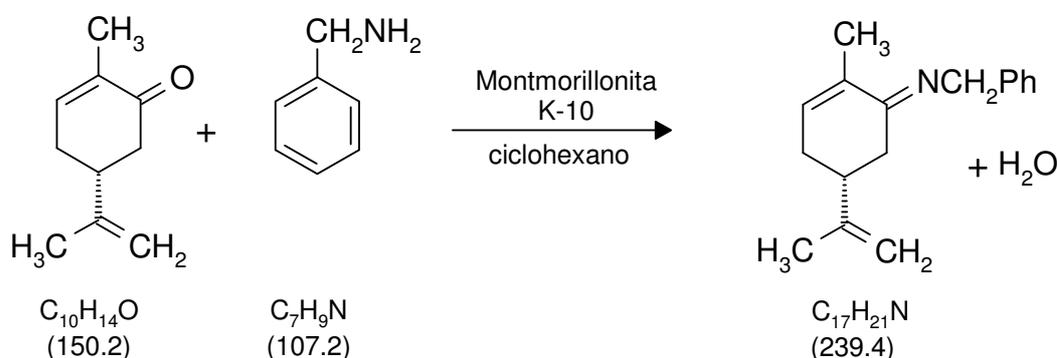


2006 Reacción de (R)-(-)-carvona con benzilamina en presencia de Montmorillonita K-10 para formar la base de Schiff



Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos

reacción del grupo carbonilo en cetonas

cetona, amina, base de Schiff, productos naturales, catalizador ácido

Métodos o técnicas de trabajo

eliminación de agua por destilación azeotrópica, agitación con barra de agitación magnética, filtración, destilación a presión reducida, evaporación en rotavapor, calefacción en baño de aceite

Instrucciones (escala 100 mmol)

Equipo

matraz de fondo redondo de 250 mL, separador de agua, refrigerante de reflujo, agitador magnético con calefacción, barra de agitación magnética, rotavapor, aparato de destilación, bomba de vacío, baño de aceite

Productos

(R)-(-)-carvona (p eb. 230 °C)	15,0 g (15,6 mL, 100 mmol)
benzilamina (p eb. 185 °C)	11,8 g (12,0 mL, 110 mmol)
ciclohexano (p eb. 81 °C)	170 mL
Montmorillonita K-10	3 g

Reacción

Se introducen 150 mL de ciclohexano, 15,0 g (15,6 mL, 100 mmol) de carvona, 11,8 g (12,0 mL, 110 mmol) de benzilamina y 3,0 g de montmorillonita K-10 en un matraz de fondo redondo de 250 mL con un separador de agua y refrigerante de reflujo. La mezcla de reacción se calienta a reflujo con agitación hasta que no se separe más agua (3-4 horas).

Elaboración

Una vez enfriada a temperatura ambiente se filtra la suspensión con un filtro de pliegues a un matraz de fondo redondo de 250 mL y se lava el residuo con 20 mL de ciclohexano. Si el filtrado no es transparente, se repite la filtración. El disolvente se evapora en un rotavapor. El producto bruto es un líquido amarillo.

Rendimiento bruto: 22,3 g; pureza por GC 90%

El producto bruto se pasa a un matraz de fondo redondo de 50 mL y se destila fraccionadamente a presión reducida (0.1 hPa).

Rendimiento: 16,8 g (70,2 mmol, 70%), líquido opalescente de color debilmente amarillento; p eb 128-130 C (0.1 hPa), temperatura del baño de aceite inferior a 175 °C; pureza por GC 98% (ver analíticas), residuo de destilación: 2,20 g, aceite viscoso amarillo.

Manejo de residuos**Reciclado**

El ciclohexano de la disolución de la reacción se recoge y redestila.

La Montmorillonita K-10 puede utilizarse otra vez después de secada.

Eliminación de residuos

Residuo	Eliminación
fase acuosa del separador de agua	mezcla de disoluciones acuosas, libre de halógenos
residuo de destilación	disolventes orgánicos, libres de halógenos
Montmorillonita K-10	residuos sólidos, libres de mercurio

Tiempo

5 horas

Pausa

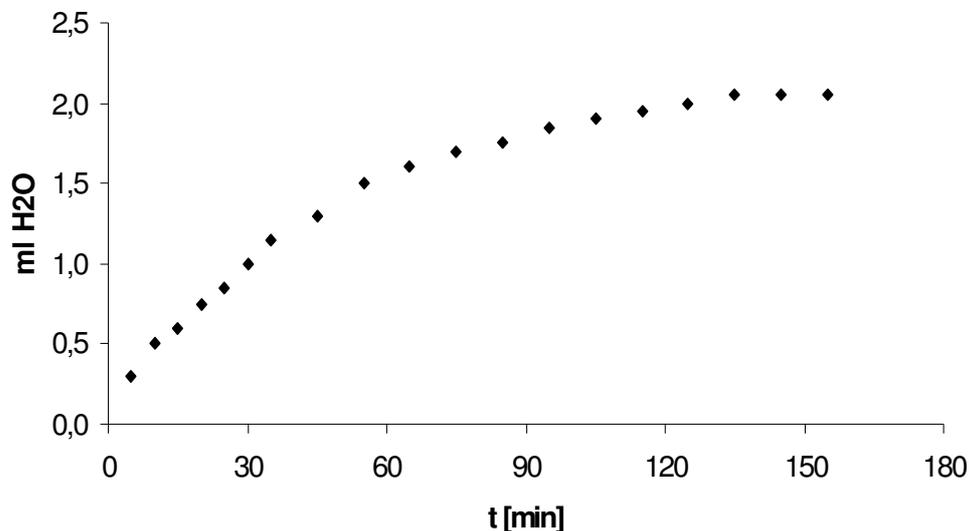
Después de filtrar la montmorillonita K-10

Grado de dificultad

Medio

Analíticas

Monitorización de la reacción empleando la cantidad de agua separada



El comienzo de la separación de agua se define como 0 en la escala de tiempo.

El tiempo de reacción varía con la velocidad de calentamiento y destilación.

GC

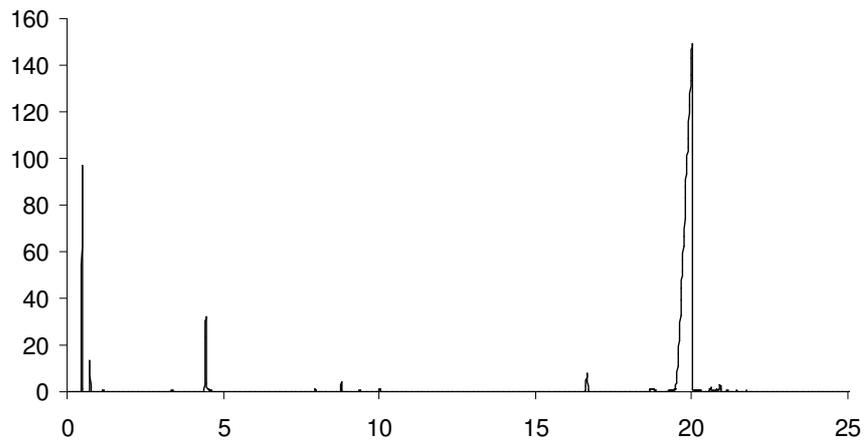
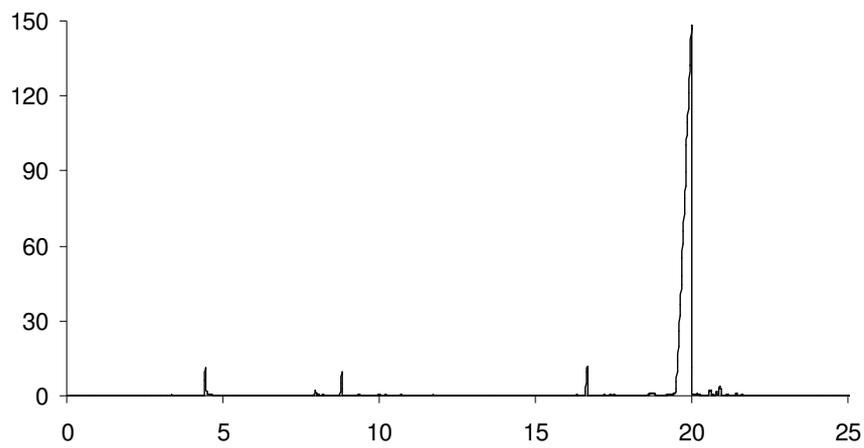
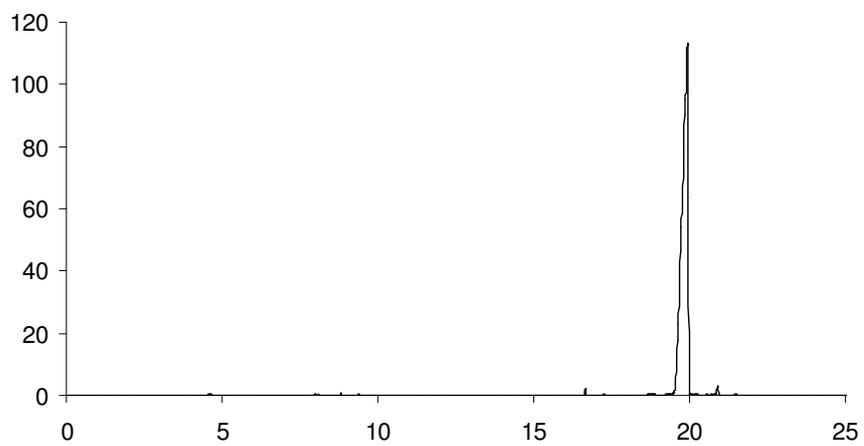
Condiciones de GC

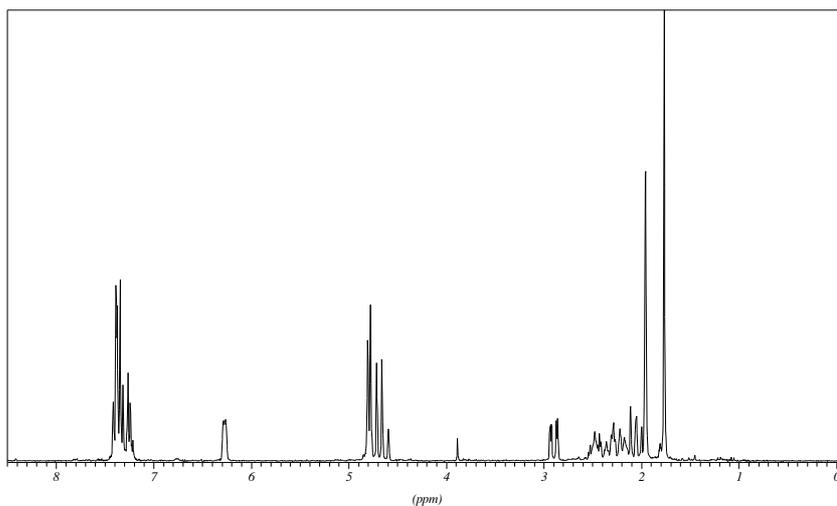
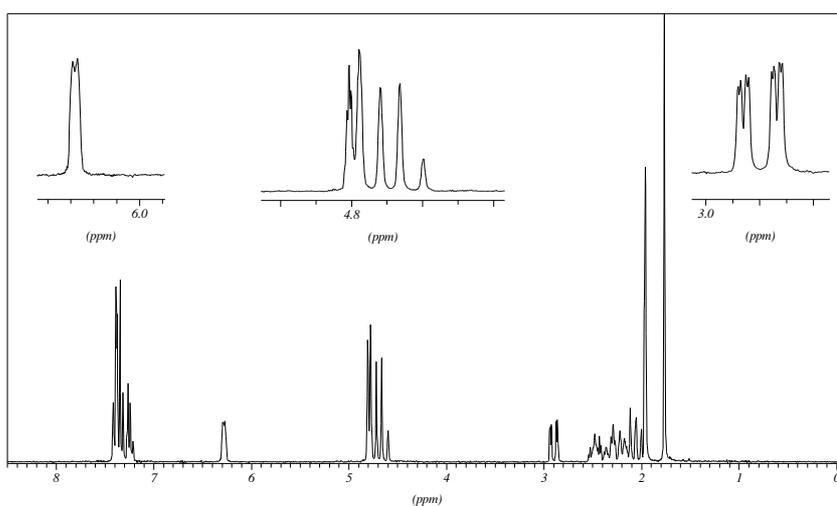
- columna: Zebtron ZB-1, longitud 15 m, diametro interno 0,25 mm, capa 0,25 μ m, (Phenomenex, Torrance, CA, USA)
- inyección: temperatura del inyector 300 °C; inyección partida
- gas portador: He, presión precolumna 100 kPa
- horno: temperatura de inicio 50 °C (2 min), 8 °C/min hasta 200 °C (5 min), 8 °C/min hasta 250 °C (15 min).
- detector: FID, 256 °C, H₂ 33.9 mL/min; sint. aire 322 mL/min; gas compensador N₂
- integración: integrador 4290 (Separación Térmica de Productos)

El porcentaje de concentración se calculó en base al área de los picos.

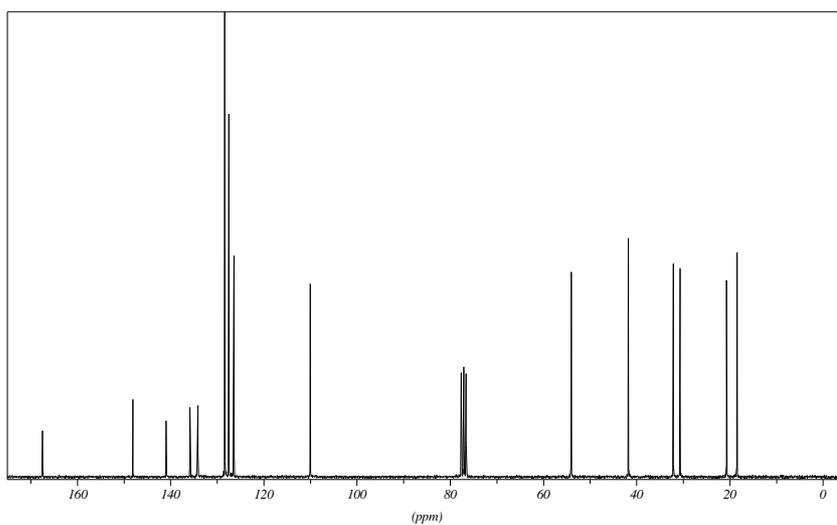
Relativo a los GCs de la página siguiente:

Tiempo de retención (min)	Compuesto	Peak area %		
		producto bruto	prepurificación	producto puro (fracción principal)
4,5	benzlamina	3,2	1,4	0
8,8	carvona	0,3	1,0	0
20,0	base de Schiff	90,0	92,9	97,8

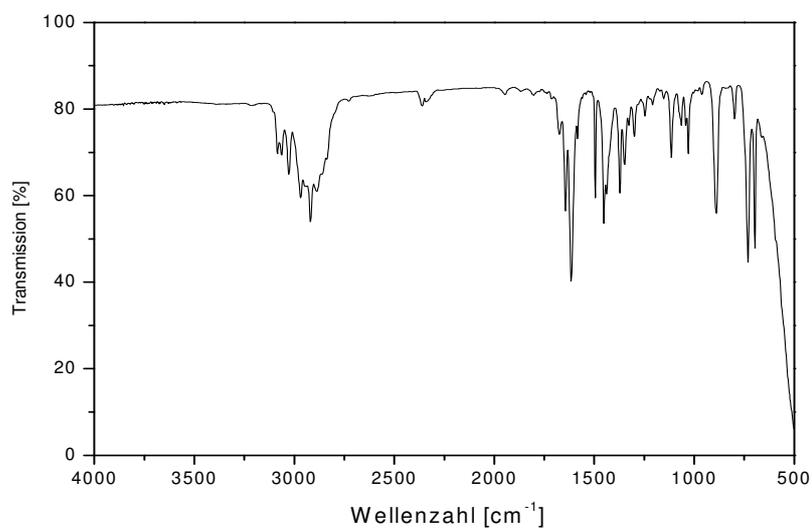
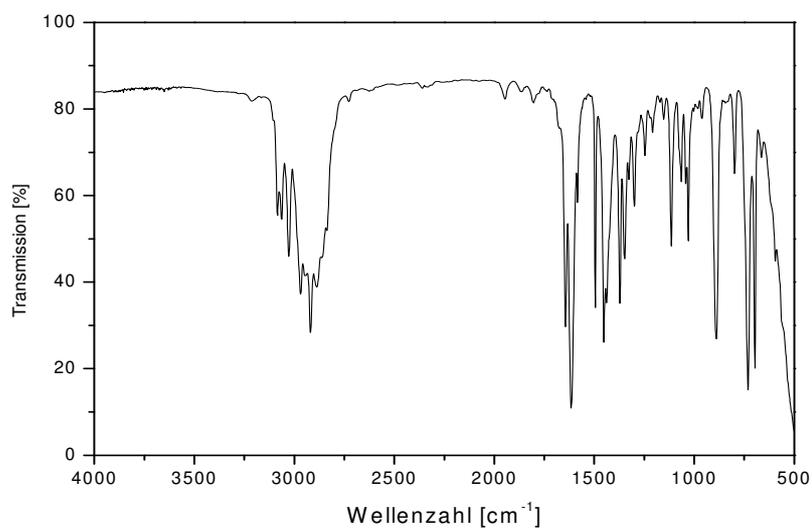
GC del producto bruto**GC de la purificación****GC del producto puro (fracción principal)**

Espectro ^1H NMR del producto bruto (250 MHz, CDCl_3)**Espectro ^1H NMR del producto puro (250 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
1,77	s	3	CH_3
1,96	s	3	CH_3
2,0 – 2,6	m	4	CH_2 anillo
2,90	m	1	H terciario
4,69	m	2	$=\text{N} - \text{CH}_2 - \text{Ph}$
4,80	m	2	$\text{CH}_2 = \text{C}$
6,29	m	1	$-\text{CH} = \text{C}$ anillo
7,2 – 7,5	m	5	CH areno

Espectro ^{13}C NMR del producto puro (250 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Asignación
18,4	CH_3
20,7	CH_3
30,7	CH_2 anillo
32,1	CH_2 anillo
41,7	$\text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ anillo
54,0	$\text{CH}_2 - \text{N} =$
110,0	$\text{CH}_2 = \text{C}$
126,4	CH areno
127,5	CH areno
128,3	CH areno
134,2	$\text{CH} = \text{C}$ anillo
135,8	$\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}$ anillo
140,9	C_{quat} areno
148,1	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}$
167,5	$\text{C} = \text{N}$ anillo
76,5-77,5	disolvente

Espectro IR del producto crudo (film)**Espectro IR del producto puro (film)**

(cm^{-1})	Asignación
3080, 3070, 3030	tensión C – H, areno
2970, 2920	tensión C – H, alqueno
1640, 1620	tensión C = C – y C = N
1580, 1500	tensión C = C, areno