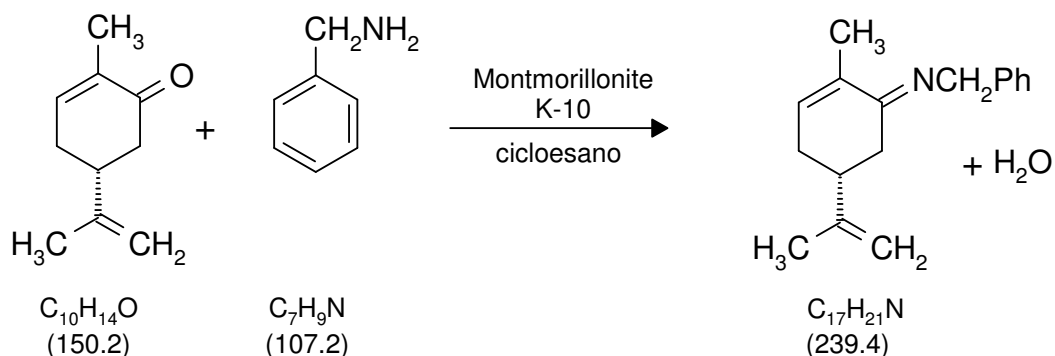


2006 Reazione dell' (*R*)-(-)-carvone con benzilammina in presenza di Montmorillonite K-10 per formare una base di Schiff



• Classificazione

Tipo di reazione e classi di sostanze

Reazione del gruppo carbonile dei chetoni;

Chetone, ammina, base di Schiff, prodotto naturale, catalizzatore acido;

Tecniche usate

Disidratazione mediante distillazione azeotropica, agitazione con ancorotta magnetica, filtrazione, distillazione a pressione ridotta, concentrazione con evaporatore rotante, bagno riscaldante ad olio;

• Istruzioni (scala dell'esperimento: 100 mmol)

Attrezzatura

Pallone da 250 mL, separatore d'acqua (trappola di Dean-Stark), condensatore a riflusso, agitatore magnetico riscaldante con ancorotta magnetica, evaporatore rotante, apparato per distillazione, pompa da vuoto, bagno ad olio;

Sostanze

(<i>R</i>)-(-)-carvone (pe 230 °C)	15,0 g (15,6 mL, 100 mmol)
benzilammina (pe 185 °C)	11,8 g (12,0 mL, 110 mmol)
cicloesano (pe 81 °C)	170 mL
Montmorillonite K-10	3 g

Reazione

Predisporre un pallone da 250 mL e dotarlo di ancorotta magnetica, separatore d'acqua e condensatore a riflusso; mettere nel recipiente di reazione 150 mL di cicloesano, 15,0 g (15,6 mL, 100 mmol) di carvone e 3,0 g di Montmorillonite K-10. Mantenendo il tutto sotto costante agitazione, scaldare quindi a riflusso la miscela risultante fino a quando non cessa il passaggio d'acqua nella trappola di Dean-Stark: dovrebbero essere necessarie 3-4 ore circa.

Work up

Dopo aver raffreddato fino a temperatura ambiente, filtrare la sospensione risultante (servendosi di un normale filtro a pieghe) in un pallone da 250 mL e lavare il residuo con 20 mL di cicloesano; nel caso la soluzione ottenuta non fosse limpida, ripetere la filtrazione. Eliminare quindi il solvente tramite evaporatore rotante: come prodotto grezzo si ottiene un liquido giallo.

Resa di prodotto grezzo: 22,3 g; purezza secondo analisi GC: 90%;

Trasferire il prodotto grezzo in un pallone (da 50 mL) e purificarlo mediante distillazione frazionata a pressione ridotta (0,1 hPa, temperatura del bagno ad olio: fino a 175 °C).

Resa: 16,8 g (70,2 mmol, 70%), aspetto: liquido opalescente, leggermente colorato in giallo; punto di ebollizione: 128-130 °C (0,1 hPa); purezza secondo analisi GC: 98% (cfr. sezione sulla Caratterizzazione);

Residuo di distillazione: 2,20 g di olio molto viscoso, giallo.

Gestione dei rifiuti**Riciclo**

Il cicloesano proveniente dalla miscela di reazione viene raccolto e distillato.

La Montmorillonite può essere riciclata (una volta seccata).

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Fase acquosa proveniente dal separatore d'acqua (Dean-Stark)	Miscele acquose di solventi, non contenenti alogeni
Residuo di distillazione	Solventi organici, non contenenti alogeni
Montmorillonite K-10	Rifiuti solidi, non contenenti mercurio

Durata dell'esperimento

5 ore.

Quando posso interrompere l'esperimento?

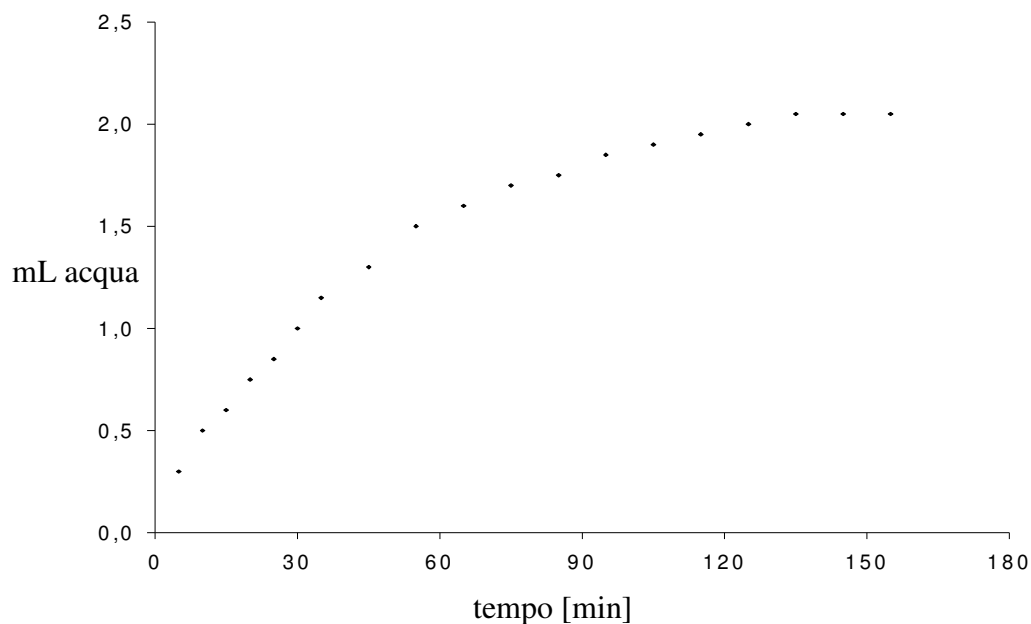
Dopo aver filtrato la Montmorillonite K-10.

Grado di difficoltà

Medio

- **Caratterizzazione**

Avanzamento della reazione in funzione della quantità d'acqua raccolta



Il punto di inizio raccolta dell'acqua viene fissato come valore 0 sull'asse delle ascisse.

Il tempo necessario per completare la reazione varia in relazione alla velocità di riscaldamento e a quella di separazione dell'acqua.

Analisi GC

Condizioni GC:

Colonna: Zebtron ZB-1 (Phenomenex, Torrance, CA, USA); lunghezza: 15 m; diametro interno: 0,25 mm; film: 0,25 μ m;

Iniezione: Temperatura dell'iniettore: 300 °C; sistema split di iniezione;

Gas carrier: He; pressione pre-colonna: 100 kPa;

Forno: Temperatura iniziale: 50 °C (2 min);

8 °C/min fino a 200 °C (5 min);

8 °C/min fino a 250 °C (15 min);

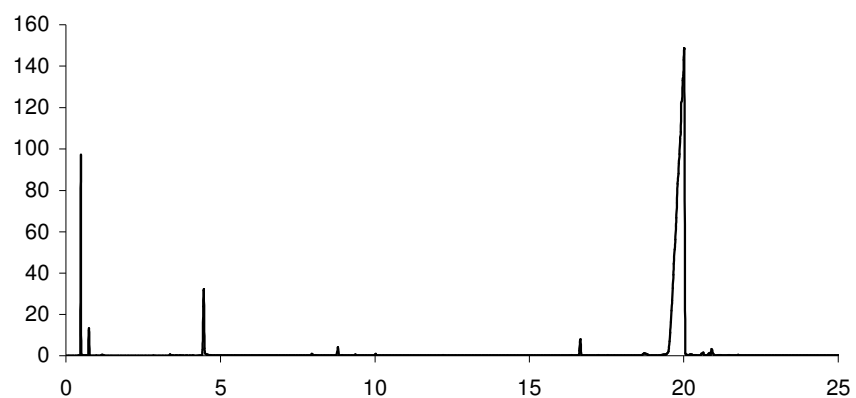
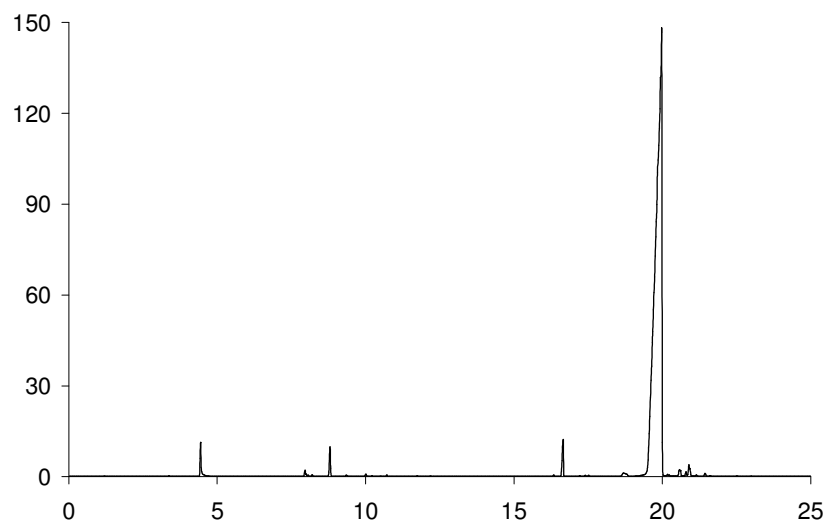
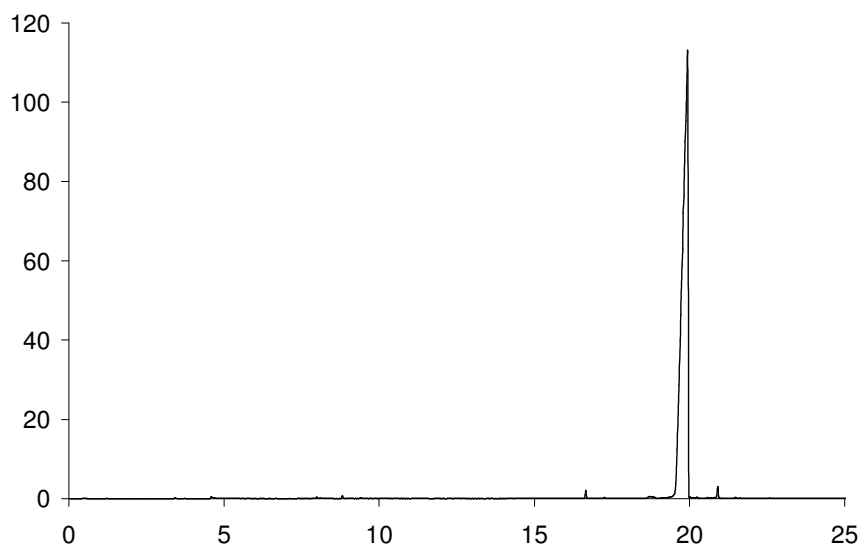
Rivelatore: FID, 256 °C; H₂ 33,9 mL/min; aria 322 mL/min; gas di supporto: N₂;

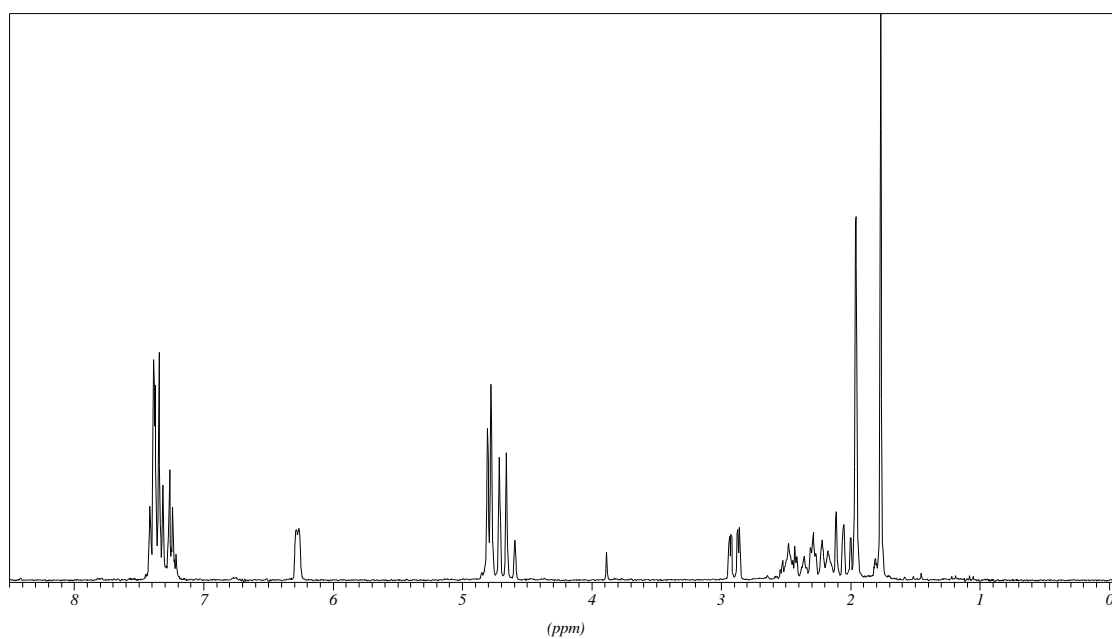
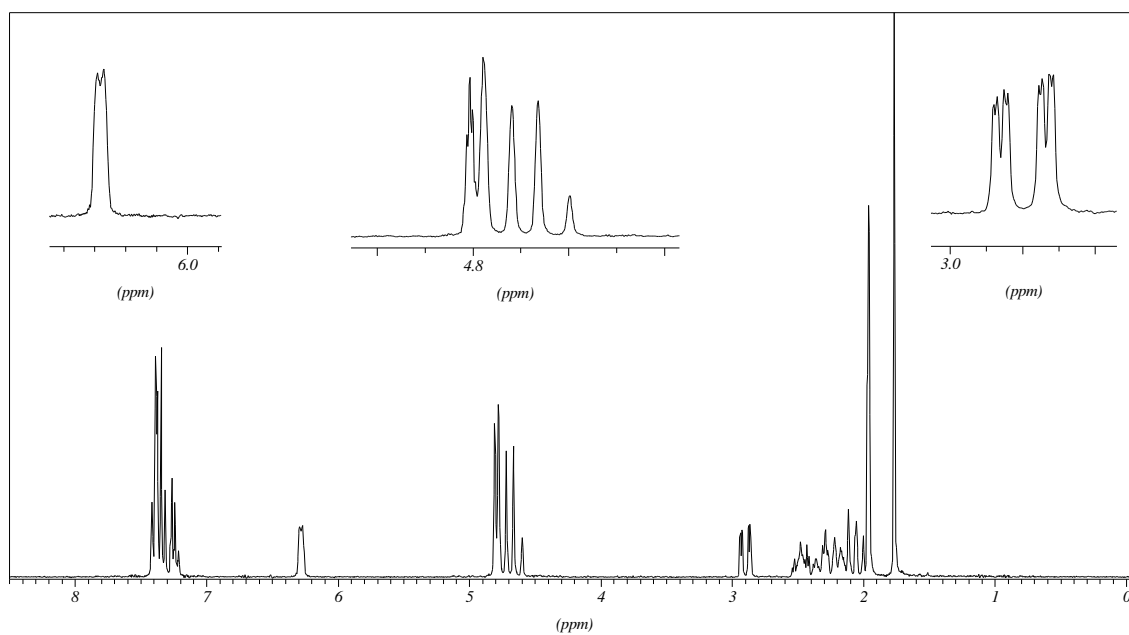
Integrazione: Integrator 4290 (Thermo Separation Products);

La concentrazione percentuale è stata calcolata tramite i valori delle aree dei picchi.

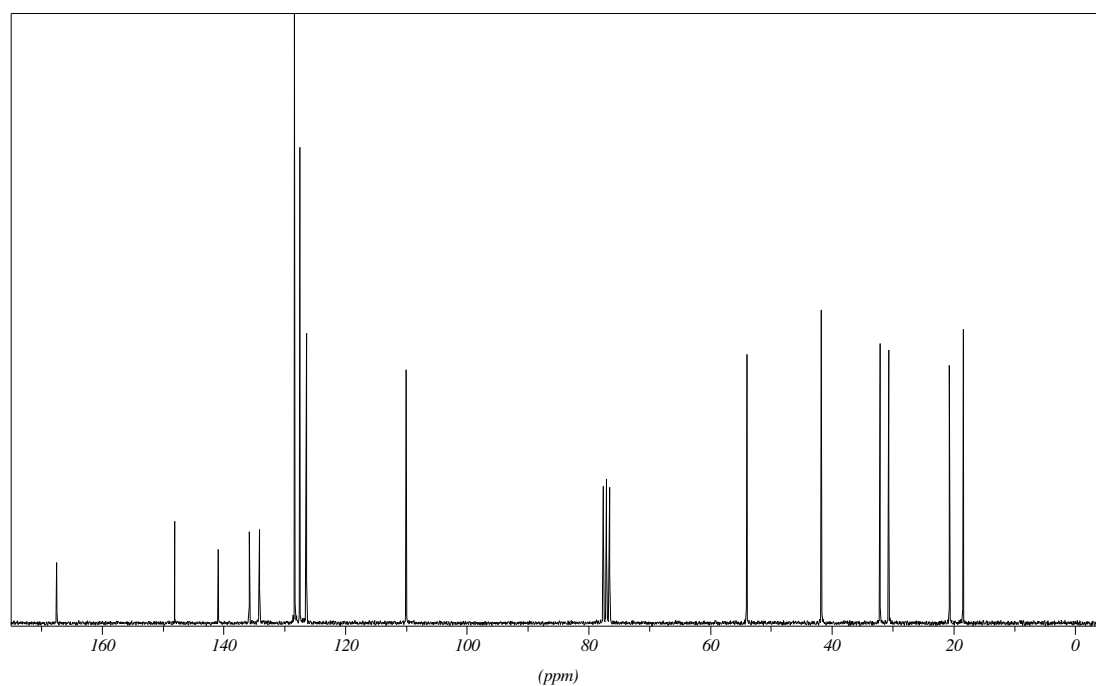
La tabella sottostante si riferisce ai cromatogrammi riportati sulla pagina seguente:

Tempo di ritenzione [min]	Sostanza	Area [%] del picco		
		Prodotto grezzo	Teste di distillazione	Prodotto puro (frazione principale)
4.5	benzilammina	3.2	1.4	0
8.8	carvone	0.3	1.0	0
20.0	base di Schiff	90.0	92.9	97.8

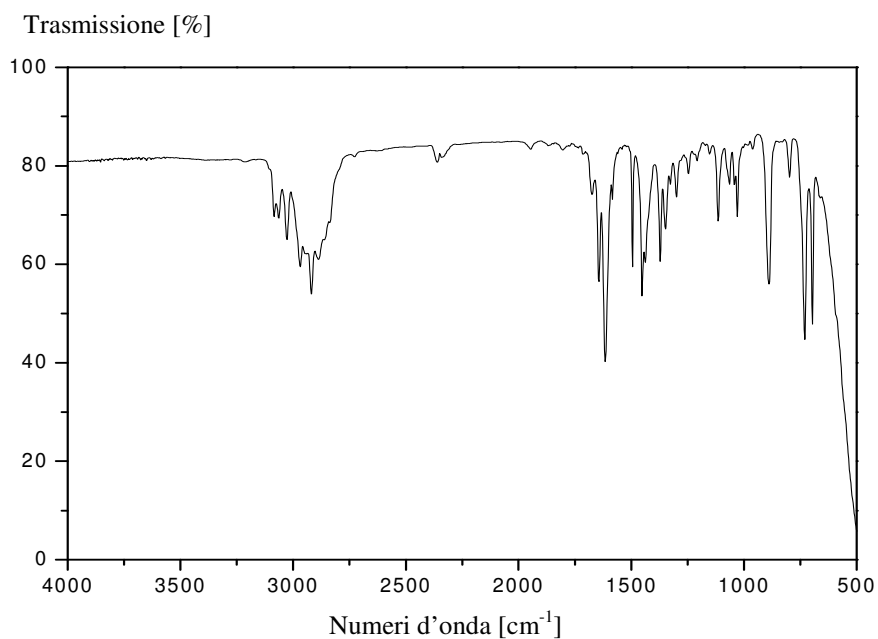
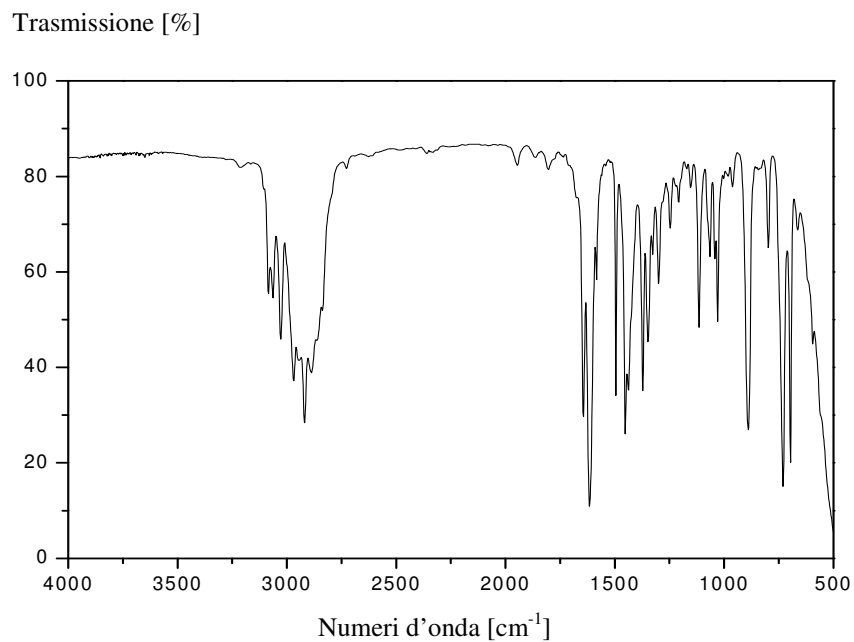
GC del prodotto grezzo**GC delle teste di distillazione****GC del prodotto puro (frazione principale)**

Spettro ^1H NMR del prodotto grezzo (250 MHz, CDCl_3)**Spettro ^1H NMR del prodotto puro (250 MHz, CDCl_3)**

δ [ppm]	Molteplicità	Numero di H	Assegnazione
1.77	s	3	CH_3
1.96	s	3	CH_3
2.0 - 2.6	m	4	CH_2 (anello)
2.90	m	1	H terziario
4.69	m	2	$=\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ph}$
4.80	m	2	$\text{CH}_2=\text{C}$
6.29	m	1	$-\text{CH}=\text{C}$ (anello)
7.2 - 7.5	m	5	CH aromatico

Spettro ^{13}C NMR del prodotto puro (62,5 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Assegnazione
18.4	CH_3
20.7	CH_3
30.7	CH_2 (anello)
32.1	CH_2 (anello)
41.7	$\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (anello)
54.0	$\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$
110.0	$\text{CH}_2=\text{C}$
126.4	CH aromatico
127.5	CH aromatico
128.3	CH aromatico
134.2	$\text{CH}=\text{C}$ (anello)
135.8	$\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}$ (anello)
140.9	C (quaternario) aromatico
148.1	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}$
167.5	$\text{C}=\text{N}$ (anello)
76.5-77.5	solvente

Spettro IR del prodotto grezzo (film)**Spettro IR del prodotto puro (film)**

[cm ⁻¹]	Assegnazione
3080, 3070, 3030	C-H stretching, aromatico
2970, 2920	C-H stretching, alchene
1640, 1620	C=C e C=N stretching
1580, 1500	C=C stretching, aromatico