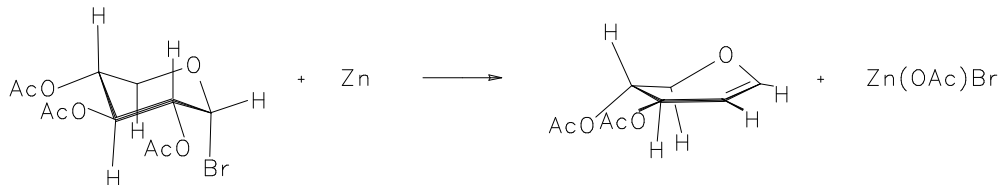


7.5.4. 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal

3,4-Di-O-acetyl-D-xylal ist die dritte Stufe eines Dreistufenpräparates:

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

Reaktion:



Ansatz:

4,28 g 2,3,4-Tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosylbromid
90 mL Chloroform
25 mL 50%-ige Essigsäure
90 mL Natriumhydrogencarbonatlösung, gesättigt
25 mL Aceton
22,75 g Zinkpulver
8,0 g Natriumacetat-Trihydrat
Magnesiumsulfat, Essigsäure

Vorschrift: In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und möglichst großem Magnetprüher werden unter Kühlung (Eisbad) 25 mL 50 %-ige Essigsäure, 25 mL Aceton und 8,0 g Natriumacetat-Trihydrat gemischt und auf 5 °C abgekühlt. Anschließend wird die 2,3,4-Tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosylbromidlösung (Präparat 4.1.7.) in einen Tropftrichter überführt (Kolben mit etwas Eisessig nachspülen).

Nachdem dann das gesamte Zinkpulver mit Hilfe eines Pulvertrichters in den Kolben gegeben wurde, wird das Gemisch intensiv gerührt, wobei auf das Reaktionsgefäß ein Rückflusskühler zu setzen ist.

Nun wird die 2,3,4-Tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosylbromidlösung innerhalb von 20 Minuten und weiterhin unter Kühlung zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird zunächst noch 30 min unter Eiskühlung und anschließend 60 min bei Raumtemperatur gerührt.

Die **folgende Aufarbeitung muß zügig erfolgen**, da die Doppelbindung des Produkts im sauren Milieu sehr reaktionsfähig ist: Aus der Reaktionslösung wird das Zink mittels Saugfiltration durch einen Büchnertrichter abgetrennt und mit wenigen mL 50 %-iger Essigsäure gewaschen, wobei in die gekühlte Saugflasche vor Beginn der Abtrennung 25 g klein gestoßene Eisstücke gefüllt wurden. Sobald das Zink trocken aussieht und/oder sich rauchend erwärmt, wird der Büchnertrichter in ein vorbereitetes Gefäß mit Wasser versenkt.

Das Filtrat wird danach sofort in den Scheidetrichter überführt und viermal mit je 20 mL Chloroform extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 15 mL Wasser gewaschen. Zur Neutralisation der organischen Phase wird diese tropfenweise unter Rühren aus dem Scheidetrichter in ein Becherglas mit Magnetprüher gegeben, welches 60 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung + 1/2 Löffel festes NaHCO₃ enthält. Das soll langsam erfolgen, da sonst das Gemisch überschäumt. Es ist darauf zu achten, dass immer festes Natriumhydrogencarbonat in der Lösung vorhanden ist. Gegenfalls muss weiteres zugegeben werden. Eine Kontrolle erfolgt durch Tüpfeln auf pH-Papier. Nach Abtrennung der organischen Phase wird diese nochmals mit 15 mL Wasser extrahiert und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Es werden 2 mL Toluol zugesetzt und im Vakuum mittels Rotationsverdampfers zunächst das Chloroform und anschließend die überschüssige Essigsäure und das Toluol abgetrennt. Dabei ist das Vakuum so einzustellen, dass die Vorlage nur gering (ca. 30 °C) erhitzt werden muss. Falls danach noch immer Essigsäure durch Geruchsprobe nachgewiesen wird, werden nochmals einige Tropfen Toluol

zugesetzt und die Lösung anschließend wieder eingeeengt. Dieser Vorgang soll so oft wiederholt werden bis kein Essigsäuregeruch mehr wahrnehmbar ist.

Meist wird nach dem Abtrennen des Chloroforms bzw. der Essigsäure ein zähflüssiges Produkt erhalten, welches in warmen Diethylether (ca. 30 °C, zwischen 10 und 15 mL) gerade gelöst werden soll. Die Lösung wird abgekühlt auf Raumtemperatur und tropfenweise mit soviel Petrolether versetzt bis sich Schlieren bilden und erhalten bleiben. Nun wird das Gemisch zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt, was längere Zeit dauern kann. (12-24 h). Das Produkt wird saugfiltriert und anschließend getrocknet. Es ist instabil und muss deshalb unbedingt im Kühlschrank aufbewahrt werden.

Bemerkungen:

(1) Leihen Sie sich evtl. ein dreieckiges Magnetrührstäbchen im Glaslager aus, denn ein gutes Durchmischen ist sehr wichtig für den Erfolg der Reaktion.

(2) In der Regel ist 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal als zweistufiges Präparat zusammen mit 2,3,4-Tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosylbromid zu synthetisieren. Da 2,3,4-Tri-O-acetyl- α -D-xylopyranosylbromid sehr unbeständig ist, wird auf seine Isolierung verzichtet. Es hat sich als günstig erwiesen, beide Präparate in direkter Folge an einem Tag herzustellen. Aus diesem Grund ist es notwendig, 9.00 Uhr zu beginnen und jeden Syntheseschritt zügig zu absolvieren. Alle eingesetzten Lösungen sind am Vortag herzustellen und im Kühlschrank auf 5 °C zu kühlen. Auch einige der benötigten Geräte wie Scheidetrichter, Saugflasche, Büchnertrichter sind in der Tiefkühltruhe vorzukühlen.

(3) Die Reaktion soll dünnschichtchromatographisch verfolgt werden! Verwenden Sie Silicagelfolie und ein Laufmittelgemisch aus Petrolether (50-70°C) und Essigester im Verhältnis 1:1 (bitte genau einstellen) oder Toluol und Essigester im Verhältnis 1:1 (bitte genau einstellen). Zur Detektion kurzes Tauchen in 10-%ige Schwefelsäure und Erwärmen mit dem Heißluftfön. Das Edukt färbt sich rotbraun, das Produkt schwarzgrünlich. Eine Probennahme soll nach 0,5, 1,0 und 1,5 h Reaktionsdauer erfolgen. Die DCs sind ins Laborjournal einzukleben!

Mechanismus: Reduktive Eliminierung unter Bildung von C-C-Mehrfachbindungen

Produkt: 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal: Schmp.: 30 °C

Literatur:

[1] E. Fischer *Ber. dt. chem. Gesell.* **1914**, 47, 196;

[2] B. Iselin, T. Reichenstein, *Helv. Chim. Acta*, **1944**, 27, 1146

Gefährdung: Essigsäure wirkt ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Chloroform ist gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Aceton und Zink sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, Abzug schließen

Entsorgung: Chloroform in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel. Magnesiumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen. Reaktionslösung nach Neutralisation in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Waschwasser in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Zinkpulver nach jeweils zweimaligen Waschen mit Wasser, Chloroform (das mit dem Rotationsverdampfer abgetrennte verwenden), verdünnter Salzsäure und Wasser 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
3,4-Di-O-acetyl-D-xylal		30				
2,3,4-Tri-O-acetyl-a-D-xylopyranosylbromid		101-102				
Chloroform	119,38	-64	61,1	Xn	H302, H315, H350, H373	P201, P202, P260, P264, P280, P281, P301+P312, P302+P352, P308+P313, P321, P330, P332+P313, P362, 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
Natriumhydrogencarbonat	84,10	270				
Aceton	58,08	-96	56	F, Xi	EUH066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501
Zink	65,41	419,5	908	N	H410	P273, P391, P501
Natriumacetat-Trihydrat	136,08	62,64				
Magnesiumsulfat	120,37	1224				

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
3,4-Di-O-acetyl-D-xylal							
2,3,4-Tri-O-acetyl-a-D-xylopyranosylbromid							
Chloroform	ADKL	BHK	WK	WA	LBA	FKA	
Essigsäure	ADL	BK	WK	WA	LA	WA	WCSchP
Natriumhydrogencarbonat	AD	BK	W	W	L		
Aceton	DLK	BK	WK	WA	L	WAK	PSch
Zink							
Natriumacetat	DT	BK	W	W	L		
Magnesiumsulfat	DT	BK	WK	W	L	A	

Kürzel

Allgemeine Schutzmaßnahmen		Körperschutzmaßnahmen		Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen	
A	Arbeiten nur unter dem Abzug	A	Atenschutzmaske 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	Frischlufzt 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