

12.7. (S)-(+)-Carvon und (R)-(+)-Limonen 2-Methyl-5-(1-methylethenyl)-2-cyclohexen-1-on und 1-Methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexen

Aufgabe: Isolierung von Carvon und Limonen aus Kümmel (Extraktion eines Naturstoffgemisches aus pflanzlichem Material und dessen säulenchromatographische Reinigung)



Ansatz: 50,0 g Kümmel
210 mL n-Pentan
30 mL Petrolether (Siedebereich 50-70°C)
75 mL Dichlormethan
1 n Natronlauge
Kaliumpermanganat, Natriumsulfat

Gewinnung des ätherischen Öls: Die Kümmelkörner werden portionsweise in einem großen Mörser sehr vorsichtig mit flüssigem Stickstoff übergossen und nach dem Verdunsten des Stickstoffs so gut wie möglich zerquetscht. Die so aufgeschlossenen Kümmelkörner werden mit 500 mL Wasser versetzt und 6 Stunden einer kontinuierlichen Wasserdampfdestillation unterworfen. Als Vorlage dienen 5 mL n-Pentan in einem 1000 mL Kolben. Das Destillat wird dreimal mit je 70 mL n-Pentan ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Das anschließende Einengen am Rotationsverdampfer erfolgt sehr vorsichtig bei einer Temperatur von maximal. 40 °C.

Säulenchromatographie: Die Säulenchromatographie wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Siehe das [Script Hinweise zu den Labortechniken oder Stine Hinweise und Mitteilungen](#)

Füllmaterial: ca. 6,0 g Kieselgel 60 grob - Korngröße 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM);

Suspensionsmittel: Petrolether (Siedebereich 50-70°C); Aufgabemenge: 0,1g Kümmelextrakt;

Elution: Gradientenelution beginnend mit 20 mL Petrolether, gefolgt von 10 mL eines Gemisches aus Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 und abgeschlossen mit 70 mL Dichlormethan. Das Eluat wird in Reagenzgläsern in 10 mL Portionen aufgefangen. Es wird so lange eluiert bis in den Fraktionen kein Stoff mehr nachweisbar ist bzw. bis Sie Ihre Stoffe vollständig von der Säule desorbiert haben.

Detektion: Der Nachweis von Carvon und Limonen in den einzelnen Fraktionen erfolgt dünnschichtchromatographisch auf Silicagelfolien. Laufmittel ist Dichlormethan. Im UV-Licht kann nur Carvon beobachtet werden. Deshalb ist ein Tauchbad aus alkalischer Permanganat-Lösung günstiger. Die alkalische Kaliumpermanganatlösung besteht aus einer 1N Natronlauge mit 0,5 % Kaliumpermanganat. Das Dünnschichtchromatogramm wird in das Nachweisreagenz kurz eingetaucht und anschließend mit einem Fön getrocknet. Das Ergebnis wird sofort dokumentiert. R_f -Wert-Carvon: 0,3; R_f -Wert-Limonen: 0,8. Als Vergleich dient das Produktgemisch.

Aufarbeitung: Die Fraktionen, die nur Carvon bzw. Limonen enthalten, werden jeweils zusammengewogen, getrocknet, in einen ausgewogenen Rundkolben überführt und mit Hilfe des Rotationsverdampfers bis zur Trockene eingengt. Von beiden Produkten wird das Gewicht bestimmt sowie ein IR-Spektrum aufgenommen. Die anderen (reinen) Fraktionen werden ebenfalls aufgearbeitet und identifiziert. Die Identifizierung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie.

Literatur: Stahl und Schild, *Isolierung und Charakterisierung von Naturstoffen*® Fischer-Verlag, Stuttgart **1986**, 1. Auflage, 71

Produkt: (S)-(+)-Carvon (5-Isopropenyl-2-methyl-2-cyclohexanon) und (R)-(+)-Limonen (4-Isopropenyl-1-methyl-1-cyclohexen)

Bemerkungen: Die Vorschriften der allgemeinen Arbeitsanweisung sind für ein Gelingen der säulenchromatographischen Trennung unbedingt einzuhalten. Für gute Dünnschichtchromatogramme ist es erforderlich, Versuche für die richtige Konzentration der Lösung durchzuführen.

Limonen oxidiert an der Luft sehr leicht zu Carvon und es ist licht-, wärme-, alkali- und säureempfindlich. Deshalb müssen die Spektren schnell aufgenommen werden. Für den Fall, dass von Limonen ein NMR Spektrum aufzunehmen ist, geben Sie die entsprechende Fraktion nach dem Abtrennen des Lösungsmittels schnell zum NMR ab mit der Bitte um schnelle Messung.

Gefährdung: Dichlormethan, Carvon, Kaliumpermanganat und Petrolether sind gesundheitsschädlich (Xn), Einatmen der Dämpfe und Kontakt mit dem menschlichen Körper vermeiden. Petrolether ist leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten. Natriumhydroxid wirkt ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Limonen wirkt reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Kaliumpermanganat ist brandfördernd (O), jeden Kontakt mit brennbaren Stoffen vermeiden.

Entsorgung: Petrolether/Dichlormethan in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel. Petrolether in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Kieselgel nach Abdunsten des Petrolether/Dichlormethan-Gemisches unter dem Abzug in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Carvon	150,22		231	Xn	H302	P264, P301+P312, P330, P501
Limonen	136,24	-97	178	Xi, N	H226, H315, H317, H410	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P273, P280, P302+P352, P303+P361+P353, P321, P333+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P501
n-Pentan	72,15	-130	36	F+, Xn, N	EUH066, H225, H304, H336, H411	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P273, P280, P301+P310, P303+P361+P353, P331, P370+P378, P391, P403+P235, P405, P501

Petrolether	>-80	50 - 70		F, Xn, N	H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P273, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P308+P313, P321, P331, P332+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P405, P501
Substanz	Molmasse g/mol	Schmelz- punkt °C	Siede- punkt °C	Gefahrstoff- symbol	H-Sätze	P-Sätze
Dichlormethan	84,93	-97	40	Xn	H351	P201, P202, P281, P308+P313, P405, P501
Natriumhydroxid	40,0	318	1390	C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Kaliumpermanganat	158,04	240		Xn, O, N	H272, H302, H410	P210, P220, P221, P264, P273, P280, P301+P312, P330, P370+P378, P391, P501
Natriumsulfat	142,04	888				

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
Carvon	ADL	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
Limonen	ADL	BK	WK	WA	WA	WA	WCSchP
n-Pentan	ADL	BK	WK	W	L	Alaxan	PSch
Petrolether	ADL	BHK	WK	WA	LA	A	PSch
Dichlormethan	ADKL	BHK	KW	WA	L	WKA	CSchP
Natriumhydroxid	TD	BHK	WFK	WA	LA	WA	CPSch
Kaliumpermanganat	TDK	BHK	WK	WA		WA	
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		