

Ref: Chimie Organique Expérimentale
 M Blanchard-Desse, Bruno Fosset
 François Guyot, Ludovic Jullien
 Serge Palacin
 Hermann p 325

2) HYDROLYSE DU BENZONITRILE



M

- ballon de 250 ml
- chauffe-ballon
- réfrigérant
- bain de glace
- papier pH
- filtre verre fritté ou Büchner

P

- benzonitrile
- soude à 10 % ⚠
- acide chlorhydrique
- pierre ponce ou carborundum

L'emploi de solution concentrée de soude nécessite le port de gants et de lunettes de protection.

Mode opératoire

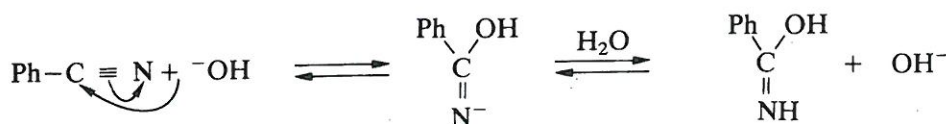
Introduire dans le ballon 4 ml de benzonitrile (40 mmole) puis 50 ml de soude à 10 % ⚠. Ajouter une pierre ponce (ou du carborundum) puis adapter le réfrigérant. Porter le mélange au reflux au moyen du chauffe-ballon et maintenir l'ébullition pendant 45 mn : les gouttes huileuses de benzonitrile disparaissent. Laisser refroidir le mélange réactionnel puis placer le ballon dans un bain de glace et enlever le réfrigérant. Acidifier alors le contenu du ballon avec de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à pH acide (contrôler l'acidité avec le papier pH). Un précipité blanc d'acide benzoïque apparaît. Filtrer sur verre fritté et laver avec 30 ml d'eau froide : on obtient après séchage environ 3 g d'acide benzoïque (rendement 65 %).

L'acide benzoïque est identifié par son point de fusion : $T_{\text{fus}} = 122^\circ\text{C}$. Il peut être purifié par recristallisation dans l'eau.

Discussion

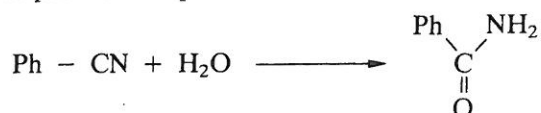
1) Dans les conditions opératoires décrites ici, on réalise l'hydratation du nitrile en amide immédiatement suivie de l'hydrolyse de l'amide en carboxylate.

La première étape, réalisée en milieu basique, a lieu selon le mécanisme suivant :



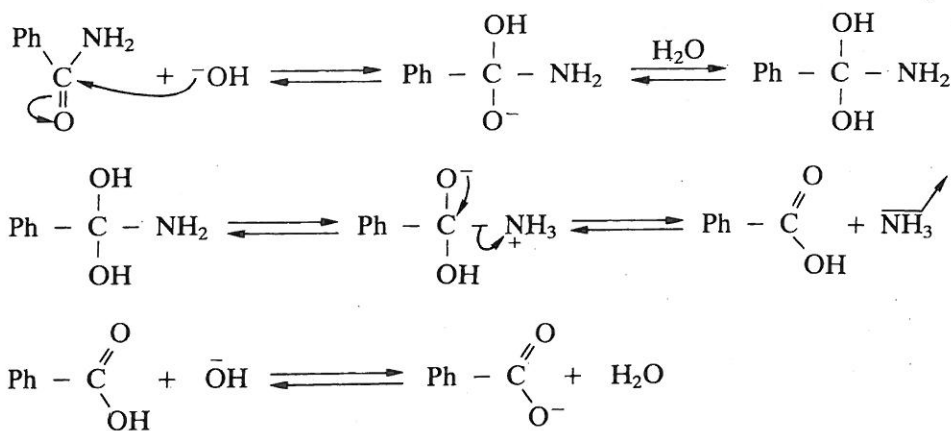


Le bilan de la première étape est donc :

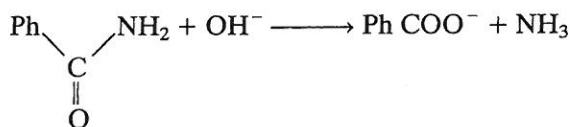


Dans les conditions opératoires utilisées pour la première étape, l'amide subit une hydrolyse.

La réaction se poursuit donc selon la seconde étape :

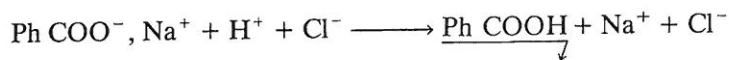


Le bilan de la seconde étape est donc :



2) Initialement, le milieu réactionnel est hétérogène (le benzonitrile et l'eau ne sont pas miscibles). Puis, à mesure que s'effectue l'hydrolyse du nitrile, le benzonitrile est consommé pour conduire au benzoate de sodium, soluble dans l'eau. Par conséquent, à la fin de la réaction, le milieu est homogène (avec éventuellement quelques gouttes de benzonitrile résiduel). L'odeur ammoniacale est due à la libération d'ammoniac lors de la seconde étape.

Lors de l'acidification du milieu par l'acide chlorhydrique, le benzoate de sodium, soluble dans l'eau (pH basique) est transformé en acide benzoïque peu soluble à froid (pH acide) qui précipite :



3) La réaction des nitriles avec l'eau conduit soit à l'amide (hydratation), soit à l'acide (hydratation puis hydrolyse) selon les conditions employées. L'hydrolyse peut être réalisée soit en milieu basique (soude aqueuse), soit en milieu acide (HCl ou H_2SO_4 dilué), tout en chauffant.

Il existe plusieurs méthodes permettant de s'arrêter au stade de l'amide parmi lesquelles :

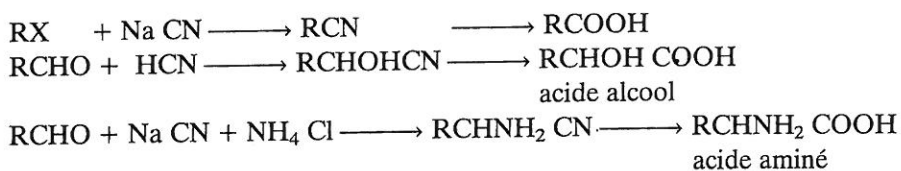
— l'emploi de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide chlorhydrique concentré à température ambiante suivi de dilution à l'eau :



— l'utilisation d'eau oxygénée diluée ($\sim 6\%$) en milieu basique. C'est la réaction de Radziszewski (cf. p. 320).

4) L'hydrolyse des nitriles est une excellente méthode de préparation des acides.

Ainsi, les séquences suivantes sont très utilisées en synthèse organique :



RX désigne un halogénure d'alkyle primaire.

Bibliographie

R.Q. Brewster, C.A. VanderWerf, W.E. McEwen, *Unitized Experiments in Organic Chemistry*. 4^e éd., p. 220, D. Van Nostrand Company.