

SUR LA FORMATION DE COMPOSÉS MOLÉCULAIRES
ENTRE LES CHALCONES ET LES CORPS
NITROAROMATIQUES.

Par Tei-ichi ASAHINA.

Reçu le 10 mars 1934. Publié le 28 avril 1934.

Dans notre rapport précédent, nous avons indiqué l'existence de composés moléculaires formés aux dépens de divers dérivés de chalcones et d'acide picrique. Nous avons, en même temps, discuté la raison de leur formation.⁽¹⁾ Il est très probable que le groupement nitro des composés

(1) Ce bulletin, 9 (1934), 131.

nitroaromatiques y joue un rôle important. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons examiné s'il y a formation de composés moléculaires entre quelques chalcones et divers composés nitroaromatiques, et nous avons constaté qu'il y en a beaucoup. Nous avons d'abord recherché s'il est possible d'obtenir des composés moléculaires entre ces chalcones et quelques corps mononitroaromatiques. Les résultats de ces investigations sont donnés ci-dessous. Nous avons ensuite étudiés les corps aromatiques polynitrés. Nous en donnerons le compte-rendu dans notre prochain rapport.

Partie expérimentale.

I. Étude du système : *o*-Nitrotoluène et 3, 4-méthylènedioxybenzal-acétophénone.

La chalcone a été préparé de la façon décrite dans notre rapport précédent⁽¹⁾⁽²⁾ (point de fusion 121°) et nous avons utilisé le nitrotoluène commercial après recristallisation dans l'alcool (p.d. f. 53°).

Table 1. (Voyez la Fig. 1)

Pourcentages		Points de dégel °C	Points de congel °C
de chalcone	de nitro- toluène		
0,0	100,0	—	53,0
5,0	95,0	45,2	50,8
12,5	87,5	45,7	48,0
19,0	81,0	45,8	47,5
21,9	78,1	45,7	53,0
30,0	70,0	45,5	65,0
40,0	60,0	45,5	75,0
55,3	44,7	45,8	91,0
67,0	33,0	46,0	103,0
78,4	21,6	46,0	109,3
90,0	10,0	49,0	117,0
92,2	7,8	56,0	119,0
100,0	0,0	—	121,0

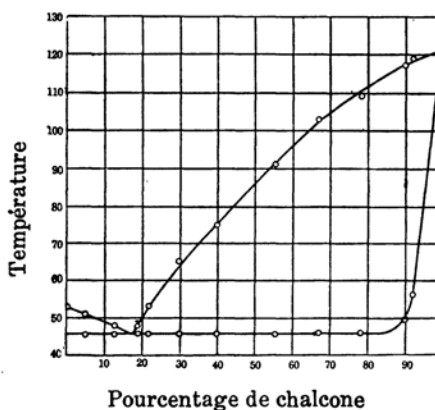


Fig. 1.

(2) St. v. Kostanecki et M. Schneider, *Ber.*, **29** (1896), 1892.

Il n'y a qu'un point eutectique (45,5°, chalcone 17,5%) et on sait qu'il n'y a pas de formation de composé moléculaire.

II. Étude du système : o-Nitrophénol et benzal-acétophénone.

Table 2. (Voyez la Fig. 2)

Pourcentages de chalcone	Pourcentages de nitro- phénol	Points de dégel °C	Points de congel °C
0,0	100,0	—	45,0
8,46	91,54	23,0	42,3
25,5	74,5	22,3	35,5
38,0	62,0	22,0	29,5
40,4	59,6	22,0	29,0
48,0	52,0	22,0	24,5
53,4	46,6	22,5	29,5
66,2	33,8	22,7	37,0
77,5	22,5	23,0	44,0
82,7	17,3	23,2	48,0
91,1	8,9	24,0	53,0
96,4	3,6	31,0	56,7
100,0	0,0	—	57,8

Le nitrophénol utilisé a été obtenu par recristallisation du produit commercial dans l'alcool (p. d. f. 45,0°) et la chalcone a été obtenue par condensation d'acétophénone avec benzaldehyde (p. d. f. 57,8°).⁽³⁾

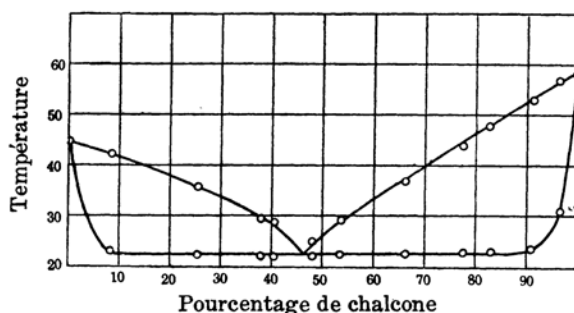


Fig. 2.

Il n'y a qu'un point eutectique (22,5°, chalcone 46%) de telle sorte qu'il n'existe aucun composé moléculaire.

III. Étude du système : o-Nitrophénol et 3, 4-méthylènedioxybenzal-acétophénone.

Table 3. (Voyez la Fig. 3)

Pourcentages de chalcone	Pourcentages de nitro- phénol	Points de dégel °C	Points de congel °C
0,0	100,0	—	45,0
7,0	93,0	39,3	44,0
16,0	84,0	39,2	41,0
20,0	80,0	39,2	45,5
27,5	72,5	39,3	55,5
46,5	53,5	39,2	80,0
54,5	45,5	39,3	88,5
70,5	29,5	39,5	105,5
86,0	14,0	39,7	114,5
100,0	0,0	—	121,0

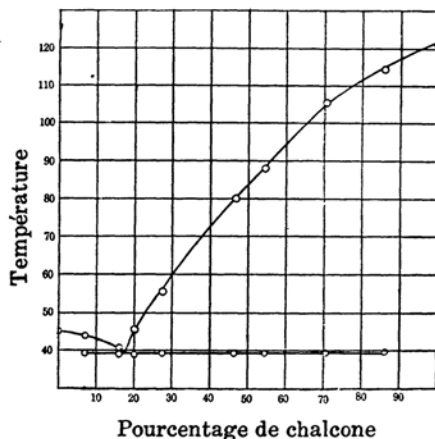


Fig. 3.

(3) St. v. Kostanecki et G. Rossbach, *Ber.*, **29** (1896), 1492.

Dans ce cas, de même que les deux cas précédents, il n'y a qu'un point eutectique (39°, chalcone 18%) et on ne constate pas de formation de composé moléculaire.

IV. Étude du système : *m*-Nitrophénol et benzal-acétophénone.

Table 4. (Voyez la Fig. 4)

Pourcentages		Points de dégel °C	Points de congel °C
de chalcone	de nitro-phénol		
0,0	100,0	—	96,0
7,8	92,2	62,5	93,7
16,0	84,0	61,5	90,6
23,3	76,7	62,0	87,0
32,0	68,0	62,0	80,2
43,5	56,5	61,8	70,0
47,0	53,0	61,5	64,8
49,3	50,7	62,0	64,0
51,0	49,0	62,0	63,5
52,0	48,0	62,0	64,2
55,0	45,0	62,0	65,5
60,5	39,5	53,0	65,3
67,8	32,1	45,5	64,6
75,3	24,7	45,0	61,2
80,2	19,8	45,4	55,0
87,2	12,8	45,0	49,0
90,1	9,9	45,0	50,0
93,5	6,5	45,5	54,0
100,0	0,0	0,0	57,8

On a utilisé le nitrophénol commercial après recristallisation dans l'alcool (p. d. f. 96,0°).

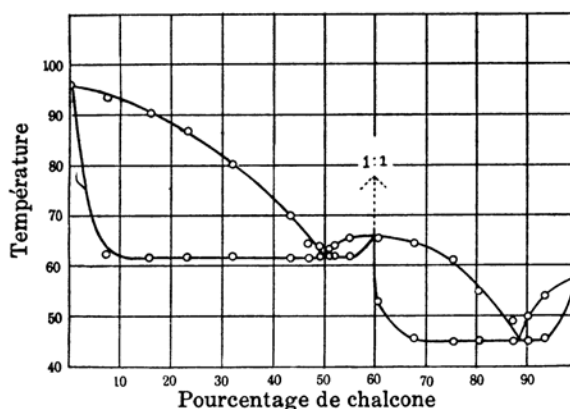


Fig. 4.

Table 5. (Voyez la Fig. 5)

Pourcentages		Points de dégel °C	Points de congel °C
de chalcone	de nitro-phénol		
0,0	100,0	—	96,0
5,0	95,0	79,0	94,8
13,8	86,2	77,5	91,5
21,7	78,3	77,7	87,0
33,1	66,9	77,2	81,0
39,5	60,5	77,2	86,0
48,6	51,4	77,5	91,5
55,0	45,0	79,2	94,0
60,0	40,0	85,0	95,8
63,0	37,0	91,3	96,1
65,4	34,6	92,3	95,0
68,1	31,9	91,5	95,2
70,0	30,0	91,0	94,1
73,0	27,0	91,5	94,2
74,3	25,7	91,2	95,2
78,8	21,2	91,5	102,0
86,6	13,4	91,8	111,5
93,1	6,9	92,0	117,2
100,0	0,0	—	121,0

Dans ce système il y a deux points eutectiques (62°, chalcone 50% et 45°, chalcone 88,5%) et un point distectique (65°, chalcone 59,9% c'est-à-dire du rapport moléculaire d'un pour un). On sait ainsi qu'il y a formation d'un composé moléculaire de formule $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$.

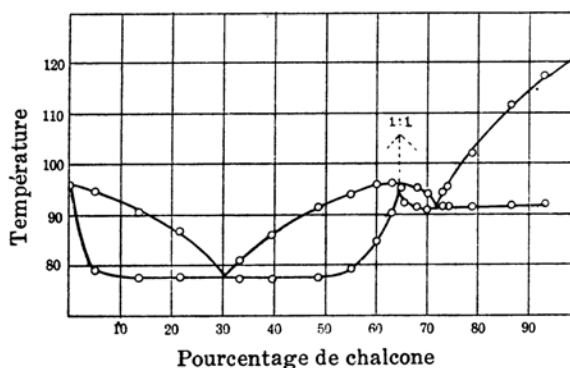


Fig. 5.

V. Étude du système : *m*-Nitrophénol et 3, 4-méthylènedioxybenzal-acétophénone.

Il y a deux points eutectiques (77,5°, chalcone 30,5% et 91,5°, chalcone 72%) et un point distectique (96,5°, chalcone 64,4% c'est-à-dire du rapport moléculaire de 1:1), de telle sorte qu'il y a formation d'un composé moléculaire de formule $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$.

Table 6. (Voyez la Fig. 6)

Pourcentages		Points de dégel °C	Points de congel °C
de chalcone	de nitro-phénol		
0,0	100,0	—	113,0
9,9	90,1	80,0	108,0
15,4	84,6	78,0	104,7
20,0	80,0	78,0	104,0
28,0	72,0	78,0	97,0
36,3	63,7	78,0	90,0
43,5	56,5	78,0	82,3
51,5	48,5	78,0	85,0
57,9	42,1	79,5	86,3
61,4	38,6	76,5	86,8
63,0	37,0	74,0	86,5
68,0	32,0	51,0	85,0
73,0	27,0	51,0	82,0
83,0	17,0	51,0	73,0
91,0	9,0	51,0	56,0
96,0	4,0	51,3	55,0
100,0	0,0	—	57,8

VI. Étude du système : *m*-Nitrophénol et benzal-acétophénone.

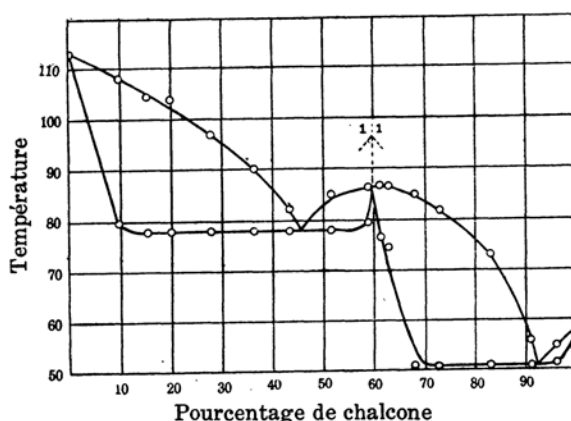


Fig. 6.

Table 7. (Voyez la Fig. 7)

Pourcentages		Points de dégel °C	Points de congel °C
de chalcone	de nitro-phénol		
0,0	100,0	—	113,0
5,0	95,0	91,8	111,5
9,5	90,5	91,6	110,0
20,0	80,0	91,5	104,0
27,5	72,5	91,6	98,0
34,5	65,5	91,5	95,0
47,7	52,3	91,3	104,5
57,0	43,0	91,5	108,5
60,0	40,0	92,5	109,0
63,0	37,0	106,0	109,0
66,4	33,6	102,0	109,0
69,0	31,0	100,5	108,2
73,5	26,5	100,0	107,0
80,4	19,6	100,3	104,0
86,0	14,0	100,0	111,0
92,0	8,0	100,5	116,2
96,0	4,0	102,5	119,0
100,0	0,0	0,0	121,0

Il y a deux points eutectiques (78°, chalcone 45,5% et 51°, chalcone 92,5%) et un point distectique (87°, chalcone 59,9% c'est-à-dire du rapport moléculaire de 1:1), indiquant la formation d'un composé moléculaire de formule $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$.

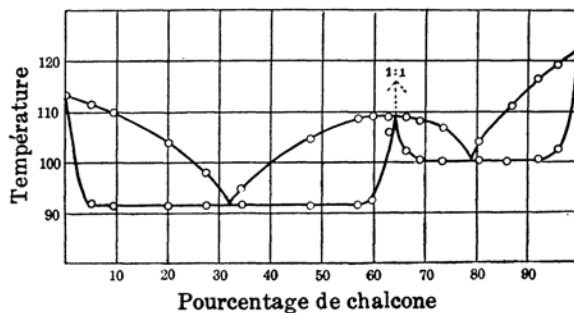


Fig. 7.

VII. Étude du système : *p*-Nitrophénol et 3,4-méthylènedioxy-benzal-acétophénone.

Dans ce cas aussi, il y a deux points eutectiques (91,7°, chalcone 32% et 100°, chalcone 79,0%) et un point distectique 109,0°, chalcone 64,4% c'est-à-dire du rapport moléculaire de 1 : 1) et on sait ainsi qu'il y a formation d'un composé moléculaire de formule $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$. En résumé on constate que les chalcones peuvent former avec les corps nitroaromatiques des composés moléculaires. Leur non-production aux dépens du *o*-nitrophénol et du *p*-nitrotoluène sera discutée lorsque de nouvelles expériences nous auront fourni une base suffisante d'appréciation.

En terminant nous avons l'agréable devoir d'exprimer nos vifs remerciements à M. K. Yokoyama, aide privé, qui nous a aidé dans nos expériences et aussi à M. le prof. Y. Shibata qui nous a donné les plus utiles conseils.

Le Dr. Motte de la Maison franco-japonaise de Tokio, a eu la bonté de revoir ce mémoire au point de vue linguistique : nous l'en remercions sincèrement ici.

*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences,
Université Impériale de Tokio.*
