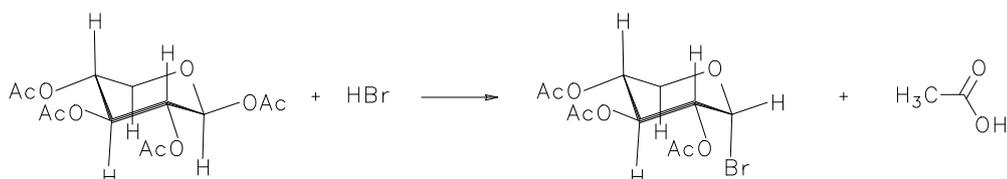


## 4.1.7. 2,3,4-Tri-O-acetyl- $\alpha$ -D-xylopyranosylbromid (Acetobromxylose)

2,3,4-Tri-O-acetyl- $\alpha$ -D-xylopyranosylbromid ist Teil eines Dreistufenpräparates:

1. Stufe: Xylosetetraacetat (8.1.7.)
2. Stufe: 2,3,4-Tri-O-acetyl- $\alpha$ -D-xylopyranosylbromid (4.1.7.)
3. Stufe: 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal (7.5.4.)

Reaktion:



Ansatz: 4 g Xylosetetraacetat;

10 mL HBr/Eisessig 33%;

2 mL Essigsäureanhydrid;

2 mL Eisessig

Chloroform, Natriumhydrogencarbonatlösung, Magnesiumsulfat, Diethylether, Petrolether

Vorschrift: Nachdem unter Kühlung (Eisbad) das Xylosetetraacetat in Essigsäureanhydrid und Eisessig suspendiert wurde, werden innerhalb von 15 min 10 mL 33%ige Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung unter Rühren zugetropft. Essigsäureanhydrid, Eisessig und HBr/Eisessig müssen vorher im Kühlschrank auf ca. 5 °C gekühlt werden. Nach Entfernen des Eisbades wird im geschlossenen Kolben ca. 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. <sup>(1), (2)</sup>

Eine Isolierung von 2,3,4-Tri-O-acetyl- $\alpha$ -D-xylopyranosylbromid ist wie folgt möglich, jedoch auf Grund der geringen Beständigkeit nicht zu empfehlen. Die Reaktionslösung wird in 40 mL Chloroform gegossen, die erhaltene Lösung zweimal mit 20 mL Eiswasser gewaschen, durch mehrmaliges Schütteln mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit Eiswasser neutral gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Chloroform abgetrennt und der erhaltene Feststoff aus Diethylether umkristallisiert. Zugabe von Petrolether unterstützt bei Bedarf die Kristallisation.

Bemerkungen:

(1) Die Reaktion muss dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Bedingungen: Silicagelfolien; Laufmittel: Petrolether (50-70°C): Ethylacetat (1:1) oder Toluol: Essigester (1: 1); Detektion: kurzes Tauchen in 10-%ige ethanolische Schwefelsäure und Erwärmen mit dem Heißluftfön; das Edukt färbt sich schwarzbraun, das Produkt rotbraun.

Probennahme nach 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 7.5.4. wird diese Lösung ohne Aufarbeitung sofort eingesetzt!

Mechanismus: Nukleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom - Ersatz der Acetatgruppe durch anorganische Säurereste

Produkt: 2,3,4-Tri-O-acetyl- $\alpha$ -D-xylopyranosylbromid (Acetobromxylose): Schmp.: 101 –102 °C

Literatur: nach C.S.Hudson und J.M.Johnson *J.Amer.Chem.Soc.* **37** 1915, S. 2748

Gefährdung: Essigsäureanhydrid, Eisessig und HBr/Eisessig wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Dichlormethan ist gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, Abzug schließen, bei Kontakt mit Säure mit viel Wasser spülen

Entsorgung: Dichlormethan in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel. Magnesiumsulfat 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
Acetobromxylose		101-102				
Xylosetetraacetat		128				
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
Essigsäure	60,05	15-16	118	C	H226, H314	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P370+P378, P403+P235, P405, P501
Essigsäureanhydrid	102,09	-73	139,5	C	H226, H302, H314, H332	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P370+P378, P403+P235, P405, P501
Chloroform	119,38	-64	61	Xn	H302, H315, H350, H373	P201, P202, P260, P264, P280, P281, P301+P312, P302+P352, P308+P313, P321, P330, P332+P313, P362, P405, P501
Natriumhydrogencarbonat	84,10	270				
Magnesiumsulfat	120,37	1224				
Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze

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

### 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 <sub>2</sub> -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	Frischluf 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	Aktivkohleschlammung trinken