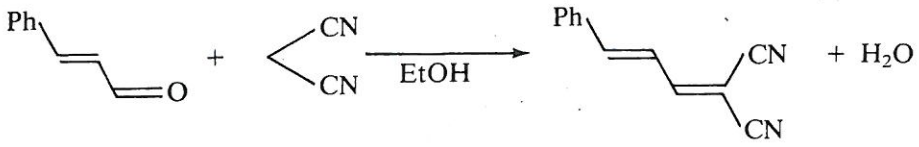
Réf : Chimie Organique Expérimentale
M Blanchard Desce, Bruno Fosset,
François Guyot, Ludovic Jullien,
Serge Palacin
Hermann p 273

3) CONDENSATION DU MALONODINITRILE SUR LE CINNAMALDÉHYDE (RÉACTION DE KNOEVENAGEL)

$



M
- erlenmeyer de 50 ml
- agitateur magnétique
- filtre verre fritté

P
- cinnamaldéhyde ⚠
- malonodinitrile ⚠
- pipéridine
- éthanol

Le malonodinitrile (aussi parfois appelé malononitrile) est un poison : il faut donc éviter d'en respirer les vapeurs et porter des gants de protection.

Le cinnamaldéhyde est un irritant de la peau.

L'odeur nauséabonde de la pipéridine justifie l'emploi d'une hotte efficace.

Mode opératoire

Dans l'erlenmeyer contenant 10 ml d'éthanol, introduire 1,25 ml de cinnamaldéhyde ⚠ (10 mmole) et agiter, au moyen de l'agitateur magnétique, afin d'obtenir un mélange homogène. Introduire alors 0,66 g de malonodinitrile ⚠ (10 mmole) et agiter, toujours à température ambiante, jusqu'à dissolution complète du réactif. Ajouter une goutte de pipéridine et agiter pendant quinze minutes. La solution jaunit et un précipité jaune apparaît. Filtrer le produit ainsi obtenu sur verre fritté, laver avec 10 ml d'éthanol et sécher par aspiration. Au bout d'une heure, le filtrat conduit à une deuxième fraction que l'on traite de la même façon. On obtient au total (1^{re} + 2^{e} fraction) environ 1,1 g de produit jaune citron cristallisé, ce qui correspond à un rendement de 60 %.

Le produit est identifié par son point de fusion T_{fus} = 128 °C.

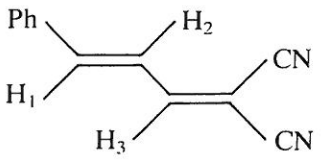
Spectre IR

$\bar{\nu}$ (C = C conjugué) = 1 615 cm^{-1}

$\bar{\nu}$ (C ≡ N) = 2 220 cm^{-1}

Le spectre RMN du composé est le suivant :

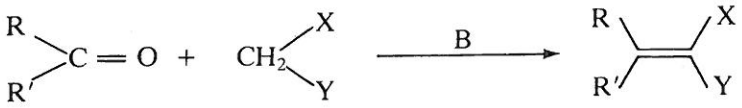
Les protons aromatiques et le proton H_3 donnent un massif complexe entre δ = 7,40 et δ = 7,70 ppm.



Les protons H_1 et H_2 donnent un massif entre $\delta = 7{,}15$ et $\delta = 7{,}35$ ppm, avec : $\delta_1 = 7{,}30$ ppm, $\delta_2 = 7{,}24$ ppm, $J_{12} = 15{,}2$ Hz, $J_{13} = 1{,}2$ Hz et $J_{23} = 12{,}1$ Hz.

Discussion

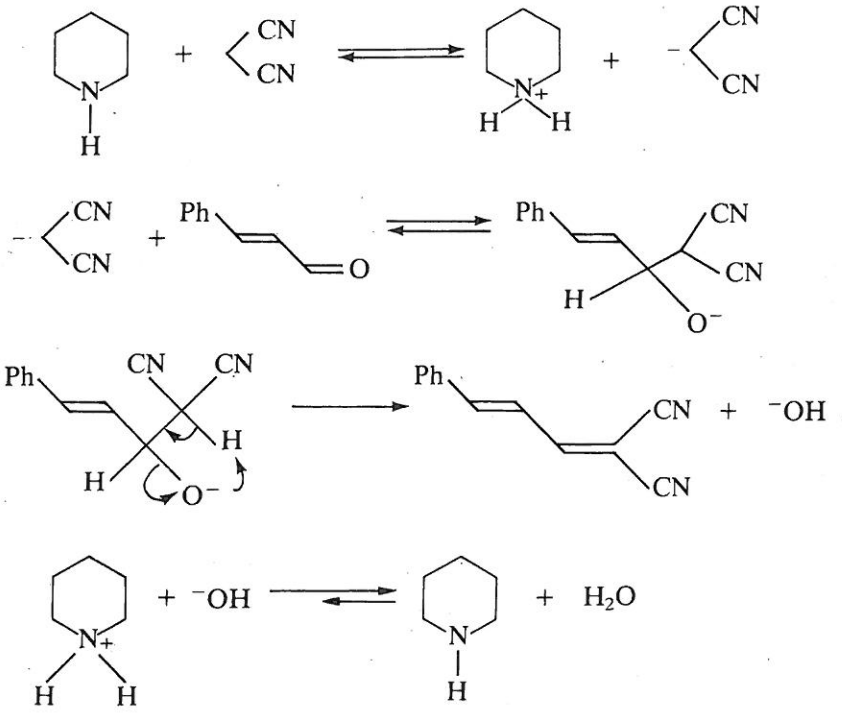
1) La réaction de Knoevenagel a pour schéma général :



$<^{X}_{Y}$ est un composé à « méthylène activé » c'est-à-dire comportant un ou deux groupements (X et Y) attracteurs d'électrons, comme NO_2, CN, COR, CO_2R, ce qui augmente notablement l'acidité des protons portés par le carbone central.

2) Dans le cas présent, il s'agit de l'action du malonodinitrile sur le cinnamaldéhyde. Le malonodinitrile est un des composés $<^{X}_{Y}$ les plus réactifs et la réaction peut donc être effectuée à température ambiante, même en l'absence de base comme catalyseur (elle est alors beaucoup plus lente).

Le mécanisme suivant a été proposé :



Lors de l'addition de la goutte de pipéridine à la solution de malonodinitrile et de cinnamaldéhyde, la coloration locale fugitive rouge orangée observée est vraisemblablement due au carbanion $-<^{CN}_{CN}$ qui réagit par la suite.

3) La même réaction peut aussi être effectuée dans des conditions tout à fait identiques avec le benzaldéhyde et des benzaldéhydes substitués sur le noyau benzénique par Cl, Br, I, NO_2, OH.

4) Le produit obtenu ne doit pas être chauffé, ni préparé avec une quantité trop importante de base, car il conduit alors très facilement à une polymérisation.