

Wasserdampfdestillation von Kümmel zu Kümmelöl mit (S)-(+)-Carvon und (R)-(+)-Limonen als Hauptbestandteilen

Beispielprotokoll!

Universität Leipzig, Institut für Organische Chemie

Organisch-chemisches Fortgeschrittenenpraktikum WS 2011/12

20. Februar 2012

Carvon lässt sich aus den ätherischen Ölen von Kümmel, Dill oder Krauseminze extrahieren. In diesem Versuch wurde (S)-(+)-Carvon aus gemahlenem Kümmel per Wasserdampfdestillation als flüchtiger Hauptbestandteil des Kümmelöls isoliert. Kümmelöl ist ein Karminativum, wirkt krampflösend und regt die Funktion der Verdauungsdrüsen an. Bei der Wasserdampfdestillation von Kümmel lässt sich außerdem (R)-(+)-Limonen isolieren, welches an der Luft zum o.a. Carvon oxidiert wird. Ziel des Versuches ist es, neben der Ermittlung der Ausbeute an Öl aus dem erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Verhältnis von (S)-(+)-Carvon zu (R)-(+)-Limonen zu bestimmen.

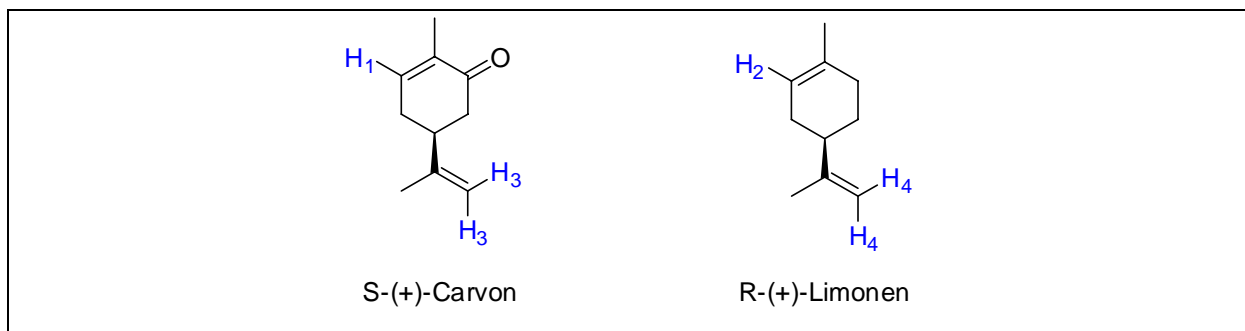


Abb. 1: Strukturformeln von S-(+)-Carvon und R-(+)-Limonen.

1 Durchführung

Es wurden 250 g gemahlener Kümmel mittels Wasserdampfdestillation extrahiert. Das gewonnene Kümmelöl wurde als Teil eines Gesamtvolumens von 1,2 L Wasserdampfdestillat zu gleichen Teilen (je 600 mL) in zwei 1 L-Kolben aufgefangen. Beide Teile wurden mit Methyl-*tert.*butylether (je 2 x 125 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen

Gruppe 1: Axel Straube, Sandra Schmalzer

Gruppe 2: Julia Cordes, Daniel Cassier

des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 5,5355 g der farblosen Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 2,2 % bezogen auf den Kümmel.

2 Auswertung

In **Abb. 2** ist das erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes gezeigt. Wie erwartet gibt es ein Gemisch aus (*R*)-(+)-Limonen und (*S*)-(+)-Carvon. Im Bereich der aliphatischen Protonen kommt es zu Überlappungen der Signale, bedingt durch die hohe Anzahl der chemisch nicht äquivalenten Wasserstoffatome. Die Signale der Protonen H_1 und H_2 hingegen liegen gut getrennt vor, wodurch sich das Verhältnis von (*R*)-(+)-Limonen zu (*S*)-(+)-Carvon berechnen lässt. In **Abb. 1** sind die Strukturformeln von (*S*)-(+)-Carvon und (*R*)-(+)-Limonen dargestellt. Das Proton H_1 von (*S*)-(+)-Carvon wird durch den elektronenziehenden Effekt des Sauerstoff-Atoms stärker entschirmt als das Proton H_2 im (*R*)-(+)-Limonen. Somit ist das Signal bei 6,74 ppm dem Proton H_1 zuzuordnen und das bei 5,38 ppm H_2 . Durch die Betrachtung beider Integrale kann man das quantitative Verhältnis von (*S*)-(+)-Carvon zu (*R*)-(+)-Limonen berechnen. Dabei wird die Summe beider Integrale gleich 100 % gesetzt. Die Einzelintegrale werden nun mit den 100 % ins Verhältnis gesetzt und man erhält einen Anteil von 93,5 % (*S*)-(+)-Carvon und 6,5 % (*R*)-(+)-Limonen im Gemisch. (Vgl. Produkt vom Vorjahr: dort war es ein 68:32-Verhältnis).

$$\int H_1 + \int H_2 = 100 \% \quad (1)$$

$$\int H_1 = 77,91 \quad (2)$$

$$\int H_2 = 5,38 \quad (3)$$

$$\frac{\int H_1}{\int H_2 + \int H_1} = \frac{77,91}{77,91 + 5,38} = 0,935 \quad (4)$$

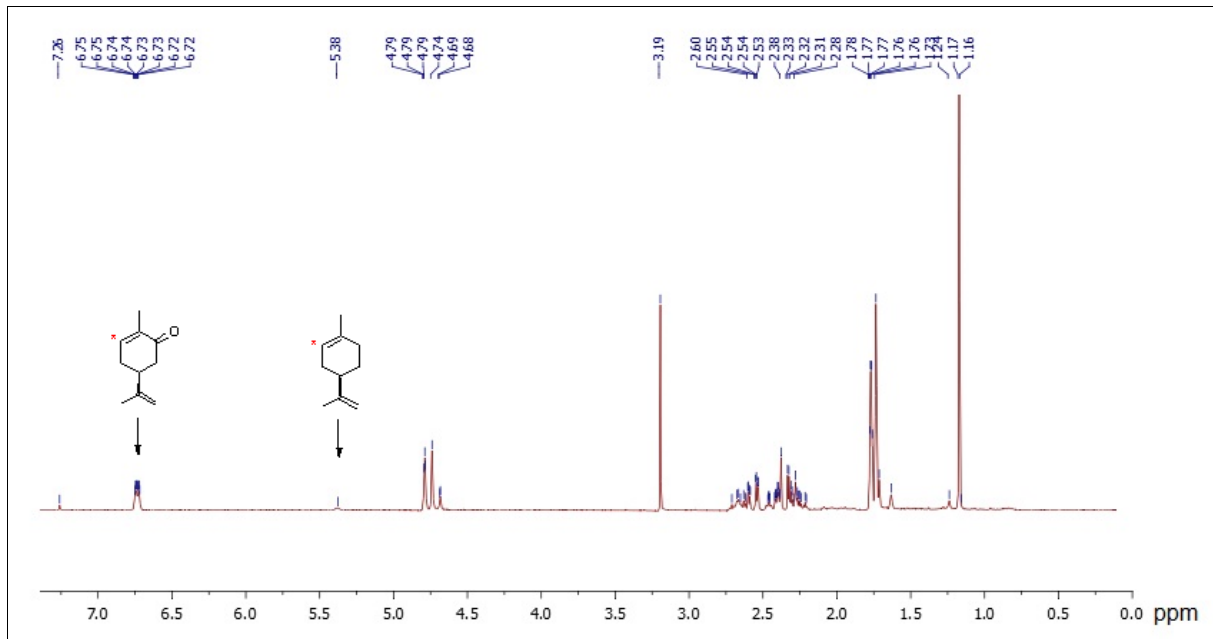


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum von *S*-(+)-Carvon

Die Protonen H_3 und H_4 sind jeweils zwei chemisch äquivalente Protonen, somit kann das erhaltene Verhältnis noch einmal überprüft werden. Das Gesamtintegral der beiden Signale von H_3 und H_4 sollte dafür den doppelten Betrag des Gesamtintegrals von H_1 und H_2 aufweisen.

$$77,91 + 5,38 = 83,29 \quad (5)$$

$$\frac{193,07}{2} = 96,54 \quad (6)$$

Weiterhin kann das Signal eines Protons anhand der Signale von H_1 und H_2 auf 83,89 gesetzt werden. Das Gesamtintegral des aliphatischen Bereichs (1,55-1,80 ppm und 2,10-2,75 ppm) lässt auf 12 Protonen schließen. Tatsächlich besitzen Carvon und auch Limonen jeweils 12 Protonen. Durch die geringe Abweichung kann man sagen, dass es offenbar keine oder nur wenige weitere, und wenn, dann rein aliphatische Bestandteile im Kümmelöl gibt.

3 Literatur

[1] <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB04487> (Stand: 10.02.2012).

[2] <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB04321> (Stand: 10.02.2012).

Anmerkung für Interessierte: Man vgl. Zu den beiden Enantiomeren des Carvons ggf. auch: <http://de.wikipedia.org/wiki/Carvon>