

ACIDE 2-CINNAMOYLBENZOÏQUE : SYNTHÈSE ET SPECTRE INFRA-ROUGE

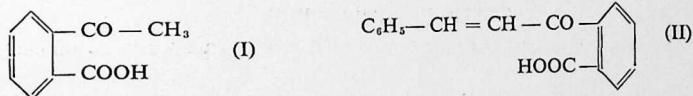
par

G. A. HANSON et P. TARTE (Liège)

RÉSUMÉ

Les auteurs synthétisent l'acide 2-cinnamoylbenzoïque à partir du benzaldéhyde et de l'acide o. acétylbenzoïque. Ils signalent leurs essais négatifs touchant la préparation du 2-cinnamoylbenzoate d'éthyle. Ils décrivent l'étude spectroscopique Infra-Rouge de l'acide 2-cinnamoylbenzoïque, confirmant la structure proposée.

Nous décrivons la préparation de l'acide 2-cinnamoylbenzoïque (II), non mentionné dans la littérature. Cet acide, qui est une chalcone substituée, s'obtient par condensation du benzaldéhyde et de l'acide o. acétylbenzoïque (I), en présence de soude diluée.



La condensation s'effectue avec un rendement excellent, de l'ordre de 82 % en produit purifié.

L'acide o. acétylbenzoïque est préparé à partir de l'anhydride phtalique et de l'acide malonique, en modifiant légèrement le mode opératoire décrit par YALE ⁽¹⁾.

En vue de préparer le 2-cinnamoylbenzoate d'éthyle (IV), nous avons estérifié l'acide o. acétylbenzoïque. L'o. acétylbenzoate d'éthyle a été décrit par GABRIEL et STELZNER ⁽²⁾, qui l'ont préparé en présence d'acide chlorhydrique, comme catalyseur d'estérification. Toutefois, ces auteurs ne mentionnent pas le rendement et, de plus, signalent que l'ester distillé n'est pas stable.

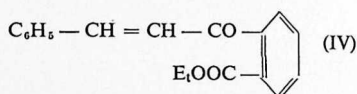
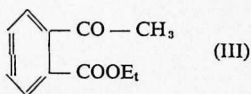
⁽¹⁾ YALE, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1547 (1947).

⁽²⁾ GABRIEL et STELZNER, *Ber.* 29, 2521 (1896).

Nous avons essayé la préparation de l'o.acétylbenzoate d'éthyle (III) en utilisant l'acide sulfurique concentré comme catalyseur.

Le rendement de l'opération est excellent, de l'ordre de 78 %, après distillation. Il convient de signaler cependant que, lors de notre premier essai, nous n'avons pu effectuer la distillation de l'ester. Dès le début du chauffage, le produit huileux s'est transformé immédiatement en une masse blanchâtre, extrêmement dure, insoluble dans les solvants habituels. On remédie à cet inconvénient, en lavant de nombreuses fois, la solution éthérée, jusqu'à enlèvement complet de toute trace d'acide. La distillation s'effectue alors sans aucune difficulté et l'o.acétylbenzoate d'éthyle se présente sous l'aspect d'une huile incolore, qui est stable même après un repos de quatre mois. GABRIEL et STELZNER signalent 279°C comme point d'ébullition, nous avons noté 275°C.

Par condensation du benzaldéhyde et de l'o.acétylbenzoate d'éthyle, nous espérons obtenir le 2-cinnamoylbenzoate d'éthyle.



Cette condensation ne conduit pas à l'ester, mais à l'acide libre, avec un rendement presque quantitatif.

Différents essais ont été effectués, essais que nous résumons ci-après :

1°) en présence d'une solution de soude à 1,25 %, à 20°C, avec agitation pendant *a)* trente minutes, *b)* une heure, et *c)* deux heures, on retrouve les produits de départ inchangés : l'aldéhyde benzoïque et l'o.acétylbenzoate d'éthyle sont séparés par distillation.

2°) en présence d'une solution de soude à 5 %, à 20°C, avec agitation, pendant trente minutes, obtention de l'acide II.

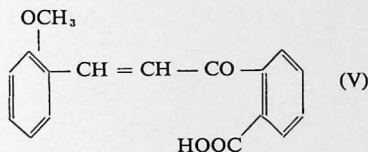
3°) en présence d'une solution de soude à 1,25 %, au bain-marie, pendant cinq minutes, obtention de l'acide II.

4°) l'o.acétylbenzoate d'éthyle traité par une solution de soude à 5 %, au bain-marie, pendant dix minutes, ne subit pas de saponification.

D'après ces différents essais, il semble que la réaction s'effectuerait de la manière suivante : il y aurait d'abord condensation

de l'aldéhyde et de l'ester cétonique, suivie de la saponification de la fonction ester, dès que le produit de condensation est formé.

En vue de préparer le 2-cinnamoylbenzoate d'éthyle, des essais d'estérification de l'acide 2-cinnamoylbenzoïque par l'alcool éthylique absolu, en présence d'acide sulfurique concentré, ont été voués à l'échec. On retrouve presque quantitativement l'acide inchangé. D'une manière similaire, l'acide 2-(o.méthoxy)cinnamoylbenzoïque (V) s'obtient à partir de l'o.méthoxybenzaldéhyde et de l'acide o.acétylbenzoïque ou de l'o.acétylbenzoate d'éthyle.

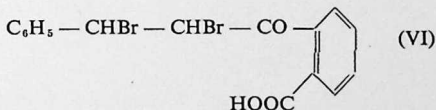


Pour prouver que le produit obtenu a bien la structure de l'acide 2-cinnamoylbenzoïque (II), nous avons cherché à mettre en évidence les différentes fonctions de la molécule, par voie chimique et par voie spectroscopique.

PARTIE CHIMIQUE

1°) La fonction acide ne peut être mise en évidence : solubilité dans la soude, mais insolubilité dans le bicarbonate sodique. Pas de formation d'ester.

2°) La double liaison éthylénique a été mise en évidence par la bromuration. On isole le dérivé dibromé (VI), en suivant le mode opératoire décrit par IDA SMEDLEY (3), pour la bromuration de la chalcone.

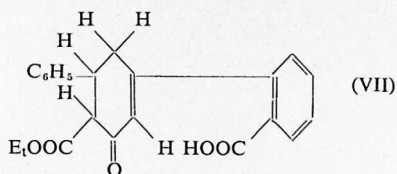


3°) L'acide 2-cinnamoylbenzoïque subit aisément la réaction de condensation des chalcones avec l'ester acétylacétique, réaction que nous avons mise en évidence précédemment (4), (fonction cétonique conjuguée à la double liaison éthylénique).

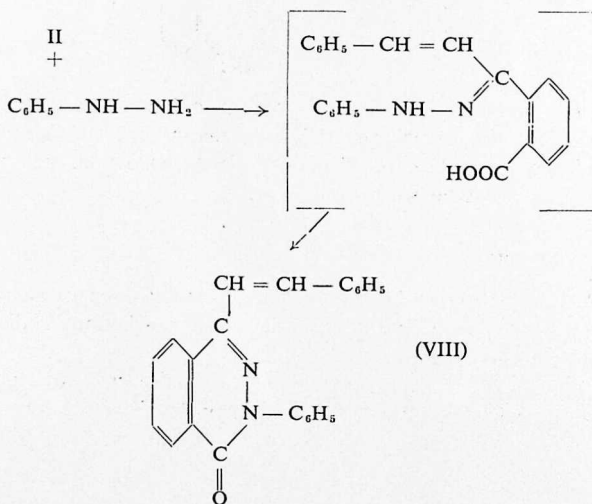
(3) IDA SMEDLEY, *Proc. Chem. Soc.* 25, 362, p. 259 (1909).

(4) HANSON, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 65, 1024 (1956) et 66, 244 (1957).

On obtient ainsi le 3-(o. carboxy)phényl, 5-phényl, cyclohexène (2), one(1), carboxylate d'éthyle(6) (VII).



4°) La fonction cétonique réagit avec la phénylhydrazine pour donner la 2-phényl, 4-styryl, phthalazone (1) (VIII).



PARTIE SPECTROSCOPIQUE

Nous avons donc étudié le spectre IR des substances II et VI, en y joignant, pour la commodité de la comparaison, les spectres IR de la chalcone et de son dérivé dibromé.

Ces spectres ont été pris (entre 2,5 et 15 μ) au moyen d'un appareil Perkin-Elmer modèle 21, en utilisant pour la préparation des échantillons la méthode des pastilles de KBr (la méthode à la paraffine a également été utilisée dans le cas de la substance II).

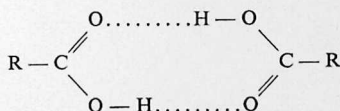
RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

Les figures 1 à 3 montrent les régions les plus caractéristiques des spectres IR des substances dont les formules présumées correspondent aux structures II et VI.

Il s'agit des régions $3500-2000\text{ cm}^{-1}$ (caractéristique des groupes OH), $1800-1500\text{ cm}^{-1}$ (doubles liaisons) et enfin $1000-850\text{ cm}^{-1}$.

Présence d'un groupement COOH

Il est maintenant bien établi que les acides carboxyliques existent essentiellement, en phase condensée, sous forme de molécules dimères du type



et que ces molécules dimères possèdent, dans l'infra-rouge, des bandes d'absorption caractéristiques situées dans les régions suivantes ⁽⁵⁾ :

1^o) Région $3000-2400\text{ cm}^{-1}$: série de bandes liées à la présence de groupements OH fortement associés par ponts hydrogène. Nous ne discuterons pas ici les détails de leur attribution et nous nous bornerons à constater que cette série de bandes est caractéristique des acides carboxyliques (sous forme de molécules dimères).

2^o) Région $1650-1750\text{ cm}^{-1}$: bande due à la double liaison CO

3^o) Région $1200-1300\text{ cm}^{-1}$: bande liée à une vibration de déformation du groupe OH associé.

4^o) Région $900-950\text{ cm}^{-1}$: bande correspondant à la vibration de torsion du groupe OH associé. Cette bande, d'intensité variable, possède un contour très large, caractéristique.

Or, si l'on se reporte aux figures 1 à 3, on y trouve :

a) dans la figure 1, la série de bandes caractéristiques de la région $3000-2400\text{ cm}^{-1}$,

⁽⁵⁾ BELLAMY, *Infrared spectra of complex molecules*. Methuen, Londres (1954).

b) dans la figure 3, la bande caractéristique, à contour large, de la région 900-950 cm^{-1} .

On observe en outre des bandes dans la région 1700 cm^{-1} (fig. 2), mais l'accumulation des doubles liaisons ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ et $\text{CO}-\text{OH}$) ne permet pas une interprétation immédiate et nous reviendrons plus loin sur ce point.

Enfin, on observe une bande intense dans la région 1200-1300 cm^{-1} , mais nous n'insisterons pas sur ce fait parce que l'existence d'une bande intense dans cette région spectrale n'est pas nécessairement liée à la présence d'un groupe carboxyle.



On observe donc des bandes dans les quatre régions spectrales qui correspondent aux acides carboxyliques. Mais nous pouvons aller plus loin et affirmer que la présence *simultanée* dans le spectre de ces quatre régions d'absorption indique avec certitude l'existence d'un groupement carboxylique.

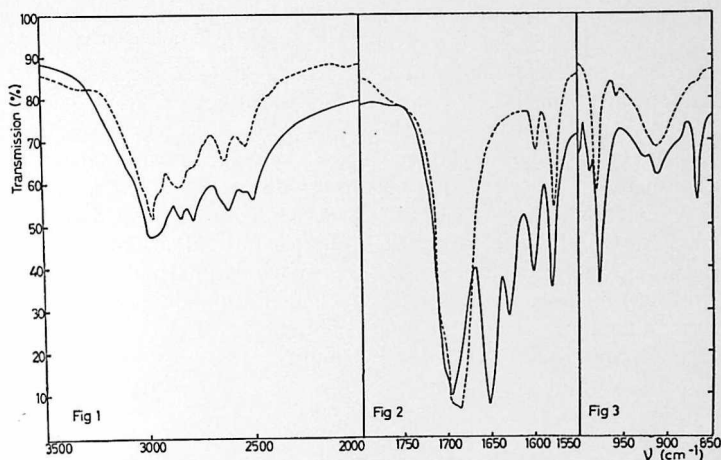
Présence d'une liaison $\text{C}=\text{C}$ et d'une liaison $\text{C}=\text{O}$ cétonique

Nous discuterons simultanément ces deux questions, les bandes correspondantes se trouvant dans la même région spectrale.

Dans la chalcone elle-même (tableau 1), 4 bandes se trouvent dans la région 1550-1750 cm^{-1} ; dans son dérivé dibromé, la bande intense située à 1610 cm^{-1} a disparu (tandis que les 3 autres bandes

TABLEAU 1

Substance	Bandes observées dans la région 1750-1550 cm^{-1}			
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1667	1610	1597	1576
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1679		1597	1581
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$  $\text{HOOC}-$	1695	1650	1627	1597 1576
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CO}-$  $\text{HOOC}-$	1700 - 1685		1597	1575



se retrouvent à des positions similaires) : c'est donc cette bande qui doit être attribuée à la double liaison $C=C$; cette valeur de 1610 cm^{-1} est tout à fait en accord avec ce que l'on sait des liaisons $C=C$ conjuguées à $C=O$ ou à un noyau benzénique ⁽⁵⁾.

Quant à la fonction cétone, il lui correspond la bande 1667 cm^{-1} (1679 cm^{-1} dans le dérivé dibromé); ici encore, ces valeurs sont en accord avec les données générales de la littérature ⁽⁵⁾, tant au point de vue de la position de la bande qu'au point de vue de l'élévation de fréquence observée quand on passe au dérivé dibromé. Les deux dernières bandes (1597 et 1576 cm^{-1}) sont dues aux noyaux benzéniques.

Si nous considérons maintenant le spectre de la substance II, nous y trouvons 5 bandes dans la région $1750\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ (fig. 2 et tableau 1). Les deux bandes de fréquences inférieures à 1600 cm^{-1} ne sont pas affectées par la bromuration et correspondent à des vibrations des noyaux benzéniques; nous n'en parlerons plus.

Quant aux trois bandes de fréquences comprises entre 1600 et 1700 cm^{-1} , la confrontation avec la chalcone (discussion précédente) et avec les données générales de la littérature, conduit aux attributions suivantes

1627 cm^{-1} : $\nu C = C$ éthylénique

1650 cm^{-1} : $\nu C = O$ cétonique

1695 cm^{-1} : $\nu C = O$ carboxylique.

La bromuration par addition conduit en effet à la disparition de la bande 1627 cm^{-1} ; quant à la bande 1650 cm^{-1} , elle ne disparaît pas comme semble l'indiquer un examen superficiel du spectre; mais l'élévation de fréquence qui accompagne la bromuration reporte cette bande dans la même région spectrale que la $\text{C}=\text{O}$ carboxylique: il y a donc superposition, dans la région $1680\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, de l'absorption due aux deux groupements $\text{C}=\text{O}$ (cétonique et carboxylique); cette superposition est d'ailleurs montrée par l'allure asymétrique de la courbe d'absorption dans cette région spectrale (fig. 2). Nous pouvons finalement conclure que la substance résultant de la condensation du benzaldéhyde avec l'acide o.acétylbenzoïque contient les fonctions COOH , $\text{C}=\text{O}$ cétonique et $\text{C}=\text{C}$ éthylénique.

La formule II est donc en accord avec son spectre IR.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

ACIDE O.ACÉTYLBENZOÏQUE (I)

Dans un ballon de 500 cc, on place 105 g d'anhydride phtalique finement divisé et 88 g d'acide malonique. On ajoute 70 cc de pyridine. Le mélange est chauffé pendant 6 heures au bain-marie. La solution est versée dans 600 cc d'eau. Précipitation immédiate de l'anhydride phtalique non transformé. Filtration. On acidifie le filtrat par 34 cc d'acide chlorhydrique concentré. On amorce la cristallisation par frottement. Repos pendant 4 heures. Filtration. Poids du précipité fondant à 113°C : 34 g.

Le filtrat est à nouveau acidifié par 80 cc d'acide chlorhydrique concentré. Cristallisation, filtration. Poids de ce précipité: 51 g. On le reprend par 300 cc de benzène à l'ébullition. Une partie du produit seulement se dissout. On filtre à chaud. La partie insoluble est constituée par de l'acide o. phtalique, que l'on recrystallise de l'eau chaude. T. F.: $209\text{-}211^{\circ}\text{C}$ (micro-Kofler).

L'extrait benzénique ainsi que le précipité séparé précédemment, sont recrystallisés de l'eau chaude. On obtient 53 g de produit fondant à $116\text{-}117^{\circ}\text{C}$ (micro-Kofler), soit un rendement de 46 % en produit purifié. YALE⁽¹⁾ signale 48,5 % en produit brut et $114\text{-}115^{\circ}\text{C}$ comme point de fusion.

O.ACÉTYLBENZOATE D'ÉTHYLE (III)

19 g d'acide o.acétylbenzoïque sont dissous dans 100 cc d'alcool éthylique absolu. On ajoute 3 cc d'acide sulfurique concentré. On chauffe pendant 4 heures, à reflux, au bain-marie. On distille la plus grande partie de l'alcool au bain-marie. On verse la solution restante dans 250 cc d'eau. On décante l'ester. On extrait la phase aqueuse par l'éther. La solution étherée est jointe à l'ester. On lave avec une solution de bicarbonate sodique, puis cinq fois à l'eau distillée. On sèche sur du sulfate sodique anhydre. On chasse l'éther au bain-marie. Le résidu est distillé à la pression atmosphérique. T. E.: 275°C . On obtient 17,4 g soit 78 %.

ACIDE 2-CINNAMOYL BENZOÏQUE (II)

1^o) A une solution de 2 g de soude dans 40 cc d'eau et 20 cc d'alcool d'éthylrique, on ajoute 8,2 g d'acide o. acétylbenzoïque et 5,3 g d'aldéhyde benzoïque. On agite mécaniquement, à 20°C, pendant 30 minutes. La solution se colore en jaune. On acidifie par de l'acide chlorhydrique normal. Formation d'une huile qui cristallise par frottement. Filtration, lavages à l'eau. Recristallisation de l'alcool éthylrique. On obtient 10,3 g (82 %) d'un produit blanc, fondant à 152-153°C (micro-Kofler).

Analyse.	C calculé : 76,17 %	H calculé : 4,79 %
	C obtenu : 75,96 %	H obtenu : 5,07 %

2^o) A une solution de 2 g de soude dans 40 cc d'eau et 20 cc d'alcool éthylrique, on ajoute 7,8 g d'o. acétylbenzoate d'éthyle et 4,3 g de benzaldéhyde. On agite à 20°C, pendant 30 minutes. La solution se colore en jaune. On ajoute 200 cc d'eau, il n'y a pas de précipitation, ni de formation d'huile. Il faut neutraliser par de l'acide chlorhydrique normal pour avoir la précipitation. On obtient 10 g de produit. Recristallisé de l'alcool éthylrique, le produit est blanc et fond à 152-153°C.

La température de fusion du mélange des deux produits ne présente pas d'abaissement.

ACIDE 2-(O. MÉTHOXY) CINNAMOYL BENZOÏQUE (V)

1^o) On dissout 2 g d'acide o. acétylbenzoïque dans 20 cc d'une solution de soude à 5 %. On ajoute 20 cc d'alcool éthylrique et 1,6 g d'o. méthoxybenzaldéhyde. Agitation mécanique à 20°C, pendant 30 minutes. Addition de 200 cc d'eau. Acidification par de l'acide chlorhydrique normal. Précipitation d'une huile, qui cristallise immédiatement par frottement. Filtration, lavages à l'eau. Recristallisation de l'alcool éthylrique. On obtient 2,6 g (76 %) d'un produit très légèrement jaunâtre, fondant à 151°C (micro-Kofler).

Analyse.	C calculé : 72,33 %	H calculé : 5,00 %
	C obtenu : 72,62 %	H obtenu : 4,98 %

2^o) A 20 cc d'une solution de soude à 5 %, on ajoute 9 g d'o. acétylbenzoate d'éthyle et 6,4 g d'o. méthoxybenzaldéhyde dissous dans 40 cc d'alcool éthylrique. Agitation à 20°C, pendant 30 minutes. Addition de 200 cc d'eau. Pas de précipitation. Acidification par de l'acide chlorhydrique normal. Formation d'une huile cristallisant aussitôt. Repos pendant 12 heures. Filtration, lavages à l'eau.

Recristallisation de l'alcool éthylrique. Le produit obtenu (T. F. : 151°C) est identique au produit obtenu, dans l'essai précédent.

ACIDE 2-DIBROMOCINNAMOYL BENZOÏQUE (VI)

2 g d'acide 2-cinnamoylbenzoïque sont dissous dans 20 cc de chloroforme. On ajoute en une fois 1,30 g de brôme. Agitation, décoloration de la solution sans échauffement. On évapore le chloroforme sous vide. La température de fusion du produit s'étage de 151° à 170°C. On recristallise 4 fois de l'alcool éthylrique à 70 %. Cristaux blancs. Obtenu : 1,7 g (52 %). T. F. : 177°C (micro-Kofler).

Analyse.	C calculé : 46,6 %	H calculé : 2,9 %
	C obtenu : 46,9 %	H obtenu : 3,1 %

3-(O-CARBOXY) PHÉNYL, 5-PHÉNYL, CYCLOHEXÈNE (2), ONE (1), CARBOXYLATE D'ÉTHYLE (6) (VII)

On dissout 10 g d'acide 2-cinnamoylbenzoïque dans 40 cc de solution de soude à 10 %. On ajoute une solution de 5,5 g d'ester acétylacétique dans 100 cc d'alcool éthylique. On porte 30 minutes au bain-marie. Addition d'eau. Acidification avec de l'acide chlorhydrique normal. Formation d'une huile. Solidification, filtration, lavages à l'eau. On recristallise 4 fois de l'alcool éthylique. On obtient 9,3 g (65 %) d'un produit blanc, fondant à 154-156°C (micro-Kofler).

Analyse.	C calculé : 72,51 %	H calculé : 5,53 %
	C obtenu : 72,32 %	H obtenu : 5,39 %

2-PHÉNYL, 4-STYRYL, PHTALAZONE (1) (VIII)

On dissout 1 g d'acide 2-cinnamoylbenzoïque dans 15 cc d'alcool éthylique. On ajoute 0,5 cc de phénylhydrazine et une goutte d'acide acétique glacial. On porte 15 minutes au bain-marie. Cristallisation par frottement. Filtration. Lavage à l'alcool. Recristallisation de l'acétate d'éthyle.

Obtenu : 1 g (74 %). Cristaux blancs. T. F. : 178-179°C (micro-Kofler).

Analyse.	C calculé : 81,46 %	H calculé : 4,97 %
	C obtenu : 81,25 %	H obtenu : 5,15 %

UNIVERSITÉ DE LIÈGE
Service de Chimie Générale
Service de Chimie Industrielle Organique