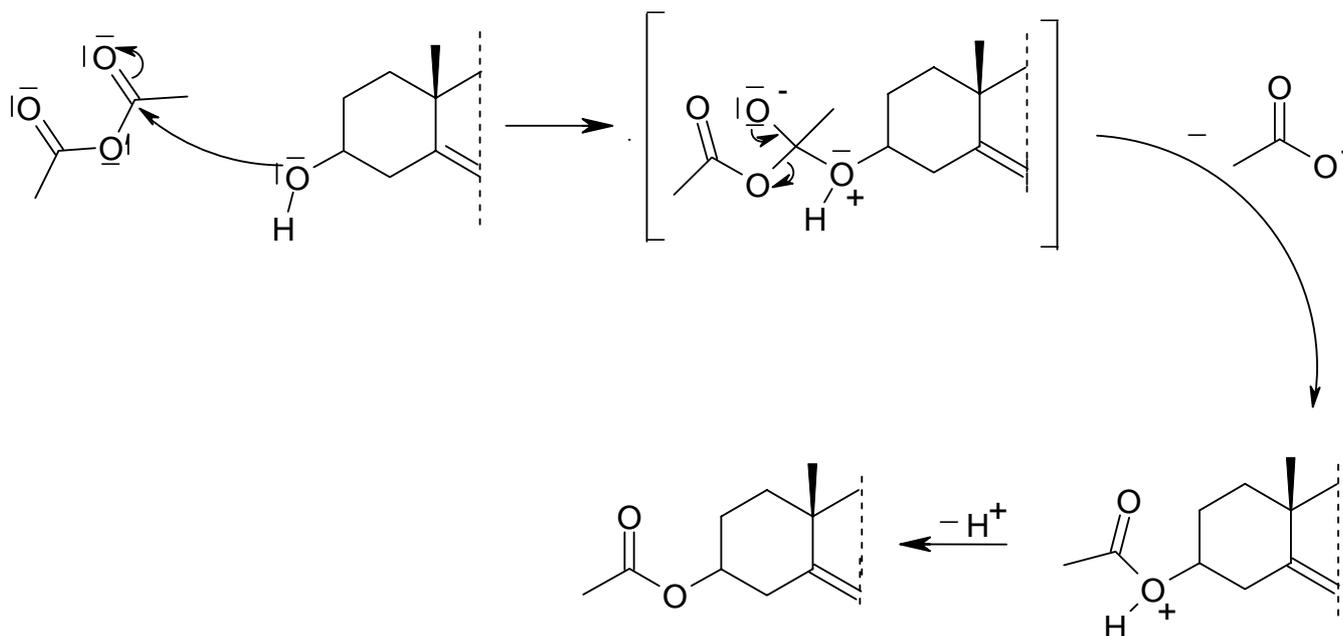
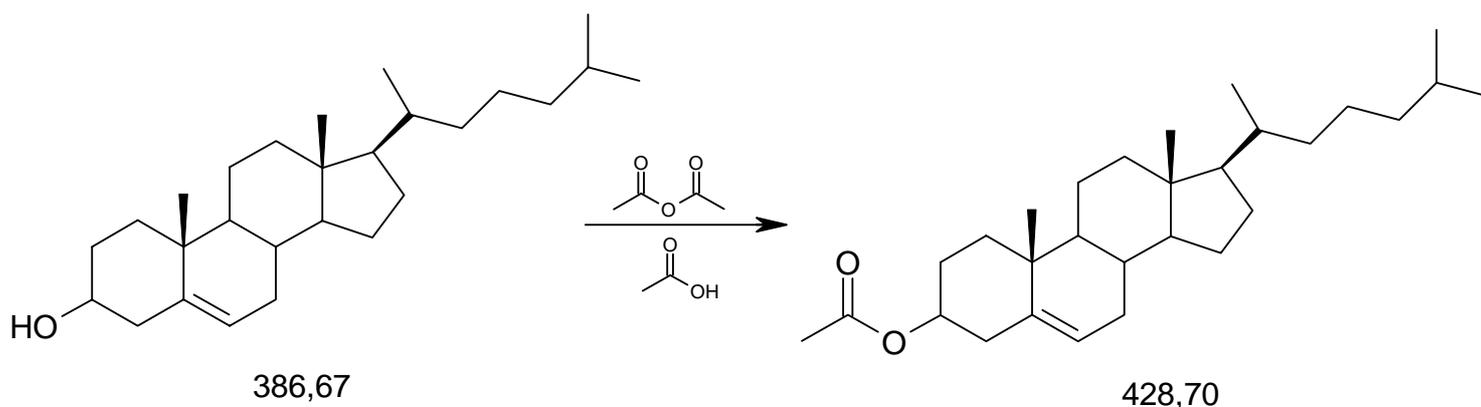


Cholesterylacetat

Cholesterol soll im Micromaßstab acetyliert werden. Mechanistisch gesehen greift das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe ein Carbonyl-C-Atom im Essigsäureanhydrid nucleophil an. Aus der zwitterionischen Zwischenstufe wird unter Elektronenwanderung ein Acetation abgespalten. Die Abspaltung des Protons schließt die Acetylierung des Cholesterols zum Cholesterylacetat ab:



Die Reaktion läuft nicht quantitativ ab, weshalb in der Versuchsdurchführung das Cholesterylacetat (Produkt) vom nicht umgesetzten Cholesterin (Edukt) per Säulenchromatographie abgetrennt werden mußte.



Lit.: - Versuchsvorschrift vom Assistenten; Quelle unbekannt
- Eur. J. Biochem.; 1992; 206 (2); 527-535

Durchführung:

14.12.00

Man gibt 0,50 ml (= 8,74 mmol) Essigsäure zu 50mg (= 0,13 mmol) Cholesterol in einen Rundkolben (10 ml) mit Rührfisch. Dazu tropft man 0,10 ml (=1,06 mmol) Essigsäureanhydrid und kocht das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang bei 140-150°C unter Rückfluß.

Beim Abkühlen fällt aus der homogenen, farblosen Lösung ein weißer Niederschlag aus. Zu der Suspension gibt man 2 ml Wasser und extrahiert das Produkt mit dreimal 2 ml Driveron (t-Butyl-methyl-ether). Die vereinigten Etherextrakte werden dann noch mit zweimal 2 ml Wasser und einmal 2,5 ml 3n Natronlauge (zur Entfernung der Essigsäure) gewaschen. Danach trocknet man die Etherphase durch Schütteln mit 2,5 ml gesätt. NaCl-Lösung und Zusatz von Calciumchlorid (Trockenmittel).

Nachdem das CaCl₂ nach 10 min. Schütteln abgetrennt wurde, entfernt man das Driveron am Rotationsverdampfer. Das zurückgebliebene weiße Pulver zieht man auf 300 mg Kieselgel auf und gibt dieses auf die Chromatographiesäule (Durchmesser ≈ 1 cm; stat. Phase: 1,8 g Kieselgel in n-Hexan).

Nun trennt man das Stoffgemisch:

Laufmittel: n-Hexan (10 ml)

Fraktion (5 ml)	Produkt vorhanden ?
1	Nein
2	Nein

Laufmittel: n-Hexan/Driveron 70:30 (25 ml)

3	Ja
4	Ja
5	Nein
6	Nein
7	Nein

Laufmittel: n-Hexan/Driveron 50:50 (20 ml)

8	Nein
9	Nein
10	Nein
11	Nein

Nachdem die einzelnen Fraktionen eingedampft wurden, konnte nur in Nr. 3 und 4 das Produkt gefunden werden.

Ausbeute:

Es konnten 31 mg (= 0,072 mmol) des Produkts isoliert werden. Das entspricht einer Ausbeute von 55,6 % d. Th.

Die Ausbeute ist relativ gering, da laut Vorschrift unter diesen Bedingungen die Acetylierung nicht vollständig ablaufen kann.

Identifizierung des Produkts:

Das Produkt wurde durch den Schmelzpunkt identifiziert:

Schmp. (Produkt): 105,0-107,3°C (Lit.: 115°C)
(vgl. Schmp. Cholesterol: 149°C)