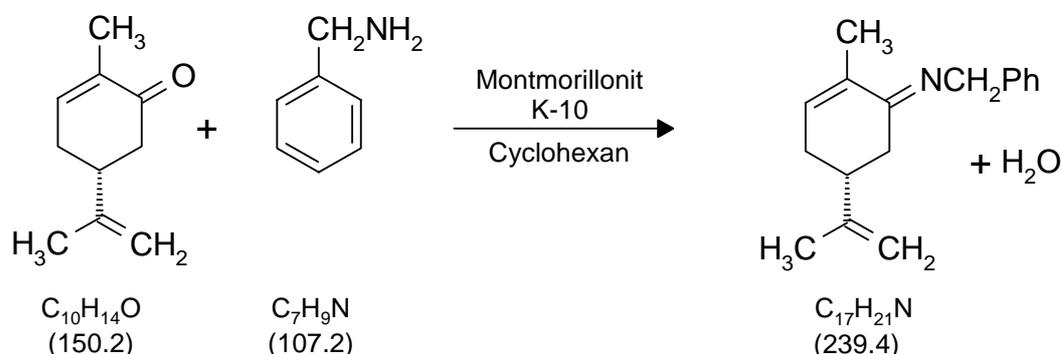


2006 Umsetzung von (R)-(-)-Carvon mit Benzylamin in Gegenwart von Montmorillonit K-10 zur Schiffbase



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Reaktion der Carbonylgruppe in Ketonen

Keton, Amin, Schiffbase, Naturstoff, Säurekatalysator

Arbeitsmethoden

Entfernen von Wasser durch azeotrope Destillation, Rühren mit Magnetrührer, Abfiltrieren, Destillieren unter vermindertem Druck, Abrotieren, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

250 mL Rundkolben, Wasserabscheider, Rückflusskühler, heizbarer Magnetrührer, Magnet-
rührstab, Rotationsverdampfer, Destillationsapparatur, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

(R)-(-)-Carvon (Sdp. 230 °C)	15.0 g (15.6 mL, 100 mmol)
Benzylamin (Sdp. 185 °C)	11.8 g (12.0 mL, 110 mmol)
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	170 mL
Montmorillonit K-10	3 g

Durchführung der Reaktion

In einen 250 mL Rundkolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 150 mL Cyclohexan, 15.0 g (15.6 mL, 100 mmol) Carvon, 11.8 g (12.0 mL, 110 mmol) Benzylamin und 3.0 g Montmorillonit K-10 gegeben und unter Rühren mit einem Magnetrührer unter Rückfluss zum Sieden erhitzt bis sich kein Wasser mehr abscheidet (3-4 Stunden).

Aufarbeitung

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension über einen Faltenfilter in einen 250 mL Rundkolben filtriert und der Rückstand mit 20 mL Cyclohexan nachgewaschen.

Sollte das Filtrat nicht klar sein, wird ein zweites Mal filtriert. Das Lösungsmittel wird abrotiert. Es bleibt eine gelbe Flüssigkeit als Rohprodukt.

Rohausbeute: 22.3 g; GC-Reinheit 90%

Das Rohprodukt wird in einen 50 mL Rundkolben überführt und bei etwa 0.1 hPa fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 16.8 g (70.2 mmol, 70%), leicht gelblich opaleszierende Flüssigkeit; Sdp. 128-130 °C (0.1 hPa), Ölbadtemperatur bis 175 °C; GC-Reinheit 98% (siehe Analytik)

Destillationsrückstand: 2.20 g, gelbes zähes Öl

Abfallbehandlung

Recycling

Das Cyclohexan der Reaktionslösung wird gesammelt und redestilliert.

Montmorillonit K-10 kann nach Trocknung wiederverwendet werden.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase aus dem Wasserabscheider	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenfrei
Montmorillonit K-10	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

5 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

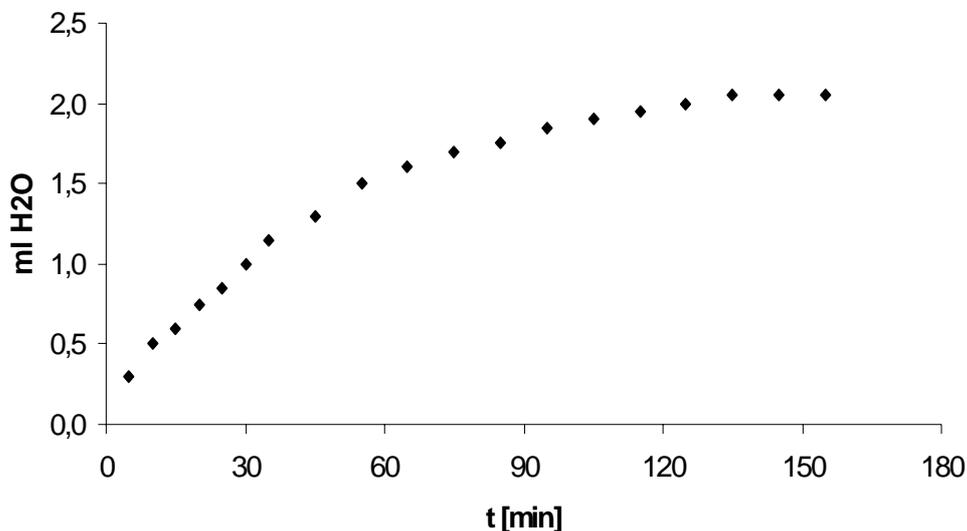
Nach Abfiltrieren des Montmorillonit K-10

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik

Reaktionskontrolle über die abgeschiedene Wassermenge



Der Beginn der Wasserabscheidung wurde als Punkt 0 der Zeitskala definiert.

Der Zeitbedarf der Reaktion variiert mit der Aufheizgeschwindigkeit und der Destillationsgeschwindigkeit.

GC

GC-Bedingungen:

Säule: Zebtron ZB-1, Länge 15 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μ m,
(Phenomenex, Torrance, CA, USA)

Aufgabesystem: Injektortemperatur 300 °C; Splitinjektion

Trärgas: He, Säulenvordruck 100 kPa

Ofentemperatur: Starttemperatur 50 °C (2 min), 8 °C/min auf 200 °C (5 min), 8 °C/min auf 250 °C (15 min).

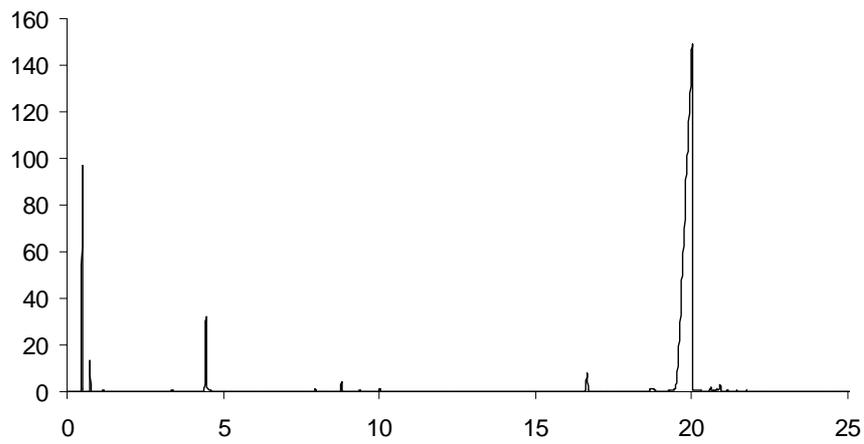
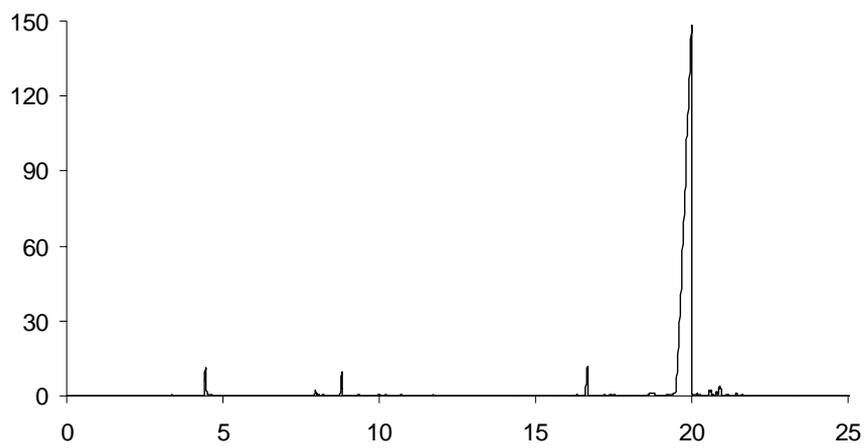
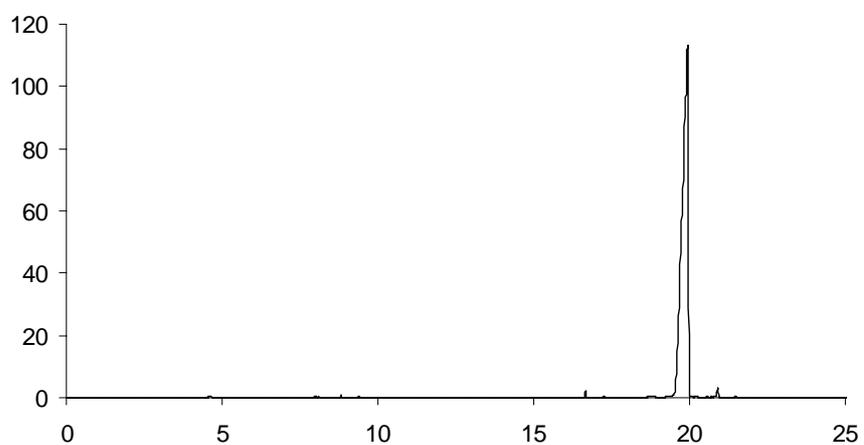
Detektor: FID, 256 °C, H₂ 33.9 mL/min; Synth Luft 322 mL/min; Make-up-Gas N₂, Fluss
15.0 mL/min (59 kPa)

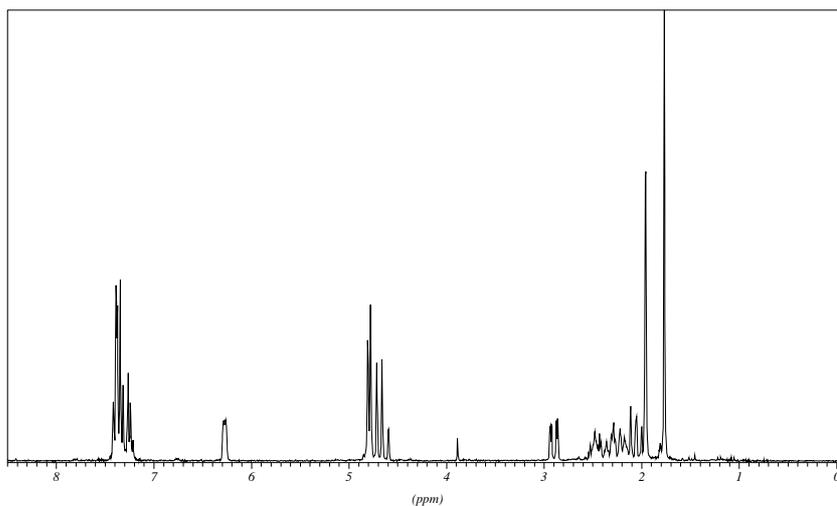
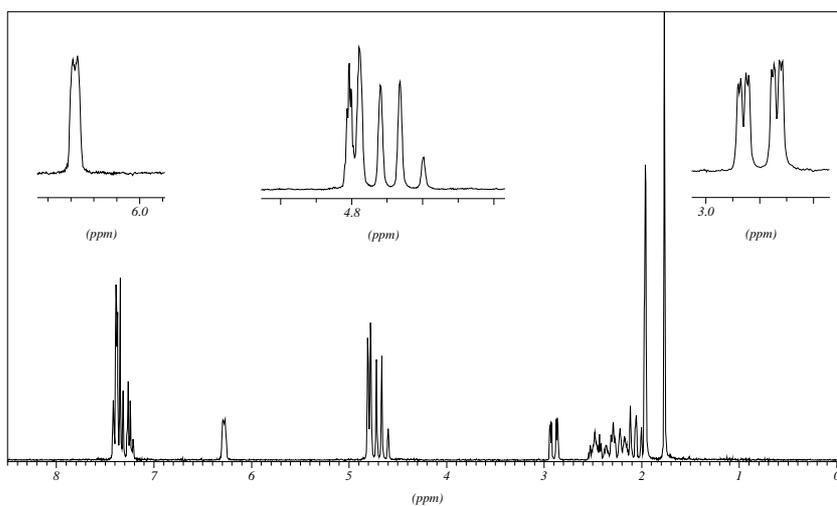
Integration: Integrator 4290 (Thermo Separation Products)

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

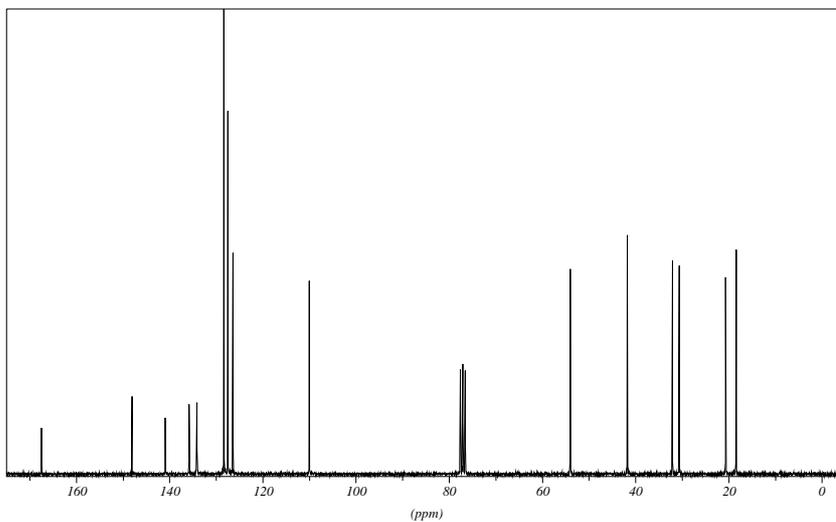
Zu den GCs auf der nächsten Seite:

Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent		
		Rohprodukt	Vorfraktion	Reinprodukt (Hauptfraktion)
4.5	Benzylamin	3.2	1.4	0
8.8	Carvon	0.3	1.0	0
20.0	Schiffbase	90.0	92.9	97.8

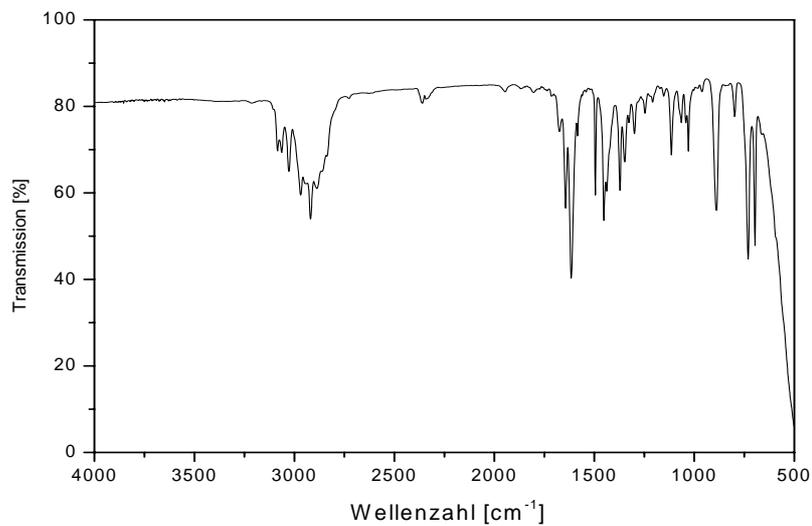
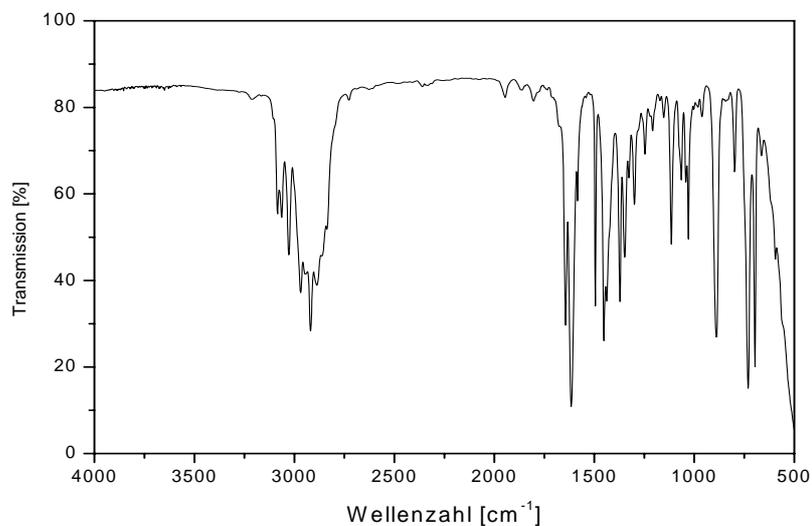
GC vom Rohprodukt**GC von der Vorfraktion****GC vom Reinprodukt (Hauptfraktion)**

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (250 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.77	s	3	CH_3
1.96	s	3	CH_3
2.0 - 2.6	m	4	CH_2 Ring
2.90	m	1	tertiäres H
4.69	m	2	$=\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ph}$
4.80	m	2	$\text{CH}_2=\text{C}$
6.29	m	1	$-\text{CH}=\text{C}$ Ring
7.2 - 7.5	m	5	CH Aromat

^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung
18.4	CH_3
20.7	CH_3
30.7	CH_2 Ring
32.1	CH_2 Ring
41.7	$\text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ Ring
54.0	$\text{CH}_2 - \text{N} =$
110.0	$\text{CH}_2 = \text{C}$
126.4	CH Aromat
127.5	CH Aromat
128.3	CH Aromat
134.2	$\text{CH} = \text{C}$ Ring
135.8	$\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}$ Ring
140.9	C_{quart} Aromat
148.1	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}$
167.5	$\text{C} = \text{N}$ Ring
76.5-77.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Rohprodukt (Film)**IR-Spektrum vom Reinprodukt (Film)**

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3080, 3070, 3030	C – H – Valenz, Aromat
2970, 2920	C – H – Valenz, Alkan
1640, 1620	C = C – und C = N – Valenz
1580, 1500	C = C – Valenz, Aromat