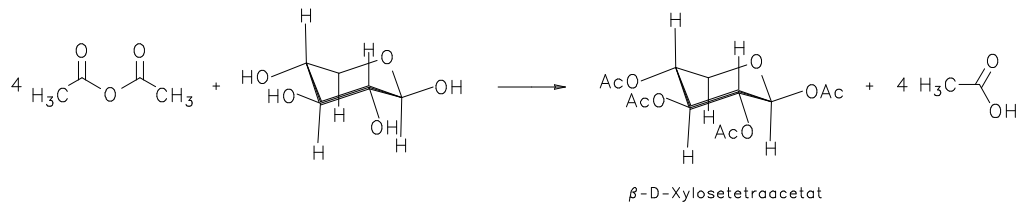


8.1.7. Xylosetetraacetat

Xylosepentaacetat ist Teil eines Dreistufenpräparates:

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

Reaktion:



Ansatz:

19 ml (0,2 mol) Essigsäureanhydrid;

3 g (0,02 mol) D-Xylose;

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

Ethanol (frisch destilliert), 90 ml Dichlormethan, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumsulfat

Vorschrift: In einem 50 ml-Rundkolben mit Rückflußkühler werden 19 ml Essigsäureanhydrid und 3 g D-Xylose unter Kühlung (Eiswasser) und kräftigem Rühren suspendiert. Dazu wird langsam ein Tropfen der in 1 mL Acetanhydrid gelösten Schwefelsäure getropft. 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 weitere 30 Minuten im Eisbad gerührt, ohne weitere Zugabe von Eis. Danach 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 1-2 h solange gerührt bis sich der Zucker komplett aufgelöst hat.

Dann wird die Mischung in einen Kolben gegossen, welcher 40 ml Eiswasser und 40 ml Dichlormethan enthält. Dieses Gemisch wird über Nacht gerührt und anschließend in einen Scheidetrichter überführt. Unter den Scheidetrichter wird ein genügend großes Becherglas mit Magnetrührer, welches 60 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung + etwas festes NaHCO₃ enthält, gestellt. Unter kräftigem Rühren wird nun langsam tropfenweise die organische Phase (untere) 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 vorsichtig und unter häufigem Belüften mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die Dichlormethanphase wird jeweils auch in das noch untenstehende Becherglas abgelassen.

Nun wird die organische und wässrige Phase im Becherglas saugfiltriert und anschließend im Scheidetrichter getrennt. Nachdem diese wässrige Phase noch 3x mit 10 mL Dichlormethan extrahiert wurde, werden die vereinigten organischen Extrakte zweimal mit je 10 ml Wasser extrahiert und danach über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach vollständiger Abtrennung des Dichlormethans mittels Rotationsverdampfer, was lange dauern kann, wird der Rückstand aus frisch destilliertem Ethanol umkristallisiert.

Bemerkungen:

(1) Vorsicht beim Ausschütteln im Scheidetrichter! Bei Zugabe in die Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsteht CO₂, 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 überwiegend Tetraacetyl-β-D-xylose (Schmp.: 128°C), aber auch Tetraacetyl-α-D-xylose (Schmp.: 59°C), was dazu führt, dass das Gemisch α- und β-Produkt einen Mischschmelzpunkt aufweist, in der Regel 100-120°C. Eine Bestimmung des Verhältnisses soll mit Hilfe eines NMR Spektrums erfolgen. Es ergibt sich aus dem Verhältnis der Integrale der Signale jeweils am C¹! Eine Abtrennung der Tetraacetyl-α-D-xylose erfolgt durch die Umkristallisation.

Mechanismus: Veresterung mit einem Carbonsäureanhydrid unter Zusatz einer Mineralsäure

Produkt: Tetraacetyl-β-D-xylose: Schmp.: 128°C sowie Tetraacetyl-α-D-xylose (Schmp.: 59°C), in Mischung erniedrigter Schmelzpunkt zwischen 100-120°C

Literatur:

[1] Privatvorschrift AK Prof. Vill, Sven Gerber

[2] Gattermann, Wieland, *Praxis des organischen Chemikers*, de Gruyter (43.Auflage) **1982**, S.395

[3] Autorenkollektiv, *Organikum* (20.Auflage) **1999**, S.444-445,

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 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
Xylosetetraacetat	318,28	128				
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
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 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
Xylosepentaacetat	KD	BK	W	W			
Essigsäureanhydrid	AD	BHK	WK	WA	LA	WA	P
Dichlormethan	ADKL	BHK	KW	WA	L	WKA	CSchP
Schwefelsäure,	ADL	BHK	WA	WA	LA	WA	Nicht Wasser
Magnesiumsulfat	DT	BK	WK	W	L	A	
Ethanol	DKL	BHK	WK	WA	L	WA	CSchP
Natriumhydrogencarbonat	AD	BK	W	W	L		

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	Schutzmittel 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	Aktivkohleschlammung trinken