

## 8.1.16. Octaacetyl- $\beta$ -D-Maltose (Maltoseoctaacetat);

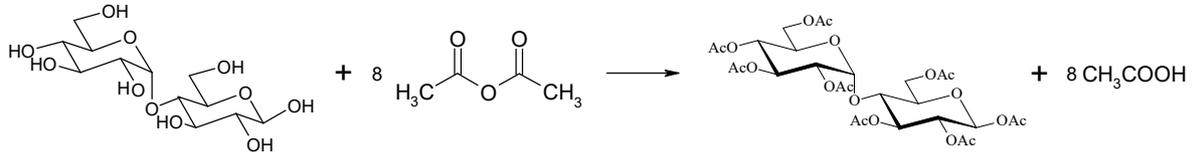
1,2,3,6-Tetra-O-acetyl-4-O-(2',3',4',5'-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranose

ist Teil eines Zweistufenpräparates:

1. Stufe: Maltoseoctaacetat

2. Stufe: Acetobrommaltose (4.1.9.)

Reaktion:



Ansatz: 38 mL (0,4 mol) Essigsäureanhydrid;

9 g (0,255 mol) D-Maltose;

1 Tropfen konz. Schwefelsäure in 1 mL Essigsäureanhydrid gelöst (Kat.)

Ethanol (frisch destilliert), 205 mL Dichlormethan, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumsulfat

Vorschrift: Es werden 38 mL Essigsäureanhydrid und 9 g D-Maltose unter Kühlung (Eiswasser) und kräftigem Rühren suspendiert. Dazu wird ein Tropfen der in einem mL Acetanhydrid gelösten Schwefelsäure zugetropft. Nachdem ca. eine Minute gewartet wurde, werden innerhalb von ca. einer Minute weitere fünf Tropfen zugegeben. Wieder wird eine Minute gewartet und dann fünf Tropfen zugegeben u.s.w. Nach Zugabe wird 30 min gerührt, im Eisbad, aber ohne weitere Zugabe von Eis. Dann wird das Eisbad gegen ein Wasserbad (Raumtemperatur) ausgetauscht. Es wird bis 65 °C erwärmt (Wasserbadtemperatur unbedingt zwischen 60 und 65 °C halten) und bei dieser Temperatur ein bis zwei Stunden solange gerührt bis sich der Zucker komplett gelöst hat. Nun wird die Mischung in einen Kolben gegossen, welcher 100 mL Eiswasser und 100 mL Dichlormethan enthält. Dieses Gemisch wird über Nacht gerührt und dann in einen Scheidetrichter überführt. Unter den Scheidetrichter wird ein großes Becherglas mit Magnetrührer, welches 150 mL gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung + etwas festes  $\text{NaHCO}_3$  enthält, gestellt. Unter kräftigem Rühren wird nun langsam tropfenweise die organische Phase in die Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Es ist sehr vorsichtig und langsam zu arbeiten, da sonst das Gemisch überschäumt. Falls sich in der Lösung kein festes Natriumhydrogencarbonat mehr befindet, muss gegebenenfalls weiteres zugegeben werden.

Wenn die organische Phase komplett zugetropft ist, wird die wässrige Phase, die sich noch oben im Scheidetrichter befindet, dreimal unter häufigem Belüften mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die Dichlormethanphase wird jeweils auch in das noch untenstehende Becherglas abgelassen. Die wässrige Phase im Scheidetrichter kann danach entsorgt werden.

Nun wird die organische und wässrige Phase im Becherglas saugfiltriert und anschließend im Scheidetrichter getrennt. Nachdem diese wässrige Phase noch dreimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert wurde, werden die vereinigten organischen Extrakte zweimal mit je 25 ml Wasser gewaschen und danach über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach vollständiger Abtrennung des Dichlormethans mittels Rotationsverdampfer, was lange dauern kann, wird der Rückstand aus frisch destilliertem Ethanol umkristallisiert. Die Auskristallisation soll nicht im Kühlschrank, sondern bei Zimmertemperatur erfolgen. Es kann zwei bis drei Tage dauern.

### Bemerkungen:

- (1) Vorsicht beim Ausschütteln im Scheidetrichter! Bei Zugabe in die Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsteht CO<sub>2</sub>, es kann schäumen.
- (2) Die Reaktion soll mittels DC verfolgt werden: Silicagelfolien; Laufmittel: Chloroform/Methanol 4:1; Detektion: Jodkammer oder kurzes Tauchen in 10-%ige Schwefelsäure und Erwärmen mit dem Heißluftfön. Die DCs sind ins Laborjournal einzukleben. Entscheiden Sie selbst über eine sinnvolle Probenentnahme!
- (3) Vom Rohprodukt und Reinprodukt soll jeweils ein NMR angefertigt und ausgewertet werden!
- (4) Bei der Reaktion entsteht oft auch  $\alpha$ -D-Maltoseoctaacetat, was dazu führt, dass das Gemisch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Produkt einen Mischschmelzpunkt aufweist. Eine Bestimmung des Verhältnisses soll mit Hilfe eines NMR Spektrums erfolgen. Es ergibt sich aus dem Verhältnis der Integrale der Signale am C<sup>1</sup>!
- (5) Hinweis zur Umkristallisation: Zuvor das Rohprodukt am Rotationsverdampfer solange einengen (sehr langsam und vorsichtig den Druck mindern auf ca. 10-20 mbar) bis die Substanz aufschäumt. Vorsicht!!!! das Schäumen kann sehr stark werden. Danach, d.h. wenn es nicht mehr schäumt, ca. zwei Stunden im Ölpumpenvakuum trocknen. Dann in einen Kolben mit Rückflusskühler geben, mit Ethanol überschichten und zum Sieden erhitzen. Falls sich das Produkt nicht vollständig löst durch den Rückflusskühler wenig Ethanol zugeben und wieder zum Sieden erhitzen. Den Vorgang so oft wiederholen bis sich alles vollständig löst (klare Lösung). Danach auf Zimmertemperatur abkühlen lassen und auskristallisieren lassen.

Mechanismus: Veresterung mit einem Carbonsäureanhydrid unter Zusatz einer Mineralsäure

Literatur: Privatvorschrift AK Prof. Vill, Sven Gerber,

Produkt: Schmp. 156-158 °C<sup>1)</sup>

[1] S.Gattermann und Wieland, *Praxis des organischen Chemikers* de Gruyter, **1982**, 43.Auflage, 395;

[2] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, **1999**, 20. Auflage, 445;

[3] <sup>1)</sup>G. Zemplén, Z. Csuros, Z. Bruckner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1928**, 61, 927-937

Gefährdung: Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen, Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Dichlormethan ist gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Ethanol ist leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung: Heizbad entfernen, Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, abkühlen lassen, Abzug schließen, bei Kontakt mit der Säure mit viel Wasser spülen

Entsorgung: Ethanol in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Dichlormethan in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel. Magnesiumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen. Die Reaktionslösung in den Behälter 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
Essigsäureanhydrid	102,09	-73	138-40	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
D-Maltose	360,32	120				
Maltoseoctaacetat	678,6	156-58				
Dichlormethan	84,93	-95	40	Xn	H351	P201, P202, P281, P308+P313, P405, P501
Schwefelsäure, konz.	98,08	-15	310	C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Natriumhydrogencarbonat	84,10	270				
Ethanol	46,07	-114,5	78,3	F	H225	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501
Magnesiumsulfat	120,37	1224				

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

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen am 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
Essigsäureanhydrid	AD	BHK	WK	WA	LA	WA	P
D-Maltose	AD	BK	W	W		A	WSch
Maltoseoctaacetat	KD	BK	W	W			
Dichlormethan	ADKL	BHK	KW	WA	L	WKA	CSchP
Schwefelsäure, konz.	ADL	BHK	WA	WA	LA	WA	Nicht Wasser
Natriumhydrogencarbonat	AD	BK	W	W	L		
Magnesiumsulfat	AD	BK	WK	W	L	A	
Ethanol	DKL	BHK	WK	WA	L	WA	CSchP

## 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	Aktivkohleschlamm-trinken