

4.1.6 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (Acetobromglucose)

Acetobromglucose ist Teil eines Dreistufenpräparates:

1. Stufe: Glucosepentaacetat (8.1.6.)
2. Stufe: Acetobromglucose
3. Stufe: 3,4,6-Tri-O-acetyl-D-glucal (7.5.3.)

Reaktion:



Ansatz: 4,0 g (0,0102 mol) Pentaacetyl- β -D-glucose (Glucosepentaacetat);
9 ml (entspricht 0,051 mol HBr) HBr/Eisessig 33 %;
25 ml Diethylether,
Petrolether, Natriumsulfat, Calciumchlorid

Vorschrift: 4 g fein gepulvertes Glucosepentaacetat werden bei 0°C (Eisbad) in einem 100 ml-Rundkolben mit 9 mL 33%iger Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung aus dem Kühlschrank versetzt und durch Rühren, u.U. unterstützt durch kräftiges Schütteln des Rundkolbens mit der Hand, in eine homogene Mischung überführt. Danach wird die Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie klar wird. ^{(1), (2)}

Nachdem im Anschluss die Reaktionsmischung unter Rühren in 180 ml Eiswasser gegossen wurde, wird das Wasser abdekantiert und der Niederschlag nach gründlichem Zerreiben unter Eiswasser im Becherglas 30-minütiges Stehenlassen ist ebenfalls möglich - saugfiltriert und nochmals mit Wasser gewaschen.

Reinigung wird das Rohprodukt in Diethylether gelöst, das ausgeschiedene Wasser abgetrennt und die etherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend erfolgt die möglichst vollständige Abtrennung des Diethylethers. Zum erhaltenen sirupösen Rückstand wird dann so viel Diethylether gegeben bis sich die Flüssigkeit gerade löst. Diese Mischung wird anschließend tropfenweise mit Petrolether versetzt. Dabei bilden sich Schlieren, die sich beim Schütteln wieder auflösen. Es soll so lange Petrolether zugetropft werden, bis sich das Auflösen deutlich verlangsamt und sich evtl. eine erste Trübung bemerkbar macht. Nun wird die Lösung zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Die nach einiger Zeit, evtl. über Nacht, ausgefallenen schneeweißen Kristalle werden saugfiltriert, mit einem sehr kaltem Gemisch aus Diethylether und Petrolether im Verhältnis 1:1 gewaschen und anschließend unter Unterdruck mittels der Ölpumpe getrocknet. Die Aufbewahrung des Produktes erfolgt unbedingt im Tiefkühlschrank.

Bemerkungen:

(1) Die Reaktion muss dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Bedingungen: Silicagelfolien; Laufmittel: Petrolether (50-70°C): Ethylacetat (4: 5); Detektion: kurzes Tauchen in 10-%ige ethanolische Schwefelsäure und Erwärmen mit dem Heißluftfön; R_f-Werte: 0,53 - 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (Produkt); 0,4 - Penta-acetyl- β -D-glucose (Edukt). Probennahme: 0,5, 1,0 und 1,5 h Reaktionsdauer. U.U. muss die Reaktionszeit verlängert werden. Achtung: Die DCs sind ins Laborjournal einzukleben.

(2) Für das Präparat 7.5.3. wird diese Lösung ohne Aufarbeitung sofort eingesetzt!

Mechanismus: Nukleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom – Ersatz der Acetylgruppe durch anorganischen Säurerest. Darstellung eines Bausteines für die Glykosidsynthese.

Produkt: 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (Acetobromglucose): Schmp.: 88 C

Literatur: nach K. P. Ravindranathan-Kartha, H. J. Jennings, J. Carbohydr. Chem., **1944**, 27, 1146

Gefährdung: HBr/Eisessig wirkt ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Ethylacetat und Petrolether sind entzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, abkühlen lassen, Abzug schließen

Entsorgung: Diethylether in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen. Reaktionslösung in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Waschwasser in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral).

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid	411,28	88				
Pentaacetyl- β -D-glucose	390,35	135				
HBr in Eisessig, 33%ige			<200	C	H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501
Ethylacetat (Essigester)	88,10	-83	77	F, Xi	H225, H319+ EUH066, H336	P210, P241, P243, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P405, P501
Diethylether	74,12	-116	34,5	F+, Xn	EUH019, EUH066, H224, H302, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P330, P370+P378, P403+P235, 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
Natriumsulfat	142,04	888				
Calciumchlorid	110,99	772	>1600	Xi	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313

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
2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid	KD	BK	W	W			
Glucosepentaacetat							
Bromwasserstoffsäure/Eisessig, 33%	ADKL	BHK	WA	WA	LA	WA	CP
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Petrolether	ADL	BHK	WK	WA	LA	A	PSch
Ethylacetat	ADL	BKH	WK	WA	LB	WKFA	PSch
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		
Calciumchlorid	ADL	BHK	WA	WA	L	WEA	

Kürzel

Allgemeine Schutzmaßnahmen		Körperschutzmaßnahmen		Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen	
A	Arbeiten nur unter dem Abzug	A	Atemschutzmaske mit Filter	T	Trockenlöscher verwenden
D	Behälter dicht verschlossen halten	B	Schutzbrille	W	mit Wasser löschen
K	Behälter kühl aufbewahren	G	Gesichtsschutzschirm	F	mit flüssigkeitsbindendem Mittel aufnehmen
L	Aufbewahrung und Verarbeitung an gut belüfteten Ort	H	Schutzhandschuhe	C	CO ₂ -Löscher verwenden
S	Sichern mit Schutzscheibe	K	Schutzkittel oder Schürze	S	Mit Sand löschen
T	Behälter trocken halten			Sch	Schaumlöscher
G	Behälter im Gefrierschrank lagern			P	Pulverlöscher

Anweisungen zur Ersten Hilfe							
bei Hautkontakt		bei Augenkontakt		bei Inhalation		bei Verschlucken	
K	Kontaminierte Kleidung sofort entfernen	T	gesondert aufgeführte Augentropfen benutzen	L	Frischlucht zuführen	F	gesondert aufgeführte Flüssigkeit trinken
F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	B	Atmung kontrollieren, künstliche Beatmung	W	Wasser trinken
W	mit Wasser spülen, waschen oder duschen	W	mit Wasser spülen	A	Arzt aufsuchen	A	Arzt aufsuchen
V	Verband als Infektionsschutz erforderlich	V	Augenverband erforderlich	D	Dexamethason-Spray anwenden	E	Erbrechen auslösen
A	Arzt aufsuchen	A	Augenarzt aufsuchen			K	Aktivkohleschlamm trinken