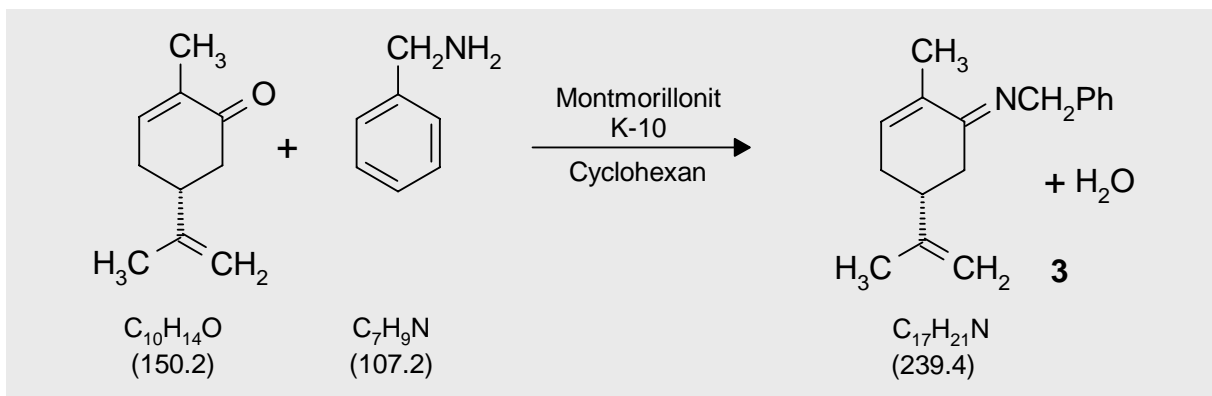


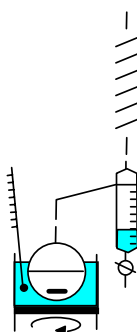
### 4.1.2.3 Umsetzung von *R*-(-)-Carvon mit Benzylamin in Gegenwart von Montmorillonit K-10 zur Schiffbase **3**



**Arbeitsmethoden:** Auskreisen von Wasser durch azeotrope Destillation, Destillation, Drehwertbestimmung

#### Chemikalien

<i>R</i> -(-)-Carvon	Sdp. 230–231 °C, $d = 0.96$ g/ml, $[\alpha]_D^{20} = -61.5$ (in Substanz).
Benzylamin	Schmp. 10 °C, Sdp. 185 °C, $d = 0.98$ g/ml. Verursacht <b>Verätzungen</b> , sofort mit viel Wasser abspülen.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
Montmorillonit K-10	Aluminiumhydrosilikat ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + x \text{H}_2\text{O}$ ) in Pulverform.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Rundkolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 77.0 mmol (8.25 g, 8.42 ml) Benzylamin, 70.0 mmol (10.51 g, 10.55 ml) *R*-(-)-Carvon und 2.0 g Montmorillonit K-10<sup>1</sup> in 100 ml Cyclohexan zum Sieden erhitzt. Die Wasserabscheidung setzt unmittelbar ein.<sup>2</sup> Protokollieren Sie die abgeschiedene Wassermenge in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (grafische Darstellung) (→ **E**<sub>1</sub>).

#### Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird mit einem Hirschtrichter/Absaugflasche vom Montmorillonit K-10 abgesaugt (→ **E**<sub>2</sub>), vom Filtrat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **E**<sub>3</sub>). Der ölige Rückstand (Rohprodukt) wird in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert (Destillationsprotokoll!). Bestimmen Sie Siedepunkt, Brechungsindex und Ausbeute des Reinerprodukts. Destillationsrückstand (→ **E**<sub>4</sub>). Ausbeute an **3**: 80–90%, Sdp. 126–128 °C / 0.1 hPa,  $n_D^{20} = 1.5610$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -39.8$  ( $c = 1.0$  in Ethanol).

<sup>1</sup> Welche Funktion hat Montmorillonit K-10?

<sup>2</sup> Berechnen Sie die Menge des zu erwartenden Reaktionswassers.

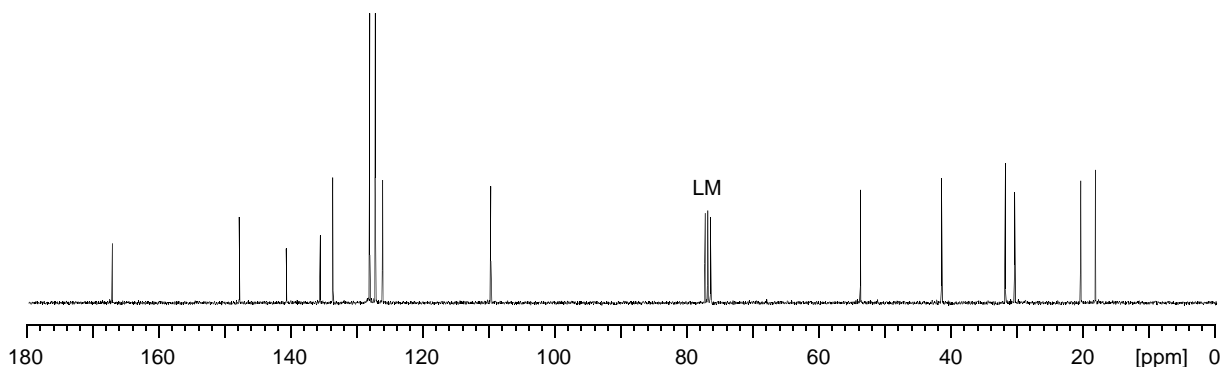
### Hinweise zur Entsorgung (E)

- E<sub>1</sub>:** Abgeschiedenes Wasser → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).  
**E<sub>2</sub>:** Filterrückstand → Entsorgung (Anorg. Feststoffe) oder Trocknen des Montmorillonits für eine weitere Umsetzung.  
**E<sub>3</sub>:** Abdestilliertes Cyclohexan mit Resten an Benzylamin → Entsorgung (RH).  
**E<sub>4</sub>:** Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen, verunreinigte Fraktionen → Entsorgung (RH).

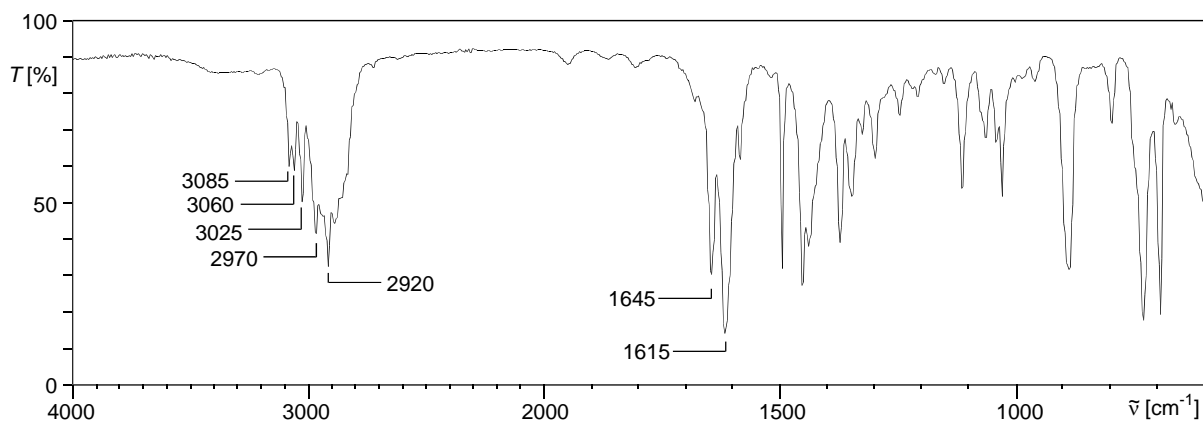
### Auswertung des Versuchs

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** ist für eine einfache Auswertung nicht geeignet.

<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **3** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.46 (CH<sub>3</sub>), 20.69 (CH<sub>3</sub>), 30.67 (CH<sub>2</sub>), 32.08 (CH<sub>2</sub>), 41.75 (CH), 54.05 (CH<sub>2</sub>), 110.00 (CH<sub>2</sub>), 126.39 (CH), 127.51 (CH), 128.34 (CH), 133.95 (CH), 135.88 (C), 141.00 (C), 148.12 (C), 167.36 (C).

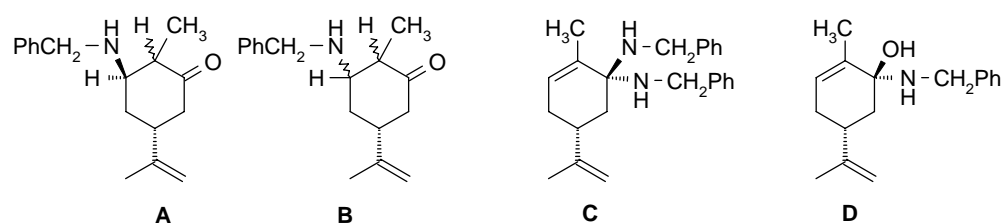


IR-Spektrum von **3** (Film):



- \* Formulieren Sie den zu **3** führenden Reaktionsmechanismus.
- \* Formulieren Sie das Carvon in der richtigen Konfiguration und Konformation. Welche Substituenten-anordnung ist für die *R*-Konfiguration verantwortlich?

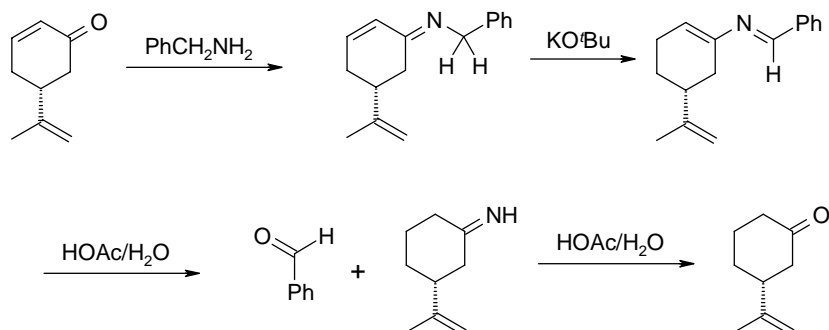
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- \* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

### Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Siehe Einführung zu [Kap. 4.1.2](#) und [Kap. 5.2](#). Schiffbasen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone können mit starken Basen wie  $K^tOBu$  zu den thermodynamisch stabileren Iminen umgelagert werden. Die saure Hydrolyse liefert Benzaldehyd und die in  $\alpha,\beta$ -Position reduzierten Ketone. Andere Doppelbindungen werden dabei nicht reduziert.<sup>[1]</sup>



[1] S.K. Malhoftra, D.F. Moakley, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2794–2795.