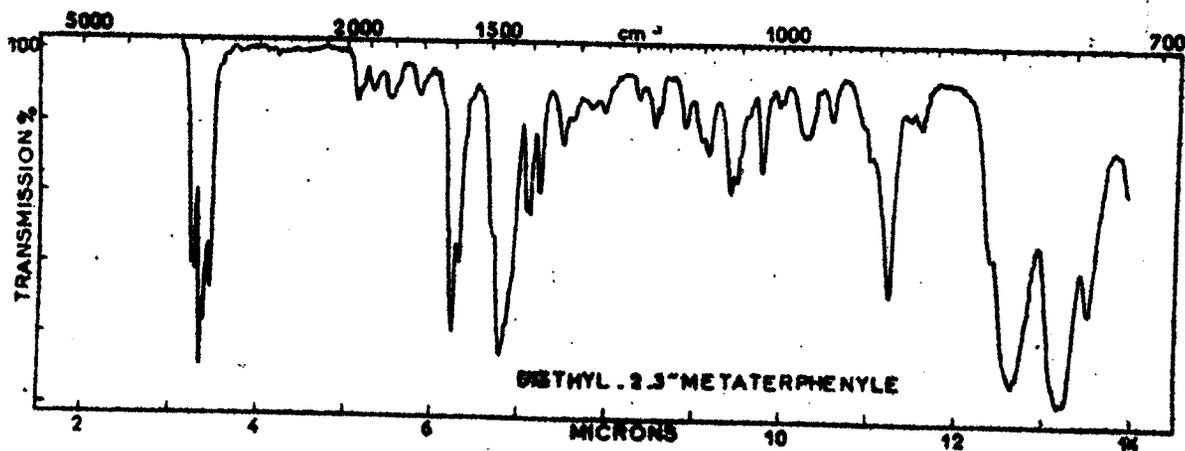
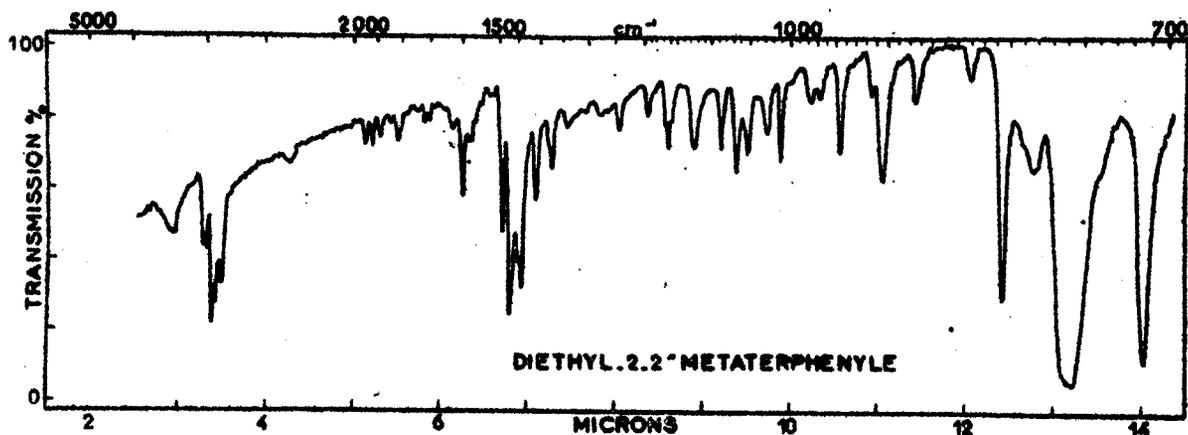


- Fig.13 -



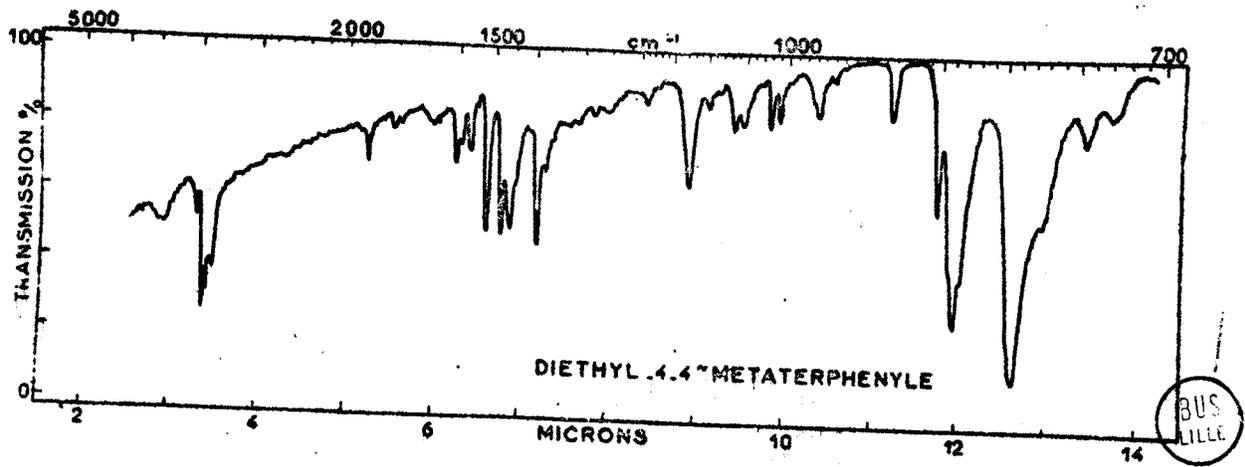
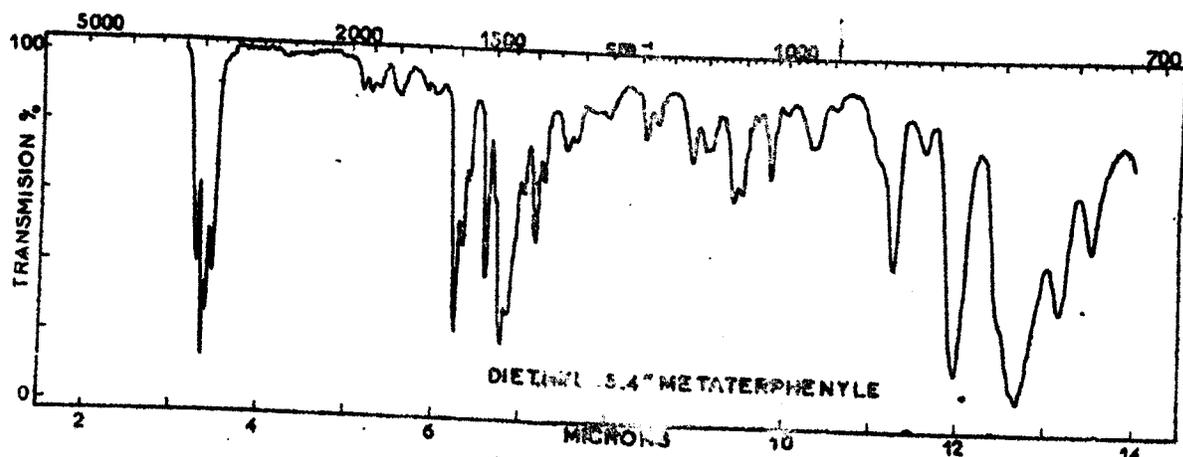
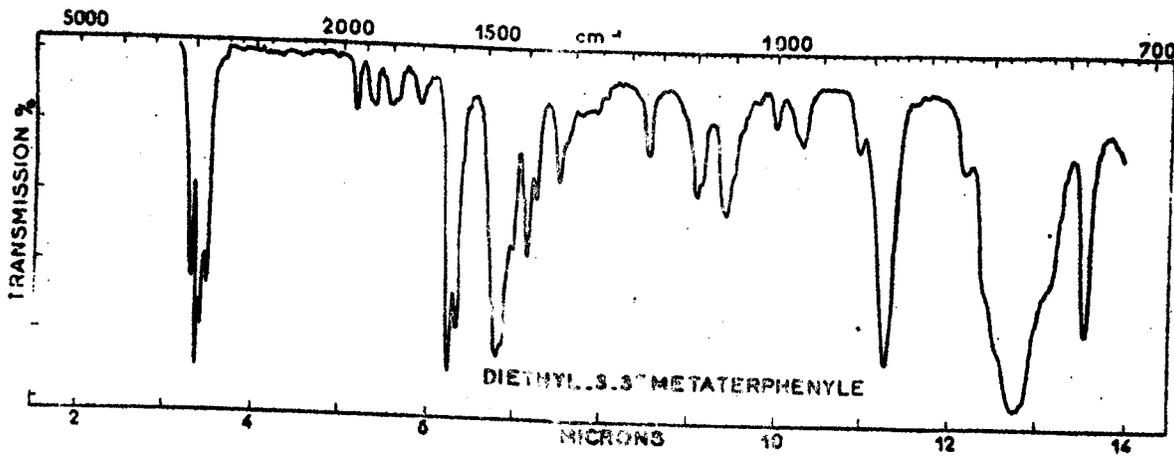
BUS  
LILLE

- Fig.14 -



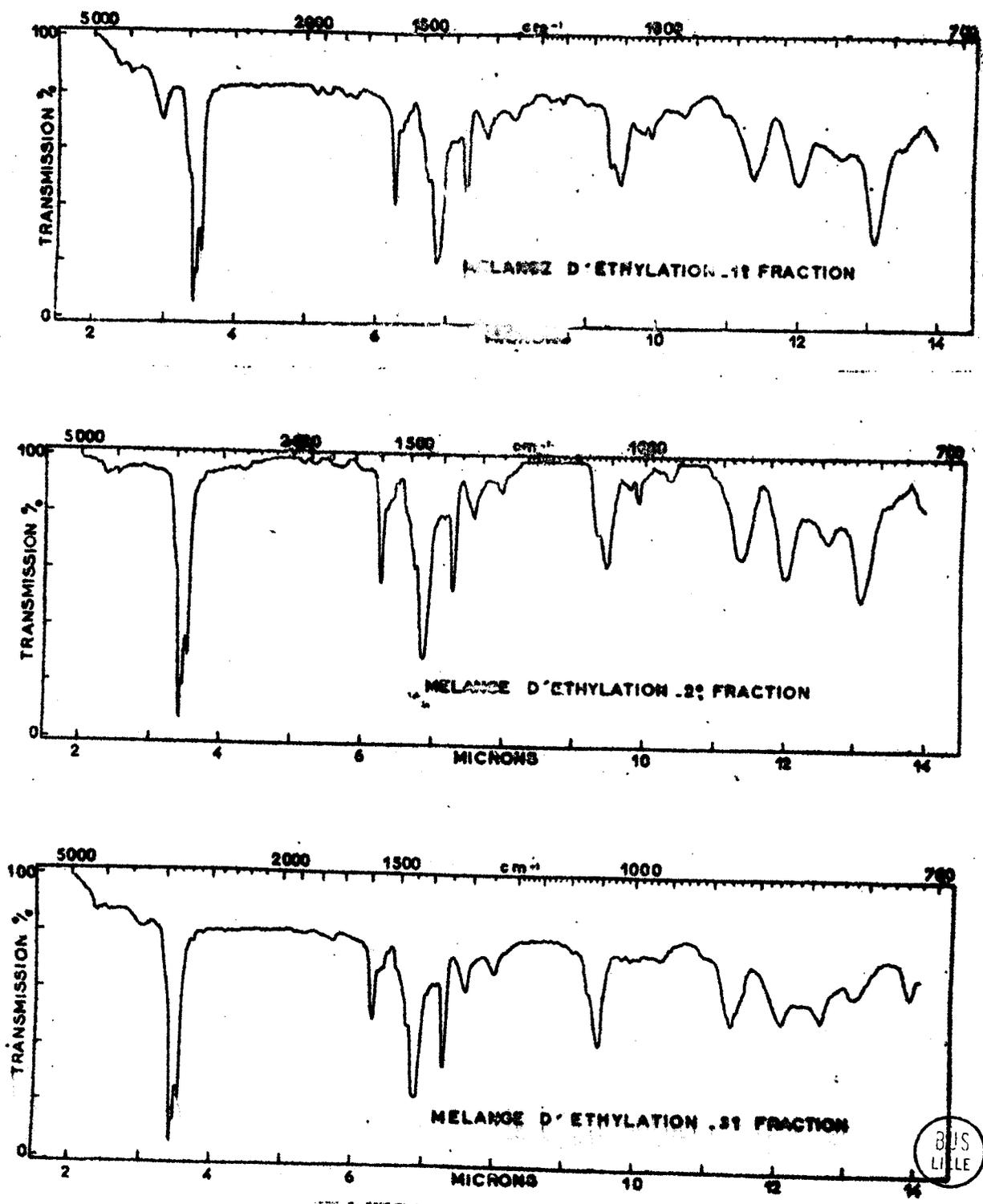
BUS  
ILLE

- Fig 15 -



BUS  
LILLE

- Fig. 16 -



- Fig 17 -

Une monosubstitution et une disubstitution en ortho ne peuvent être différenciées vers  $750 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant pour les éthylterphényles préparés, l'examen de la région  $3\ 000 \text{ cm}^{-1}$  apporte un complément d'information dans ce cas.

Nous pouvons attribuer les fréquences  $3\ 000\text{-}3\ 100 \text{ cm}^{-1}$  aux vibrations  $\nu$  (C-H) des noyaux aromatiques et  $2\ 885\text{-}2\ 895 \text{ cm}^{-1}$  à ces mêmes vibrations dans les groupes éthyle. Leur séparation est assez bonne et leur intensité relative, après comparaison des mono- et des diéthylmétaterphényles, permet de déterminer qualitativement s'il s'agit d'une mono ou d'une disubstitution.

Pour l'analyse des mélanges d'alkylation, nous avons cherché dans ces spectres d'autres bandes pouvant être attribuées sans ambiguïté aux noyaux aromatiques d'une part et aux groupes éthyle d'autre part.

D'après BELLAMY (58), les vibrations squelettales C = C aromatiques se manifestent par quatre bandes à  $1\ 600$ ,  $1\ 580$ ,  $1\ 500$  et  $1\ 450 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas des métaterphényles, les deux premières, en particulier sont bien isolées. Au contraire, la caractérisation du groupe éthyle à l'aide des vibrations de déformation des C-C (77) n'est pas possible car les bandes  $1\ 450 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  ( $\text{CH}_3$ ) asymétrique) et  $1\ 465 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  ( $\text{CH}_2$ )) se chevauchent avec celles des vibrations squelettales aromatiques ( $1\ 450 \text{ cm}^{-1}$ ), et enfin, la bande de déformation symétrique du groupement méthyle ( $1\ 385\text{-}1\ 370 \text{ cm}^{-1}$ ) n'a pu être déterminée de façon précise et générale.

Nous avons déjà noté que les fréquences de vibration de valence ( $\nu$  C-H) correspondant aux noyaux aromatiques et aux groupes éthyle étaient assez bien séparées et nous avons pensé pouvoir faire un dosage du degré de substitution dans cette région. Mais pour les mélanges d'alkylation, l'intensité des bandes  $2990\text{ cm}^{-1}$  est accrue au point que la séparation des deux groupes disparaît totalement (fig. 17 p.84) même avec un appareillage de haute résolution (Beckmann, modèle I R 9). Ceci rend impossible un dosage quantitatif mais laisse supposer un degré de substitution élevé. On remarque également la faible intensité des bandes de la région  $900 - 700\text{ cm}^{-1}$ , en particulier celles qui correspondent à une monosubstitution et à une disubstitution ortho sont pratiquement inexistantes.

Il est peut-être possible de mesurer le nombre d'atomes d'hydrogènes total par molécule de terphényle en rapportant l'aire des bandes  $\nu$  (C-H) à celle de la bande  $\nu$  (C=C) aromatique à  $1600\text{ cm}^{-1}$  mais l'appareillage dont nous disposons ne nous a pas permis de faire cet essai. Nous avons pourtant noté que KAPLAN (5) avait identifié et dosé par l'infra-rouge un mélange des isomères 4-et 4'-du monoisopropylmétaterphényle.

### C) Résonance Magnétique Nucléaire\* :

Les spectres de R. M. N. des éthyl-métaterphényles présentent 3 multiplets (fig. 18 à 21 p.89-92). Le premier ( $\tau = 2-3$ ) correspond aux protons aromatiques, le second ( $\tau = 7-7,7$ ) à ceux du groupe  $\text{CH}_2$

et le troisième à ceux du groupe  $\text{CH}_3$  ( $\tau = 8,5-9,5$ ).

Pour tous les spectres, l'intégrale donne une valeur correcte du nombre des protons de chaque groupe.

Les monoéthylterphényles et les diéthylterphényles symétriques présentent la structure fine d'un groupe éthyle (un quadruplet et un triplet). Les spectres des diéthylmétaterphényles dissymétriques se présentent, dans la région  $\tau = 7-9,5$ , comme la superposition de ceux des deux monoéthylmétaterphényles correspondants.

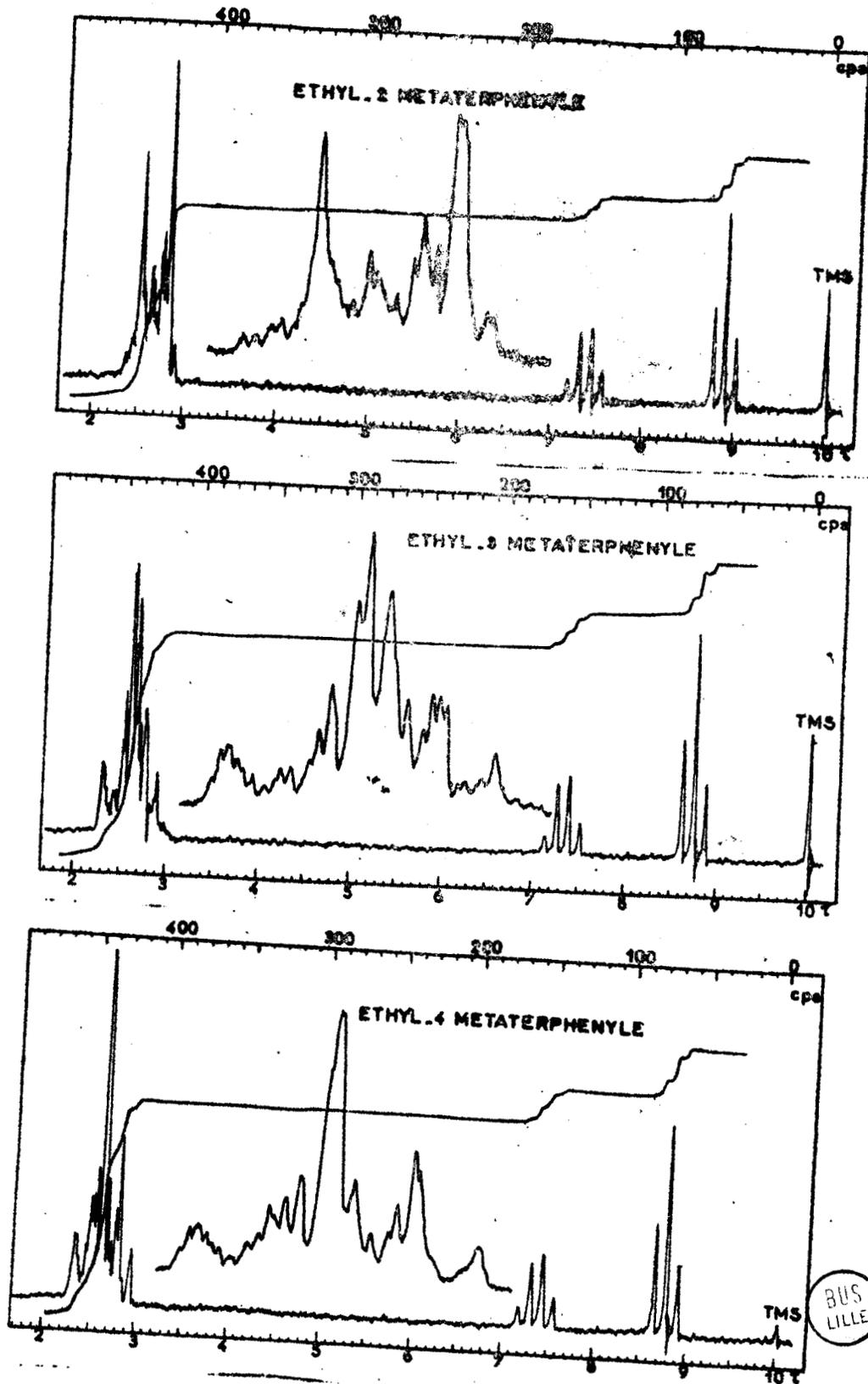
Nous avons relevé dans le tableau IX la position centrale de chaque multiplet.

\* Nous remercions bien vivement Monsieur D. GAGNAIRE, Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble (laboratoire du C. E. N. G.) et Monsieur A. THUILLIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen, qui ont accepté de faire effectuer nos spectres de R. M. N.

TABLÉAU IX

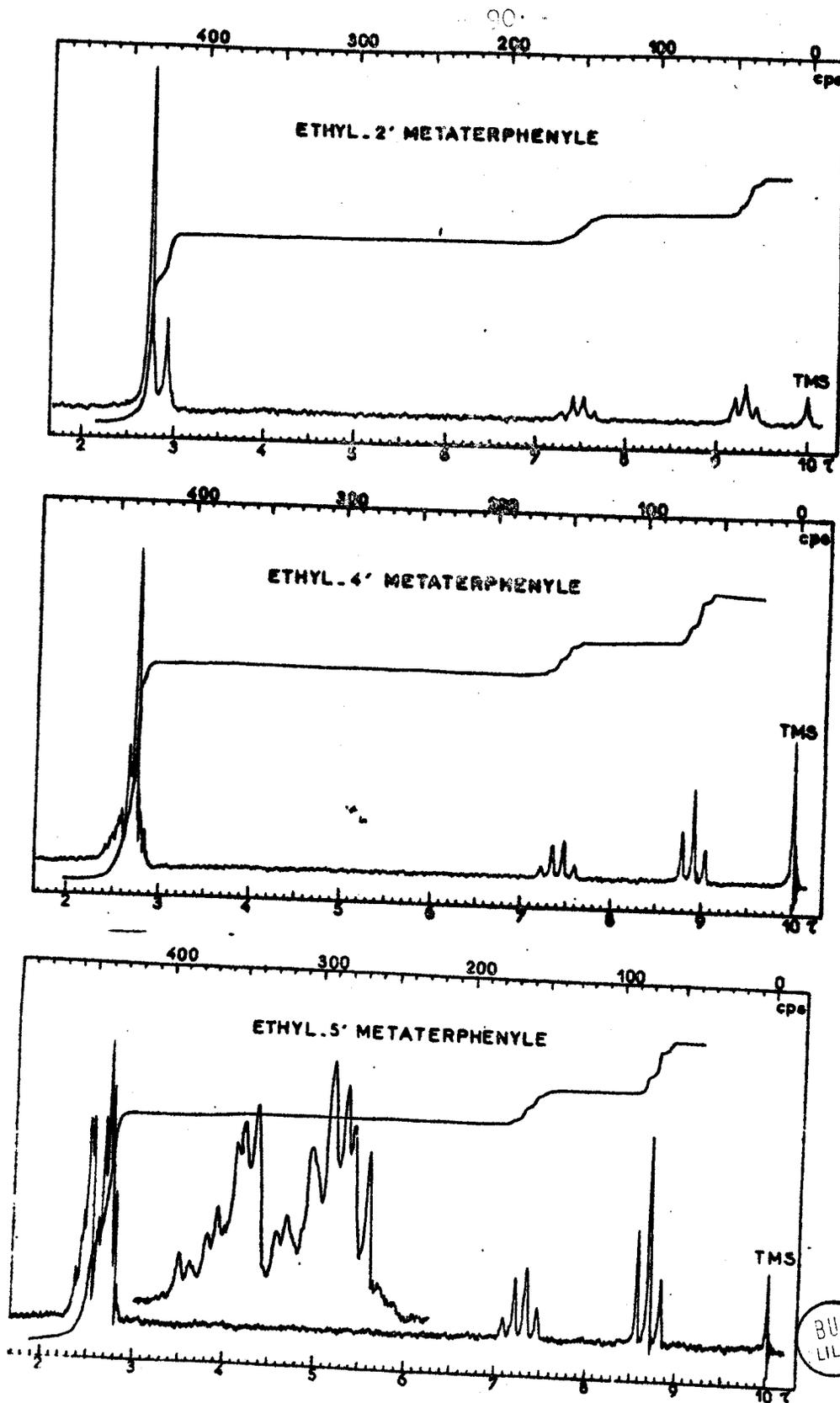
Composés	$\tau$ (CH <sub>2</sub> )	$\tau$ (CH <sub>3</sub> )
éthyl-2 métaterphényle	7,37	8,89
" -3 "	7,32	8,74
" -4 "	7,36	8,77
" -2'	7,46	9,30
" -4'	7,40	8,90
" -5'	7,37	8,90
diéthyl-2-2"	7,37	8,90
" -2-3"	7,31-7,36	8,75-8,88
" -2-4"	7,36	8,75-8,89
" -3-3"	7,31	8,72
" -3-4"	7,32-7,36	8,74-8,77
" -4-4"	7,34	8,75

Pour tous, la constante de couplage entre les protons des groupes CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> est J = 7,5 cps.

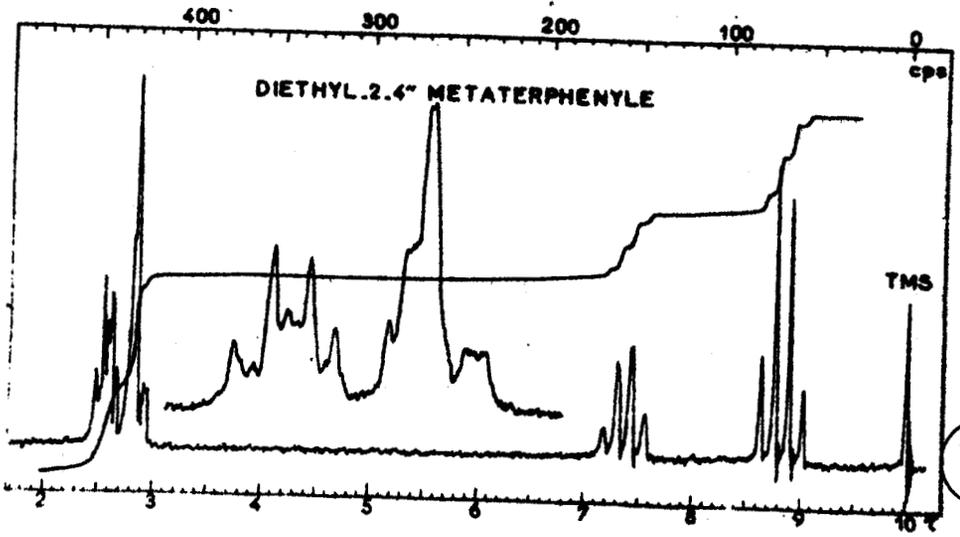
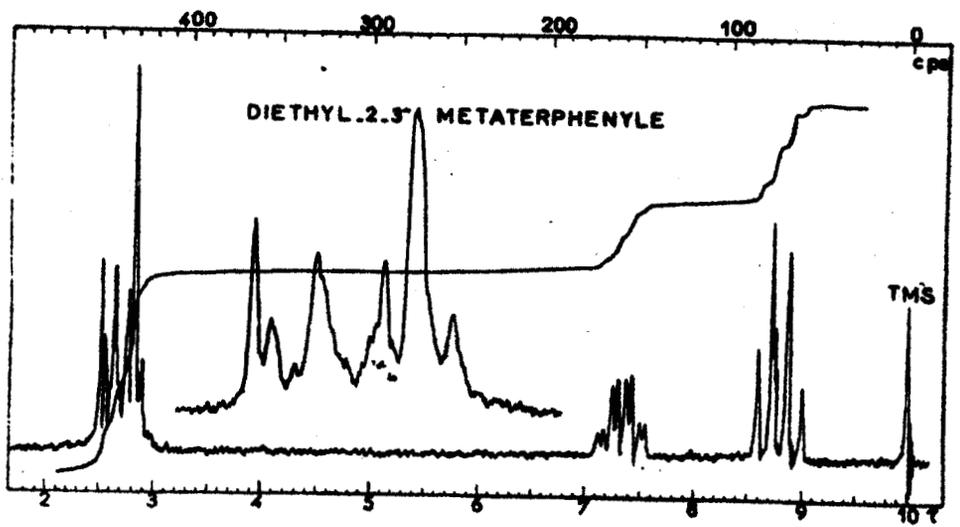
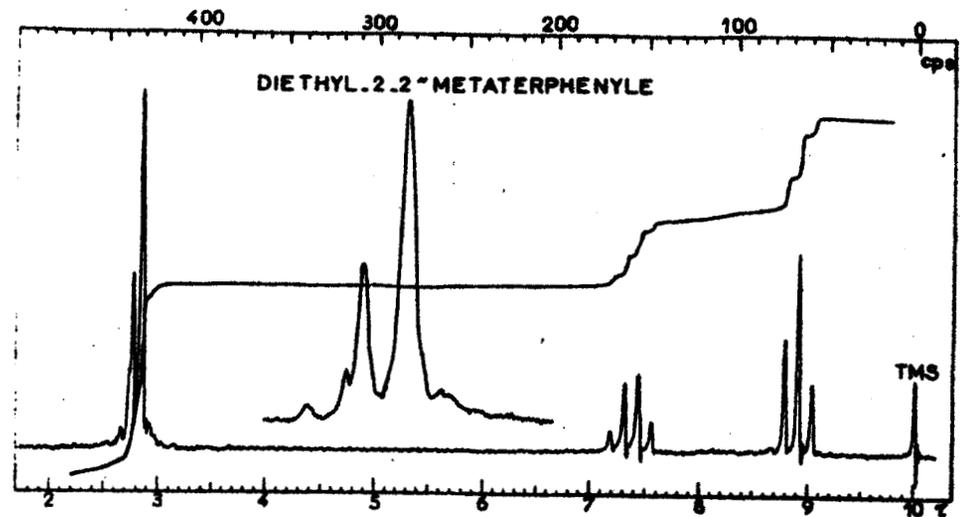


BUS LILLE

- Fig.18 -

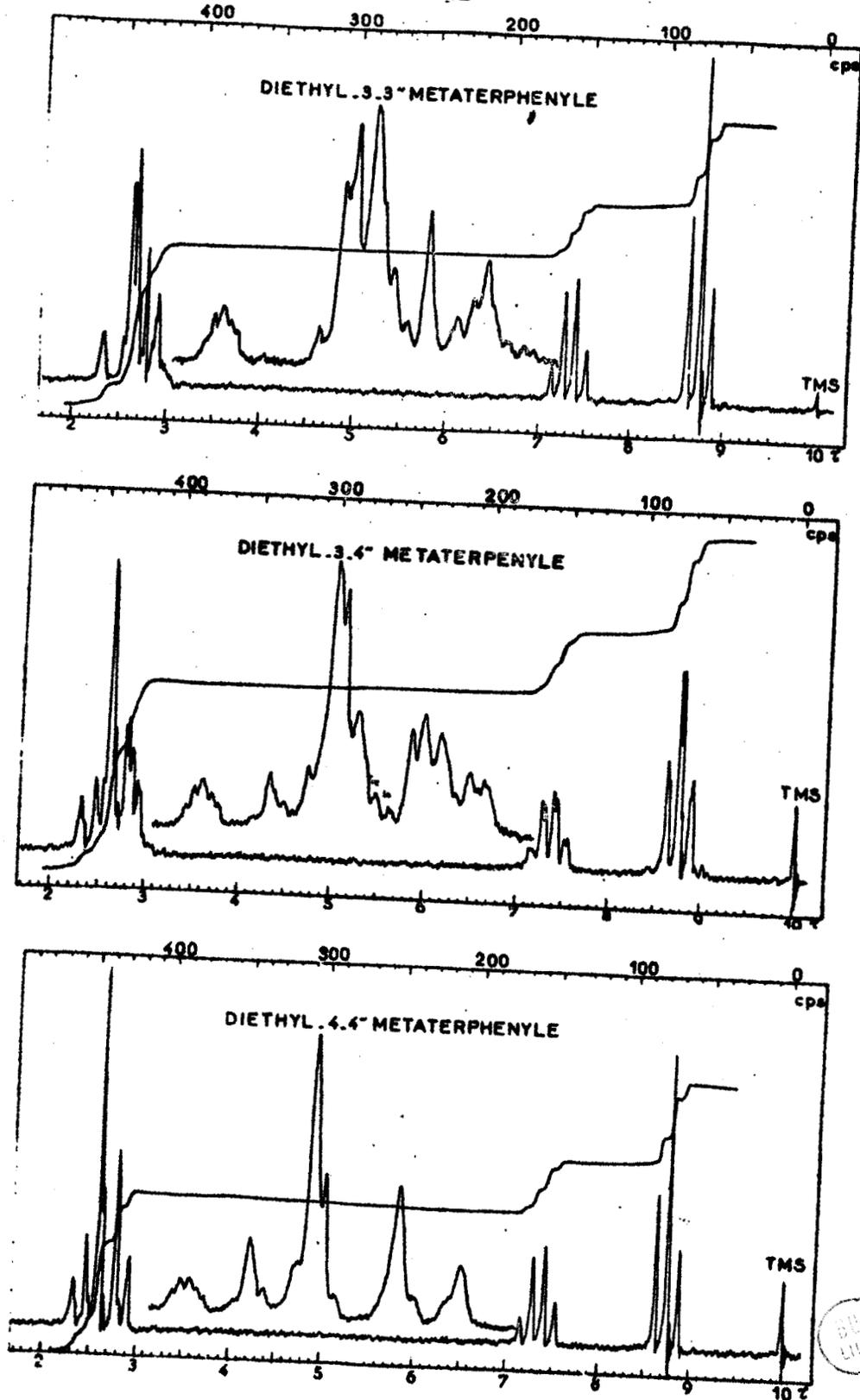


- Fig. 19 -

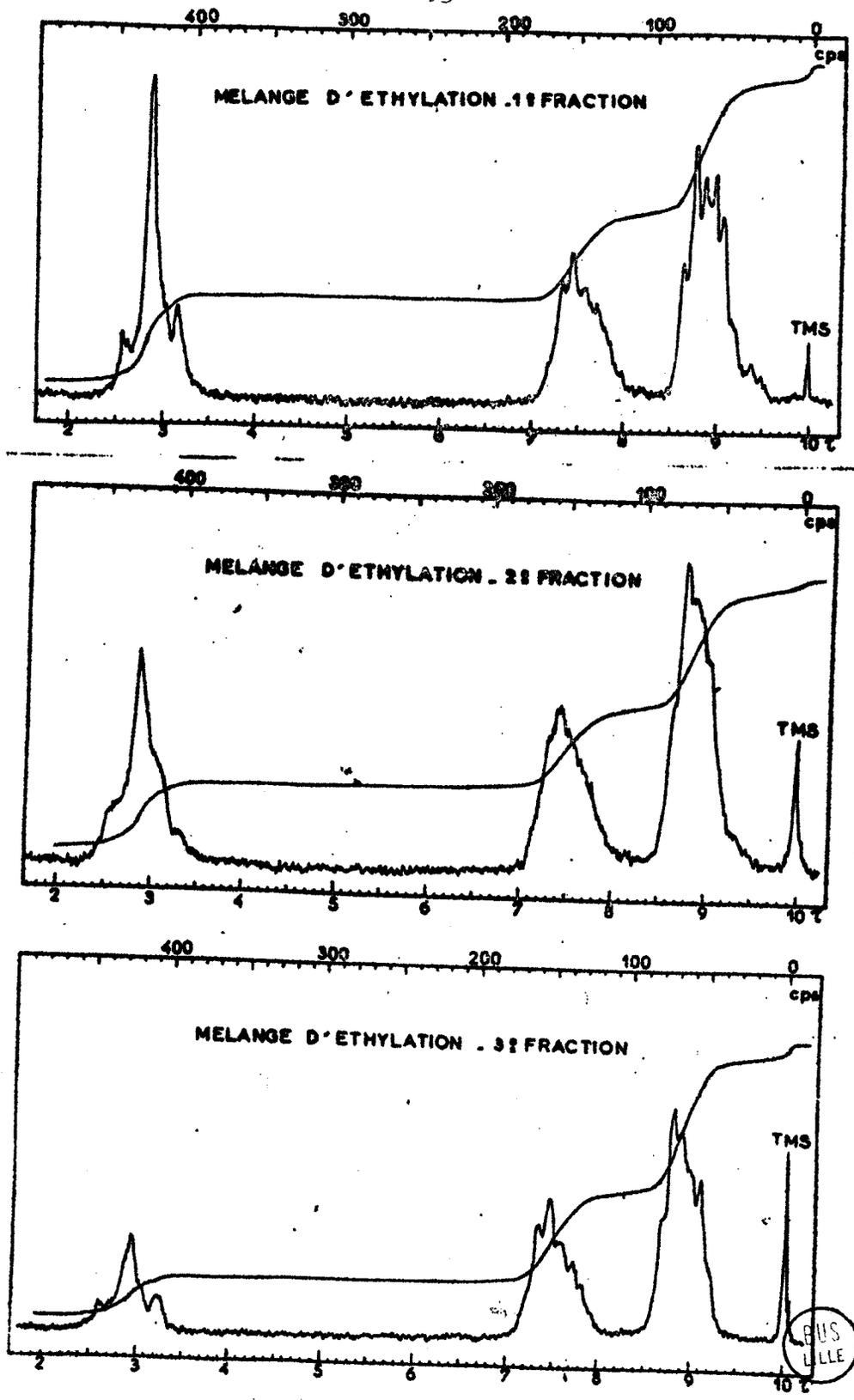


BUS  
LILLE

- Fig. 20 -



- Fig 21 -



- Fig. 22 -

On note que les différents couplages entre les protons aromatiques donnent généralement lieu à des raies multiples dans la région  $\tau = 2-3$ . Mais pour l'éthyl-2' métaterphényle, on observe uniquement deux raies qui sont entre elles dans le rapport 3 : 10. Ceci tendrait à montrer que les noyaux extrêmes sont situés dans un plan perpendiculaire à celui du noyau central. La même particularité apparaît, mais moins nettement, pour le diéthyl-2-2" métaterphényle.

Analyse des mélanges d'alkylation :

Les mélanges d'éthylation que nous avons analysés ont été préparés par P. KOUKOS (2) dans les conditions suivantes : 35 g de métaterphényle, 250 g de bromure d'éthyle et 35 g de chlorure d'aluminium sont introduits dans un ballon et agités vigoureusement pendant 4 heures à température ambiante. Après hydrolyse par l'acide chlorhydrique à 10 % et lavages, le produit est distillé sous vide :

- fraction 1) Eb<sub>18</sub> = 140 - 265° 10 g.
- " 2) Eb<sub>17</sub> = 265 - 285° 17 g.
- " 3) " = 285 - 305° 34 g.

En Résonance Magnétique Nucléaire, ces mélanges présentent trois groupes de raies très compacts dans les mêmes régions que les éthylmétaterphényles de synthèse (fig. 22 p. 93). Le rapport du nombre de protons correspondant aux groupes CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> est systématiquement égal à 2/3.

On sait que théoriquement l'intégrale est proportionnelle au nombre des protons et ce calcul nous permet de nous en assurer. Nous pouvons donc de même mesurer le rapport des protons aliphatiques et aromatiques.

On a calculé, pour les trois fractions de distillation précédentes, le nombre moyen de groupes éthyle par molécule de terphényle : N; Comme l'infra-rouge le laissait prévoir, le degré de substitution est élevé :

- fraction 1) : N = 6,4
- " 2) : N = 7,0
- " 3) : N = 7,1

Cette méthode de dosage est aussi valable pour les isomères ortho et paraterphényles, pour les produits d'éthylation du mélange des trois isomères ortho, méta et paraterphényles et pour les produits d'alkylation des terphényles en général, étant donné la nette séparation entre les régions des protons aromatiques et aliphatiques.

En conséquence, nous avons pu calculer N pour un mélange d'éthylation de paraterphényle :

- fraction 1) Eb<sub>0,6</sub> : 180 - 218, 62 g N = 4,7
- " 2) Eb<sub>0,5</sub> : 213 - 230, 46 g N = 5,1
- " 3) Eb<sub>0,5</sub> : 230 , 9 g N = 7,1

et pour les produits d'éthylation du mélange des trois terphényles isomères :

- fraction 1) Eb<sub>0,5</sub> = 111 - 137° N = 1,6
- " 2) Eb<sub>0,5</sub> = 157 - 170° N = 1,8

- fraction	3)	$Eb_{0,4} = 170 - 175^\circ$	$N = 1,9$
-	"	4) $Eb_{0,4} = 175^\circ$	$N = 2,6$
-	"	5) $Eb_{0,4} = 180^\circ$	$N = 3,1$
-	"	6) $Eb_{0,4} = 186 - 190^\circ$	$N = 3,3$
-	"	7) $Eb_{0,4} = 191 - 210^\circ$	$N = 3,7$
-	"	8) $Eb_{0,4} = 215 - 220^\circ$	$N = 3,3$

Lors des préparations, le nombre moyen de substituants par molécule de terphényle pour la totalité du mélange avait été mesuré de la façon suivante : après hydrolyse et lavages, on élimine la totalité du solvant (bromure d'éthyle) et on pèse le produit brut de la réaction. L'augmentation de poids par rapport à celui du terphényle mis en réaction permet de calculer N pour l'ensemble des différentes fractions de distillation. Par exemple, on trouvait  $N \sim 3$  pour l'éthylation du paraterphényle.

Le calcul fait d'après l'intégrale des spectres de R. M. N. donne  $N = 5,1$  pour la totalité du produit distillé. Le résultat de la prise de poids est affecté par les pertes de matière et donc toujours en défaut.

Ainsi après avoir passé en revue ces méthodes d'analyse par spectroscopie, il apparaît que la Résonance Magnétique Nucléaire peut nous donner un renseignement partiel sur ces mélanges : la valeur du nombre moyen de substituants par molécule de terphényle.

Etant donné le degré élevé de la substitution, il ne nous a pas été possible de déterminer

la position des substituants. D'ailleurs ce problème est d'autant plus complexe que, lors de l'alkylation, le métaterphényle est isomérisé dans des proportions considérables en paraterphényle par action du chlorure d'aluminium<sup>(4)</sup>. Il est donc intéressant que la valeur de N obtenue ne dépende pas du squelette.

## CONCLUSION

---

Nous avons cherché un moyen d'analyser les mélanges d'éthylterphényles obtenus par la réaction de FRIEDEL et CRAFTS à partir de terphényles et de bromure d'éthyle.

Après avoir cité les méthodes générales de synthèse des terphényles substitués, nous avons décrit la préparation des éthylmétaterphényles suivants :

Ethyl-2, ethyl-3, éthyl-4 métaterphényles  
Diéthyl-2-2", diéthyl-2-3", diéthyl-2-4", diéthyl-3-3",  
diéthyl-3-4" et diéthyl-4-4" métaterphényles  
Ethyl-2', éthyl-4' et éthyl-5' métaterphényles.

Ces composés, ainsi que quelques autres, intermédiaires, n'avaient pas encore été décrits.

Nous avons étudié les spectres I R et de R. M. N. de ces corps et montré que la Résonance Magnétique Nucléaire permet un dosage quantitatif du nombre moyen N

de substituants par molécule de terphényle.

Nous avons appliqué cette méthode d'analyse aux produits d'éthylation des méta et paraterphényles et aussi d'un mélange des trois terphényles. Nous avons trouvé respectivement  $N \sim 7$  et  $N \sim 6$  pour les produits d'éthylation de métaterphényle et de paraterphényle alors que pour ce dernier la prise de poids observée au cours de la préparation donnait  $N \sim 3$ . La méthode était donc sujette à des erreurs considérables. D'autre part, elle ne permettait pas l'analyse séparée des diverses fractions de distillation qui peut être effectuée par la R. M. N.



--oo000oo--

## BIBLIOGRAPHIE

---

- ( 1 ) F. B. Smith et H. W. Moll, U.S.P., 2.233.964, 1941
- ( 2 ) P. Koukos, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lille, 1959.
- ( 3 ) A. Goeb, B. F., 1 335 526, 1963.
- ( 4 ) J. E. Germain et G. Walter, B. F., 1 234 835, 1960.
- ( 5 ) E. P. Kaplan, Z. I. Kazakova, Yu. G. Sevast'yahov, A. P. Smirnov-Averini et A. D. Petrov, Zh. priklad. Khim., 1964, 37, 2 283.
- ( 6 ) W. Hübel et C. Hoogzand, Chem. Ber., 1960, 93, 103.
- ( 7 ) R. C. Fuson, E. M. Bottorf, R. E. Foster et S. B. Speck, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 2 573.
- ( 8 ) C. F. H. Allen et J. Van Allan, J. org. Chem., 1945, 10, 333.
- ( 9 ) K. Mackenzie, J. chem. Soc., 1960, 473.
- (10) F. Langer et F. Wessely, Monatsh. Chem., 1955, 86, 887.
- (11) C. Gastaldi et F. Cherchi, Gazz. chim. ital., 1915, 45, 251.
- (12) A. C. Cope, E. L. Wick et F. C. Fawcett, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 6 156.
- (13) L. Chardonnens et H. Chardonnens, Helv. chim. Acta, 41, 2 109.
- (14) J. Derkosch et F. Langer, Monatsh. Chem., 1955, 86, 924.
- (15) M. Busch, W. Weber, C. Darboven, W. Renner, H. J. Fahn, G. Mathauser, F. Strätz, K. Zitzmann et H. Engelhardt J. prakt. Chem., 1936, 146, 1.

- (16) R. Gompper et O. Christmann , Chem. Ber., 1961, 94, 1 795.
- (17) D. I. Davies, D. H. Hey, C. W. Rees et F. C. Saunders, J. chem. Soc., 1959, 2 317.
- (18) N. G. Sidorova et S. D. Nikonovich, Zh. obshch. Khim., 1 960, 30, 1 921.
- (19) H. O. Wirth, K. H. Goenner, R. Stueck et W. Kern, Makromol. Chem., 1963, 63, 30.
- (20) W. Deutschel, Helv. chim. Acta, 1951, 34, 2 403.
- (21) V. R. Skvarchenko, D. T. Tsybikova et R. Y. Levina, Zh. obshch. Khim., 1960, 30, 3 504.
- (22) R. N. Mc Donald et T. W. Campbell, J. org. Chem., 1959, 24, 1 969.
- (23) W. Kern, W. Gruber et H. O. Wirth, Makromol. Chem., 1960, 37, 198.
- (24) H. France, I. M. Heilbron et D. H. Hey, J. chem. Soc., 1939, 1 283.
- (25) H. France, I. M. Heilbron et D. H. Hey, J. chem. Soc., 1938, 1 364.
- (26) H. France, I. M. Heilbron et D. H. Hey, J. chem. Soc., 1939, 1 288
- (27) W. A. Waters, The Chemistry of Free Radicals, 2eme édition, Clarendon Press, Oxford, 1948, p. 210.
- (28) A. M. Sadler et G. Powell, J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 2 650.
- (29) M. Nilsson, Acta chem. scand., 1958, 12, 537.
- (30) N. E. Stjernstroem, Acta chem. scand., 1962, 16, 553.
- (31) O. Doebner et G. Schmidt, Ber., 1907, 40, 148.
- (32) G. P. Mueller et C. B. Honaker, J. amer. chem. Soc. 1951, 73, 2 377.
- (33) G. F. Woods et I. W. Tucker, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 2 174.
- (34) G. F. Woods; F. T. Reed, T. E. Arthur et H. Ezekiel, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 3 854.

- (35) J. von Braun, Ber., 1927, 60, 1 180.
- (36) F. R. Basford, J. chem. Soc., 1936, 1 593.
- (37) C. D. Nenitzescu et D. Curcaneanu, Ber., 1937, 70, 346.
- (38) V. N. Ipatieff, J. E. Germain et H. Pines, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 6 056.
- (39) O. Diels et K. Alder, Ber., 1929, 62, 2 081.
- (40) F. Bergmann, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 176.
- (41) K. Alder, J. Haydn, K. Heimbach, K. Neufang, G. Hansen et W. Gerhard, Ann. Chem., 1954, 586, 110.
- (42) K. Alder et J. Haydn, Ann. Chem., 1950, 570, 201.
- (43) C. F. H. Allen et J. Van Allan, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 1 260.
- (44) J. Kenner et H. Shaw, J. chem. Soc., 1931, 769.
- (45) G. R. Ames et W. Davay, J. chem. Soc., 1957, 3 480.
- (46) C. R. Ames, Chem. Rev., 1958, 58, 895.
- (47) H. B. Hill, Ber., 1900, 33, 1 241.
- (48) Society of European Research Associates, Brevet Belge 567 744, 1958.
- (49) C. F. H. Allen et D. M. Burness, J. org. Chem., 1949, 14, 175.
- (50) J. J. E. Smidt, J. A. Krimmel et T. J. Farrel, J. org. Chem., 1960, 25, 252.
- (52) M. Crawford et F. H. C. Stewart, J. chem. Soc., 1952, 4 443.
- (53) F. H. Case, Z. B. Jacobs, R. S. Cook et J. Dickstein, J. org. Chem., 1957, 22, 390.
- (54) Organic Syntheses, 2eme édition, J. Willey and Sons, New-York, 1961, col. vol. I, p. 111, 135 et 136.
- (55) E. L. Cline et E. E. Reid, J. amer. chem. Soc., 1927, 49, 3 150.
- (56) Organic Reactions, 1ere édition, J. Willey and Sons, New York, 1957, T 2, p. 277.
- (51) M. W. Cronyn et J. E. Goodrich, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 3 331.

- (57) C. N. Walker, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 3 664.
- (58) L. J. Bellamy, The infra-red spectra of complex molecules, 2eme édition, J. Willey and Sons, New York, 1959, p. 34, 64 et 132.
- (59) American Petroleum Institute Research Project 44, Infra-red spectra n° 2 222.
- (60) H. Brockmann et H. Schodder, Ber., 1941, 74, 73.
- (61) Organic Syntheses, 2eme édition, J. Willey and Sons, New York, 1961, col. vol. 1, p. 78.
- (62) E. Knoevenagel, Ann. Chem., 1894, 281, 25.
- (63) D. R. Sexmith et J. H. Reiss-Reiler, J. org. Chem., 1960, 25, 1 229.
- (64) W. Dieckmann, Ber., 1912, 45, 2 697.
- (65) A. I. Vogel, Practical organic Chemistry, 3eme édition, Longmans, Green and Co, Londres, 1956, p. 725-32.
- (66) R. Chapurlat et J. Dreux, Bull. Soc. chim., 1962, 349.
- (67) Kohler, Beilstein, 1ere édition, Springer Verlag, Berlin, T 7, p. 508.
- (68) E. G. Meek, J. H. Turnbull et W. Wilson, J. chem. Soc., 1953, 2 891.
- (69) M. H. Klouwen et H. Boelens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1960, 70, 1 022.
- (70) Chia-Chiang Shen, Ian-Tsing Chang, Bin-Wen Chou, Ju-Fong Chen, Shang-Tai Yuan, I-Yuan Chou et Ling Zhan, Yao Hsueh Hsueh Pao, 1958, 6, 207.
- (71) Organic Syntheses, 1ere édition, J. Willey and Sons, New York, 1955, col. vol. 3, p. 63.
- (72) E. Berliner et M. M. Chen, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 343.
- (73) H. C. Brown, J. D. Brady, M. Grayson et W. H. Bonner, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 1897.
- (74) D. W. Lewis, J. org. Chem., 1958, 23, 1 893.
- (75) G. Dupont, R. Dulou et M. Vilkas, Bull. Soc. chim., 1948, 15, 785.

- (76) H. H. Jaffé et M. Orchin, Theory and applications of ultra-violet spectroscopy, 1ere édition, J. Willey and Sons, New York, 1962, p. 273.
- (77) L. J. Bellamy, The infra-red spectra of complex molécules, 2eme édition, J. Willey and Sons, New York, 1959, p. 13.

--oo000oo--

## TABLE DES MATIERES

---

	page
Introduction . . . . .	1
<u>1er chapitre</u> : Les méthodes générales de synthèse des terphényles substitués . . . . .	5
I) Création de liaison C-C entre deux noyaux aromatiques . . . . .	5
II) Méthodes fondées sur la déshydrogénation d'un noyau . . . . .	9
III) Autres méthodes de synthèse d'un enchaînement à trois noyaux . . . . .	14
IV) Réactions de substitution des terphényles . . . . .	15
<u>2e. chapitre</u> : Synthèse de mono- et diéthylmétater- phényles . . . . .	16
I) Choix des méthodes de synthèse . . . . .	16
II) Métaterphényles substitués sur les noyaux extrêmes . . . . .	20
Préparation des produits de départ . . . . .	20
Préparation des aryl-3 cyclohe- xène-2 ones . . . . .	23
Métaterphényles susbtitués correspondants . . . . .	25
Purification . . . . .	32
III) Substitutions sur le noyau central. . . . .	38
Préparation des composés inter- médiaires . . . . .	38
Préparation des éthylterphényles correspondants . . . . .	43
IV) Partie expérimentale . . . . .	48

3e. chapitre : Propriétés des éthylterphényles  
préparés ; analyse des mélanges . . . . 72

I) Etat physique . . . . . 72

II) Propriétés spectroscopiques . . . . . 73

    Ultra-violet . . . . . 73

    Infra-rouge . . . . . 77

    Résonance Magnétique Nucléaire . . 86

Conclusion . . . . . 98

Bibliographie . . . . . 100



SECONDE THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

---

LA SYNTHESE DES HYDROCARBURES ACETYLENIQUES

---

Vu et approuvé

Lille, le 14.5.1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Pour le Doyen empêché



J. HEUBEL

Vu et Permis d'imprimer

Lille, le 21.5.1965

Le Recteur de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE