

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich 15 – Chemie
Wintersemester 2006/2007

Seminar: Übungen im Experimentalvortrag (Organische Chemie)
Leitung: Prof. Dr. B. Neumüller, Dr. P. Reiß



Vorgetragen am 30. November 2006

Vorgelegt von:

Kay Heger
Schwanallee 24
35037 Marburg

0. Inhaltsverzeichnis

0. Inhaltsverzeichnis	2
1. Allgemeines und Einführung zu Zuckern	3
Versuch 1: „Nachweis“ von OH-Gruppen	4
2. Chiralität und Optische Aktivität	7
Demonstration 1: Optische Aktivität von Zuckern	9
3. Chemie der Monosaccharide	10
Versuch 2: Fehlingsche Probe	12
Versuch 3: Schiffsche Probe	14
Demonstration 2: Mutarotation	15
Versuch 4: Seliwanoff-Probe	19
4. Disaccharide	22
Versuch 5: Hydrolyse von Saccharose	23
5. Kleiner Ausblick: Polysaccharide	24
6. Schulrelevanz	27
Anhang	27
Abbildungsverzeichnis	27
Literatur- und Quellenverzeichnis	28

1. Einführung und Allgemeines zu Zuckern

Zucker kommen in allen Pflanzen und Tieren vor und sind somit lebenswichtig. Sie bilden die Gerüststoffe aller pflanzlichen Zellwände, wirken als chemisches Energiespeichersystem, und sind eine der wichtigsten Nahrungsquellen. Durch die häufige **Summenformel** $C_n(H_2O)_n$ in der Elementaranalyse werden Zucker auch als Kohlenhydrate bezeichnet und haben meist die Endung „-ose“.

Bei der Photosynthese wandeln Pflanzen atmosphärisches Kohlendioxid in Kohlenhydrate um.



Der komplizierte Mechanismus dieser Umsetzung verläuft über viele Stufen und würde hier den Rahmen sprengen. Es entsteht dabei als Primärprodukt Traubenzucker (Glucose) mit der Summenformel $C_6H_{12}O_6$.

Die gleiche Molekülformel gilt auch für Fruchtzucker (Fructose). Dieser kommt in Honig und Früchten vor.

Kohlenhydrate wie Glucose und Fructose gehören zu den Monosacchariden (Einfachzucker, lateinisch: mono, ein(-fach); saccharum, Zucker) und sind die Grundbausteine für den Aufbau weiterer Kohlenhydrate, den sogenannten Oligo- bzw. Polysaccharide. Monosaccharide werden nach ihrer Anzahl der Kohlenstoff-Atome im Molekül als Triosen (C_3 -Körper), Tetrosen (C_4 -Körper), Pentosen (C_5 -Körper), Hexosen (C_6 -Körper) usw. bezeichnet.

Der gewöhnliche Haushaltszucker (Saccharose) ist ein Disaccharid und besteht aus zwei Hexosen, Glucose und Fructose. (siehe auch Kapitel 4)

Saccharose wird aus Rohr- oder Rübenzucker hergestellt. Die Jahresproduktion beträgt ca. 100 Mio. Tonnen. In Deutschland werden pro Kopf 34,3 kg pro Jahr verbraucht.¹ Neben der Süßung von Nahrungsmitteln gilt Zucker auch als ein wichtiger nachwachsender Rohstoff. Neben Weizen dient Zucker zur Herstellung von Biosprit (Bioethanol).

¹ Quelle: <http://www.suedzucker.de/produkt/zahlen/index.shtml>

Als wichtigste Polysaccharide sind Cellulose und Amylose (Stärke) zu nennen. Cellulose ist die Bausubstanz für die starren Zellwände und das Holzgewebe in Pflanzen, während Stärke die wichtigste Speicherform von Kohlenhydraten für den späteren Gebrauch als Nahrung oder Energiequelle darstellt.

Nach diesem kurzem Überblick geht es im zweiten Abschnitt des Kapitels um erste Strukturaufklärungen von Monosacchariden mit kleinem historischen Abriss. Zunächst werden im ersten Versuch die funktionellen OH-Gruppen nachgewiesen.

Versuch 1 „Nachweis“ von OH-Gruppen

Geräte: 3 Demo-Reagenzgläser
3 Tropfpipetten
Demo-Reagenzglas-Ständer

Chemikalien: Ethanol (w=0,96), C₂H₅OH
F: Leichtentzündlich
R 11 Leichtentzündlich.
S 7 Behälter dicht geschlossen halten.
S 16 Von Zündquellen fernhalten. – Nicht rauchen.

Glucose

Entionisiertes Wasser

Cer(IV)ammoniumnitrat, (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]

O: Brandfördernd, Xn: Gesundheitschädlich
R8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R41: Gefahr ernster Augenschäden.
S17: Von brennbaren Stoffen fernhalten.
S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren.
S39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

Salpetersäure (c = 2,5 mol/L), HNO₃

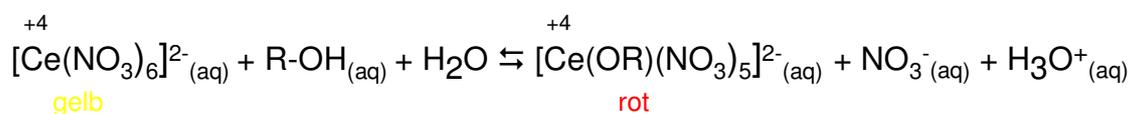
C: Ätzend
R34: Verursacht Verätzungen.
S23: Dampf/Aerosol nicht einatmen.
S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren.
S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Durchführung und Beobachtung:

Zur Vorbereitung der Cer(IV)ammoniumnitrat-Reagenz werden im Labor 10 g Cerammoniumnitrat in 25 mL Salpetersäure, $c = 2,5\text{mol/L}$, unter leichtem Erwärmen gelöst.

In die drei Demoreagenzgläser werden Wasser, Ethanol und Glucose gegeben und nacheinander mit ein paar Tropfen Cerammoniumnitrat-Reagenz versetzt. Reagenzglas 1 (Wasser) dient als Blindprobe nur zum Farbvergleich. In Reagenzglas 2 (Ethanol) und Reagenzglas 3 (Glucose) ist eine positive Reaktion zu beobachten. Die Lösung wird rot.

Reaktionsgleichung:



Cerammoniumnitrat ist ein klassisches Nachweisreagenz für Hydroxylgruppen. In einer Ligandenaustausch-Reaktion wird aus dem vorliegenden Komplex ein Nitration gegen einen Alkolation ausgetauscht. Es kommt zur einer Veränderung der Farbe von gelb zu rot.

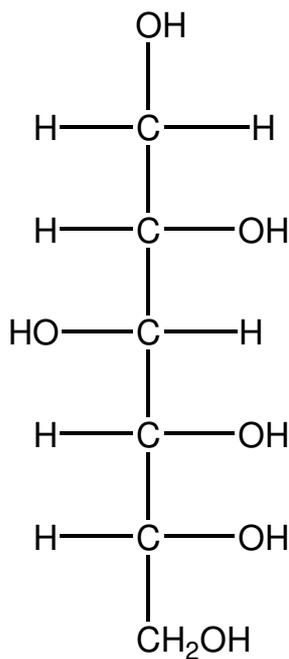
Bemerkungen:

Da Cer in der Reaktionsstufe +4 vorliegt, kann es in Folge von Oxidationen durch den Zucker zur Entfärbung der Lösung kommen, was am Ende des Vortrages auch zu sehen war.

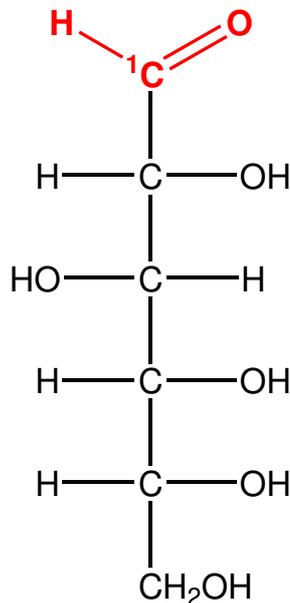
Zucker entstehen formal durch Oxidation von mehrwertigen Alkoholen, daher ist die Ammoniumcer(IV)nitrat-Probe positiv.

Dabei unterscheidet man **Polyhydroxy-aldehyde (Aldosen)** und **Polyhydroxy-ketone (Ketosen)**, je nachdem welche Hydroxylgruppe oxidiert ist.

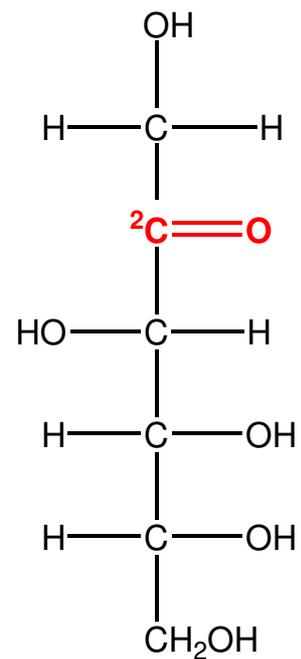
Hierzu ein vereinfachtes Beispiel:



$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$
Sorbit
Polyalkohol



$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Glucose
Aldohexose



$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Fructose
Ketohehexose

Emil Fischer (1852-1919)

Emil Fischer leistete entscheidende Arbeit bei der Strukturaufklärung von Zuckern. Im Jahr 1888 begann er mit der Erforschung der räumlichen Orientierung von Glucose. Für seine Arbeiten erhielt Emil-Fischer 1902 den Chemie-Nobelpreis.



Abb. 1.1: Emil Fischer

2. Chiralität und optische Aktivität

Eine wichtige Eigenschaft von Zuckern ist ihre optische Aktivität, ohne die Emil Fischer nicht die Struktur der Zucker systematisch erforschen konnte. Daher habe ich dem Vortrag dieses Kapitel dazwischen gefügt.

Definition von Chiralität, (griech.: cheir, Hand) „Händigkeit“:

Chemische Verbindungen mit zwei verschiedenen Formen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, sind **chiral**.

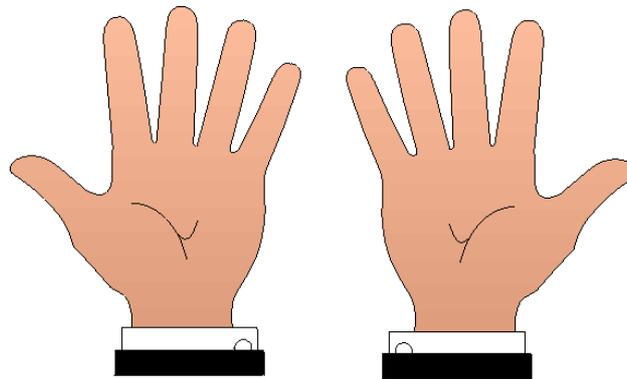
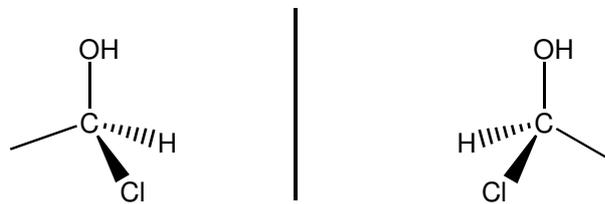
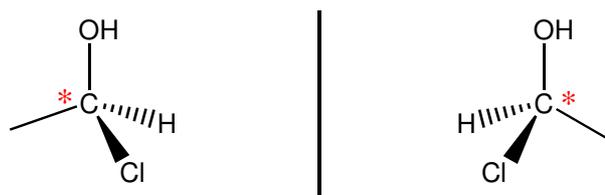


Abb. 2.1: Hände



Das Spiegelbild eines chiralen Moleküls kann mit dem Original nicht zur Deckung gebracht werden. Solche Isomere werden als Spiegelbildisomere oder Enantiomere bezeichnet.

Ein Kohlenstoffatom mit vier unterschiedlichen Substituenten in tetraedrischer Anordnung nennt man **asymmetrisches C-Atom** oder **Stereozentrum** und wird mit einem „*“ gekennzeichnet.



Chirale Verbindungen sind **optisch aktiv**.

Definition der Optischen Aktivität:

Die Optische Aktivität ist eine Eigenschaft von Substanzen, die Schwingungsebene des in sie eingestrahnten, linear polarisierten Lichts um einen bestimmten Betrag zu drehen.

Drehwinkel und Drehrichtung können mit Hilfe eines Polarimeters gemessen werden.

Funktionsweise eines Polarimeters:

Das Messgerät Polarimeter dient zur Analyse der optischen Aktivität von Verbindungen. Als Lichtquelle dient in der Regel eine Natriumdampflampe, die monochromatisches Licht der Wellenlänge $\lambda = 589 \text{ nm}$ (D-Linie des Natriums) erzeugt, das durch einen drehbaren Filter – Polarisator genannt - tritt. Damit werden nur die Schwingungsebenen des Lichts durchgelassen, die der Gitterrichtung des Polarisators entsprechen. Das auf diese Weise linear polarisierte Licht wird nun durch einen zweiten, ebenfalls drehbaren Filter – Analysator genannt – betrachtet. Stimmen die Gitterrichtungen beider Filter überein, tritt das polarisierte Licht aus und kann beobachtet werden. Dreht man den Analysator so, dass die Gitterrichtungen des Analysators senkrecht zur Gitterrichtung des Polarimeters steht, wird der Durchtritt des linear polarisierten Lichts verhindert. Bringt man nun eine wässrige Lösung einer optischen aktiven Substanz in einer Messküvette in den Strahlengang zwischen den beiden Filtern, so wird eine Aufhellung am Analysator beobachtet. Die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach dem Durchtritt durch die optisch aktiven Substanz stimmt nun nicht mehr mit der Schwingungsebene des polarisierten Lichts überein. Sie ist um einen spezifischen Betrag gedreht worden. Den entsprechenden Drehwinkel α ermittelt man durch Drehen des Analysators bis zur völligen Auslöschung des Lichts.

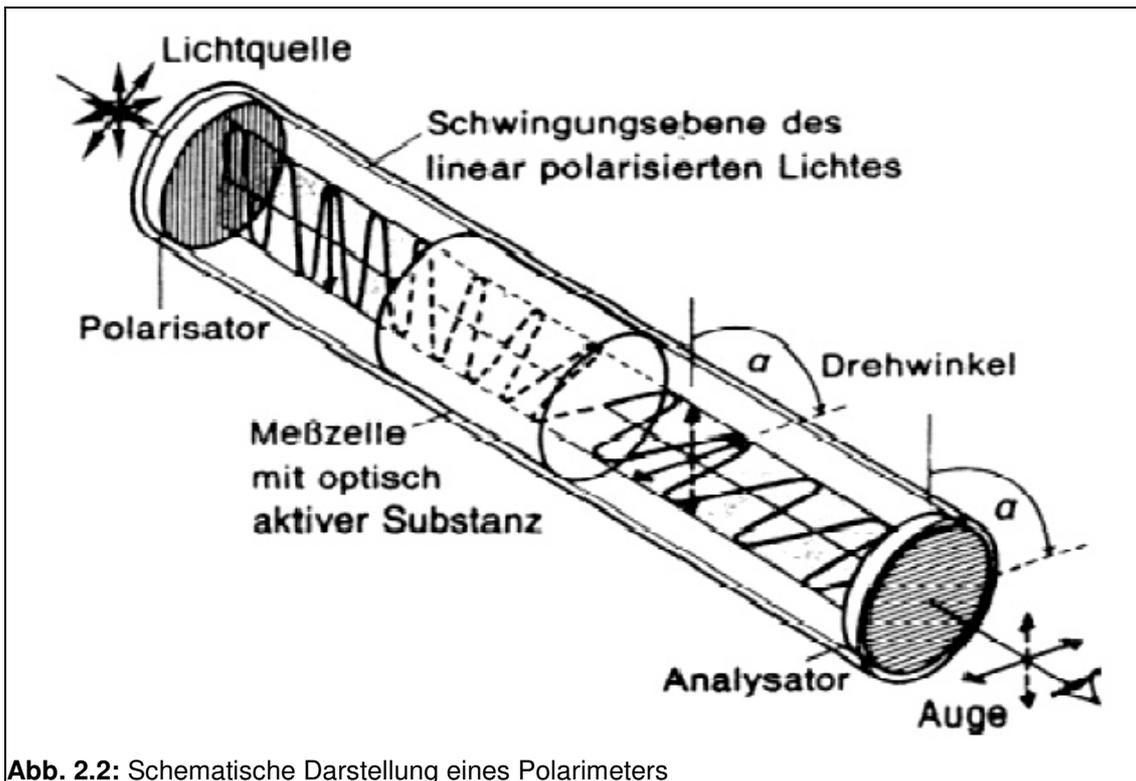


Abb. 2.2: Schematische Darstellung eines Polarimeters

Der Drehwinkel α ist zu der Konzentration c (g/cm^3) und der Schichtdicke l der Lösung proportional.

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot c \cdot l$$

$[\alpha]$: spezifische Drehung in $[\text{grad} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}]$

Der Drehwinkel ist abhängig von der Temperatur, der Schichtdicke, der Konzentration und Wellenlänge des linear polarisierten Lichts.

Demonstration 1

Optische Aktivität von Zucker

Geräte: 3 Bechergläser (100 mL, hohe Form)
 Demonstrationpolarimeter
 Tageslichtprojektor

Chemikalien: Entionisiertes Wasser
 Fructose-Lösung
 Glucose-Lösung

Durchführung und Beobachtung:

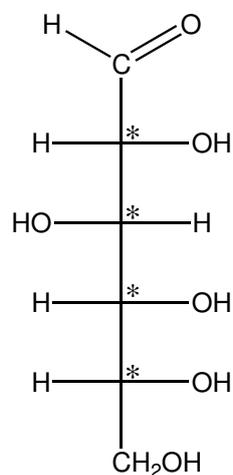
Zunächst wird der Vortragsraum abgedunkelt und das Polarimeter mit entionisiertem Wasser auf 0° kalibriert. Danach werden die zu analysierenden optisch aktiven Substanzen (Glucose und Fructose) frisch angesetzt. Sobald die Lösung nicht mehr getrübt ist, erfolgt die Messung ohne Zeitverlust, und die Werte werden an die Tafel geschrieben.

Ergebnis:

Zucker sind optisch aktive Substanzen.

3. Chemie der Monosaccharide

Wie bereits erwähnt, nutzte Emil Fischer die Erkenntnisse der optischen Aktivität von Zuckern. Ausgehend davon, dass Glucose vier asymmetrische C-Atome hat, oxidierte er diese zu Carbonsäuren und Dicarbonsäuren. Dadurch minderte sich die Anzahl der Asymmetrien und die optische Aktivität veränderte sich messbar. Ebenso kürzte er systematisch die Kohlenstoffketten und stellte erste „Zucker“ aus Glycerin dar. Nach der Auswertung aller Ergebnisse konnte Emil Fischer die Raumstruktur der Glucose in der Aldehydform angeben.



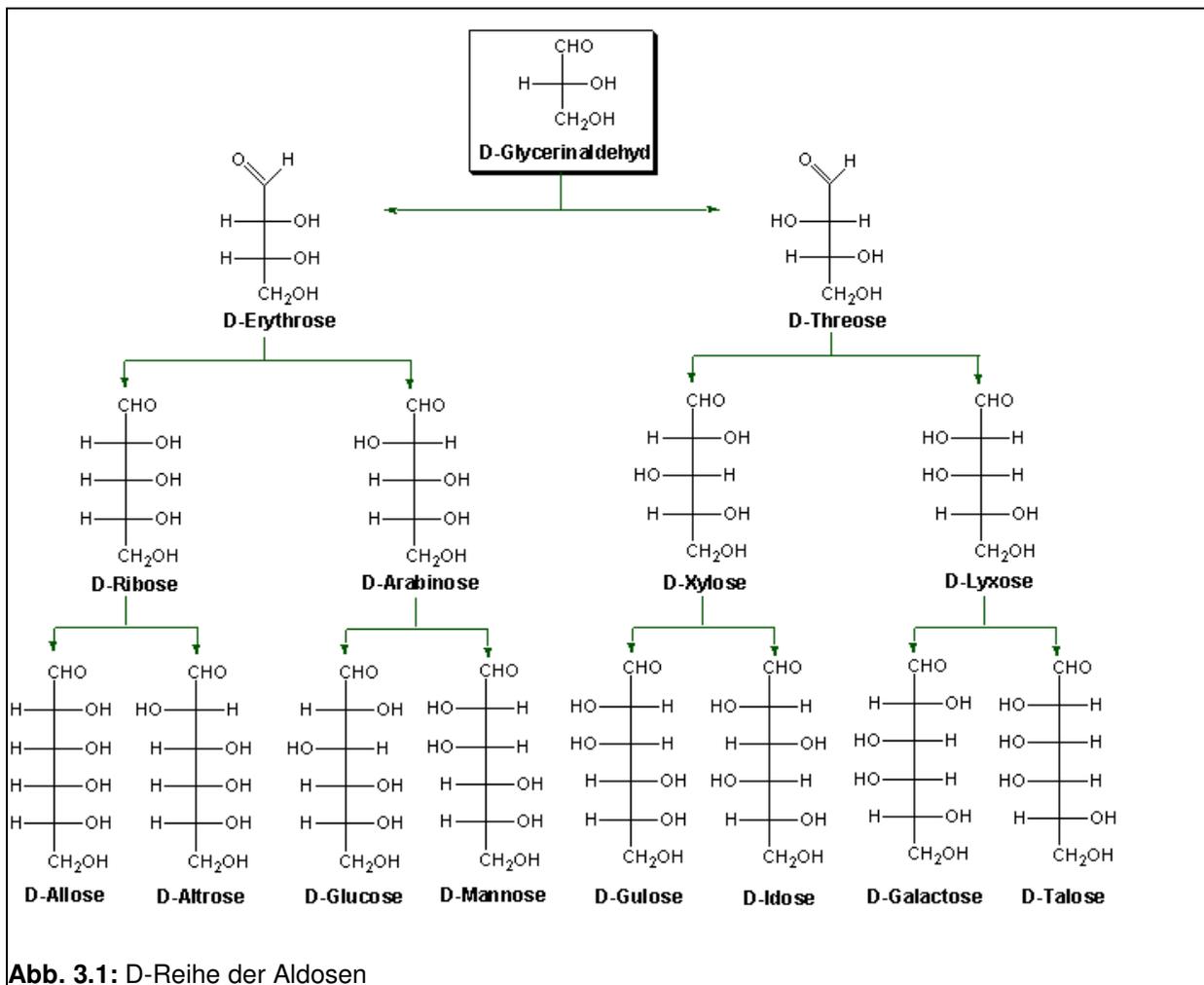
Um die Zucker zu systematisieren und zu klassifizieren, entwickelte Emil Fischer die sogenannte Fischer-Projektion.

Dabei liegt die längste C-Kette senkrecht in der Ebene, wobei das am höchsten oxidierte C-Atom oben steht. Waagrechte Bindungen weisen zum Betrachter hin, senkrechte vom Betrachter weg. Zeigt die OH-Gruppe am untenstehenden chiralen C-Atom nach rechts so wird der Zucker mit einem D (lat.: dexter)

bezeichnet, falls sie nach links zeigt, mit einem L (lat.: laevus). Die R,S Nomenklatur ist heute auch möglich, jedoch ist das historische Modell der D- und L-Reihe noch üblich.

Fast alle natürlich vorkommenden Zucker gehören zur D-Reihe.

Beispielhaft ist hier die D-Reihe der Aldosen angegeben (Abb.3.2).



Die Aldehydform der Glucose untermauert folgender Versuch.

Versuch 2

Fehlingsche Probe

Geräte: 3 Demo-Reagenzgläser
3 Tropfpipetten
Demo-Reagenzglas-Ständer
Vorgeheiztes Wasserbad (Glasschale und Heizplatte)

Chemikalien: Glucose und Fructose

Fehling I – Lösung (CuSO₄-Lösung)

Xn: Gesundheitsschädlich; N: Umweltgefährlich
R 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R 36/38: Reizt die Augen und die Haut
R 50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
S 22: Staub nicht einatmen.
S 60: Dieses Produkt und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
S 61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisung einholen/Sicherheitsdaten zu Rate ziehen.

Fehling II – Lösung (Kaliumnatriumtartrat mit NaOH)

C: Ätzend
R35: Verursacht schwere Verätzungen.
S22: Staub nicht einatmen.
S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren.
S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Durchführung und Beobachtung:

Die Glucose- und Fructose-Lösung werden nacheinander mit Fehling I und Fehling II versetzt und in dem siedenden Wasserbad erwärmt. Beide Lösung werden rotbraun.

Reaktionen und Bemerkungen:

Die Fehlingsche Probe ist ein guter Nachweis für die reduzierende Wirkung eines Stoffes, z.B. Aldehyde. Da wir mit Glucose und Fructose zwei typische Vertreter von Aldosen und Ketosen vorliegen haben, war es zu erwarten, dass allein Glucose reagieren wird. Ketone können in der Regel nicht ohne weiteres oxidiert werden.

Zunächst bildet sich beim Zusammengeben von Fehling I und II ein tiefblauer Kupfertartrat-Komplex (siehe Abb.). Dieser verhindert, dass sich das Kupfer als Cu(OH)₂ abscheidet.

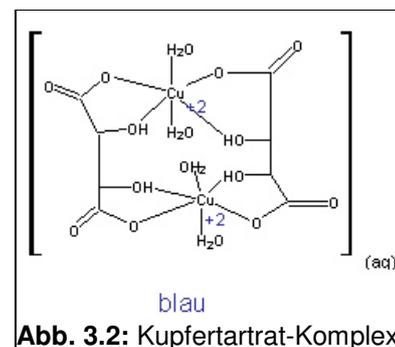
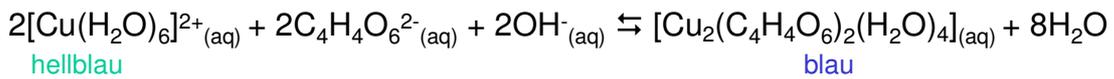
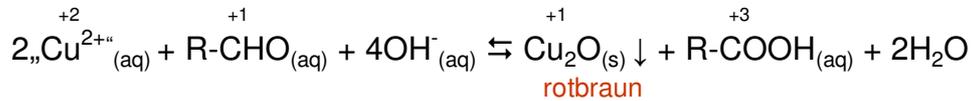


Abb. 3.2: Kupfertartrat-Komplex



Nach kurzem Erwärmen im Wasserbad erfolgt formal folgende Reaktion, wobei Glucose zu Gluconsäure oxidiert wird.

Redoxreaktion



Nicht zu erwarten war die Reaktion der Fructose, die formal eine Keto-Gruppe besitzt. Zur Erklärung kann die Keto-Enol-Tautomerie bzw. genauer Keto-Endiol-Tautomerie (Abb. 3.3) herangezogen werden.

Die Fructose besitzt am C¹-Atom eine Hydroxylgruppe. Diese polarisiert zusätzlich durch ihren negativen induktiven Effekt die C¹-H-Bindung und erleichtert damit die Abspaltung eines Protons. Es entsteht über eine Zwischenstufe ein Endiol als ein Molekül mit einer Doppelbindung und zwei benachbarten Hydroxylgruppen. Durch Umlagerung eines Protons kann dieses wieder in ein Molekül mit einem Carbonylsauerstoff übergehen, in diesem Fall Glucose.

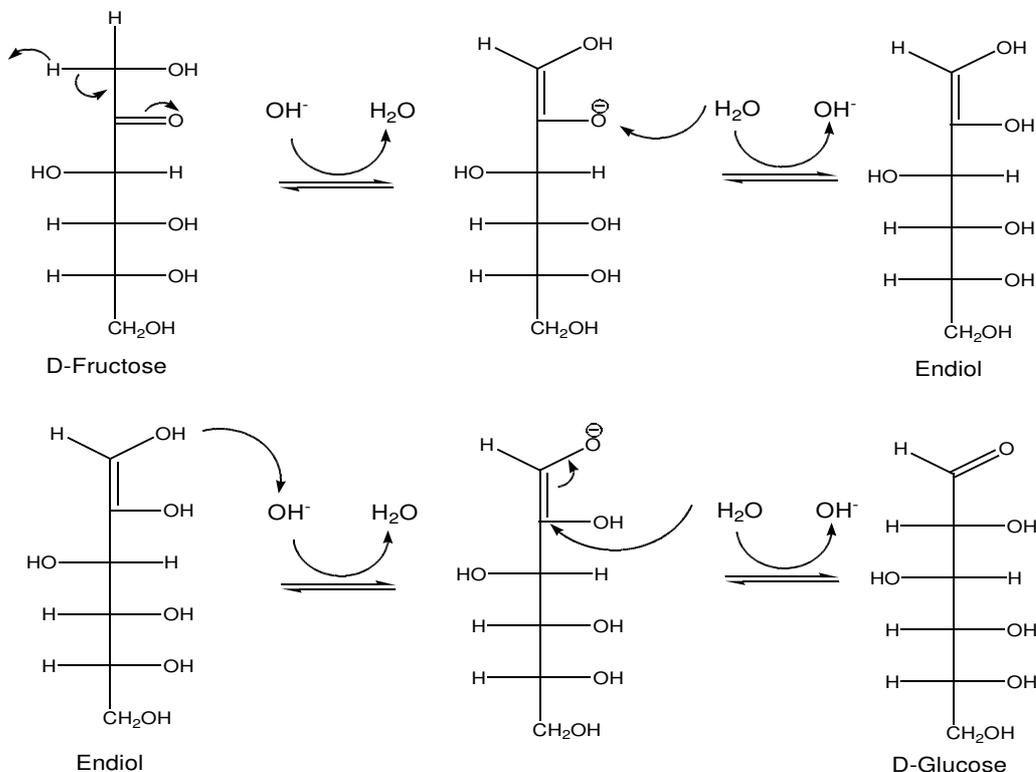


Abb. 3.3: Keto-Enol-Tautomerie

Eigentlich erfolgt bei der Fehling-Probe die Oxidation der Aldehydgruppen über Triose-Reduktone (Abb. 3.4).

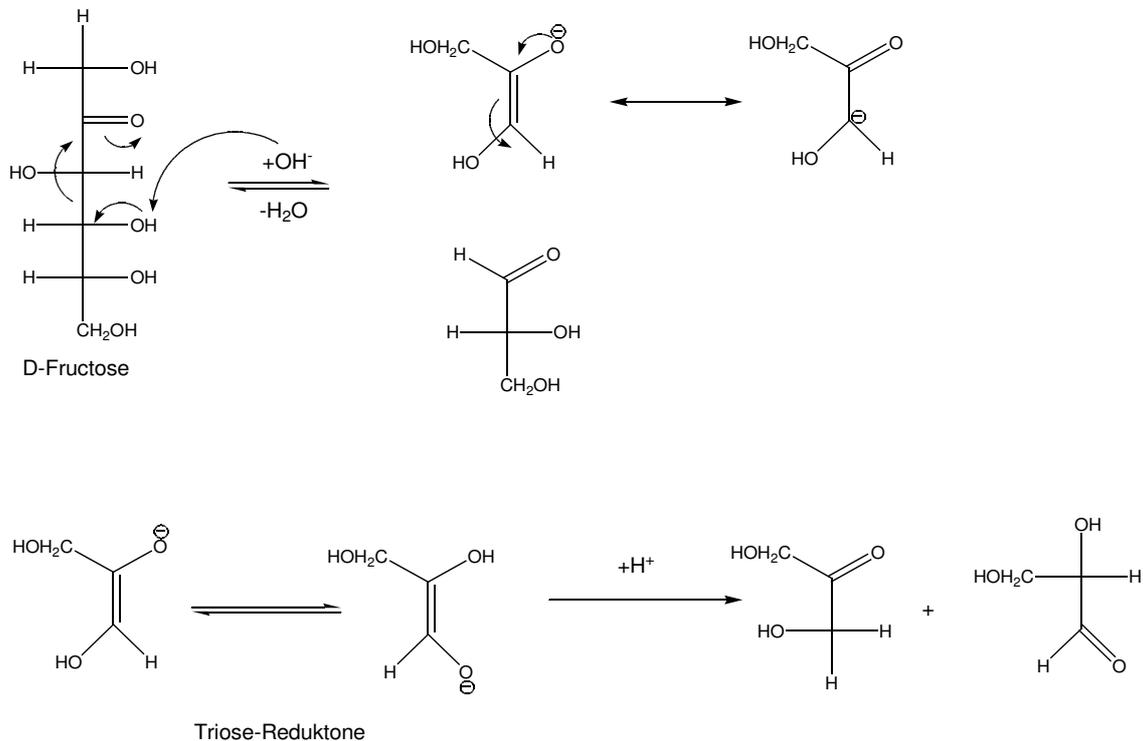


Abb. 3.4: Eigentliche Reaktion bei Fehling

Wir haben in Versuch 2 festgestellt, dass sich Glucose und auch Fructose reduzierend, ähnlich wie Aldehyde, verhalten. Nachfolgender Versuch 3 ist ein spezifischer Nachweis für Aldehyde.

Versuch 3

Schiffsche Probe

Geräte: 2 Demo-Reagenzgläser
Abzug

Chemikalien: Glucose

Acetaldehyd-Lösung

Xn: Gesundheitsschädlich; F+: Hochentzündlich

R 12 Hochentzündlich.

R 36/37 Reizt die Augen und die Atemwege.

R 40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.

S 16 Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.

S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.

S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.

Schiffsches Reagenz (Fuchsin-schweflige Säure)

Durchführung und Beobachtung:

Während bei der Umsetzung von Acetaldehyd mit Schiff'sches Reagenz ein violetter Farbstoff entsteht, reagiert wider Erwarten die Glucose nicht.

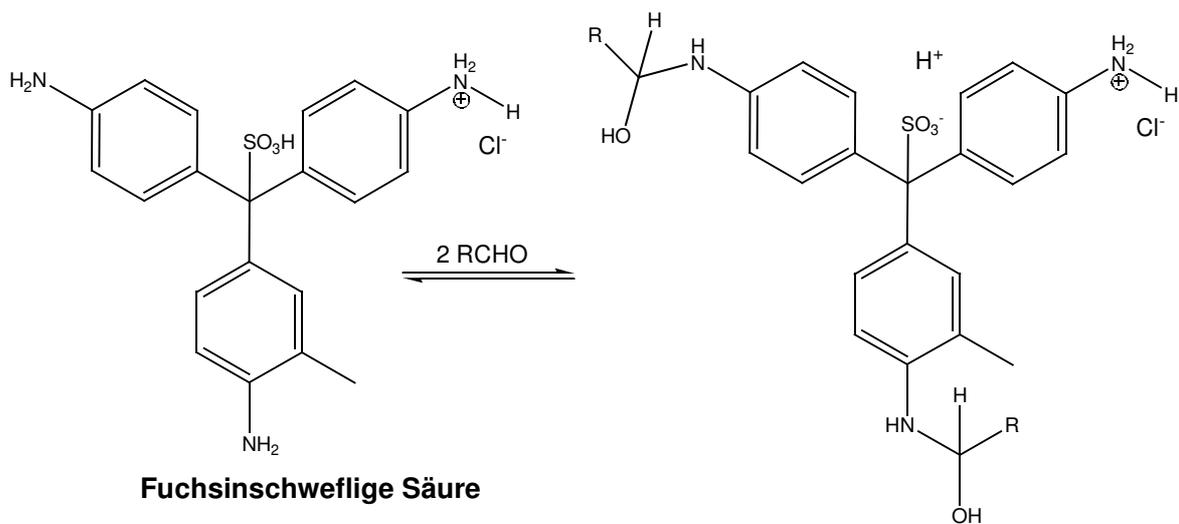
Demonstration 2

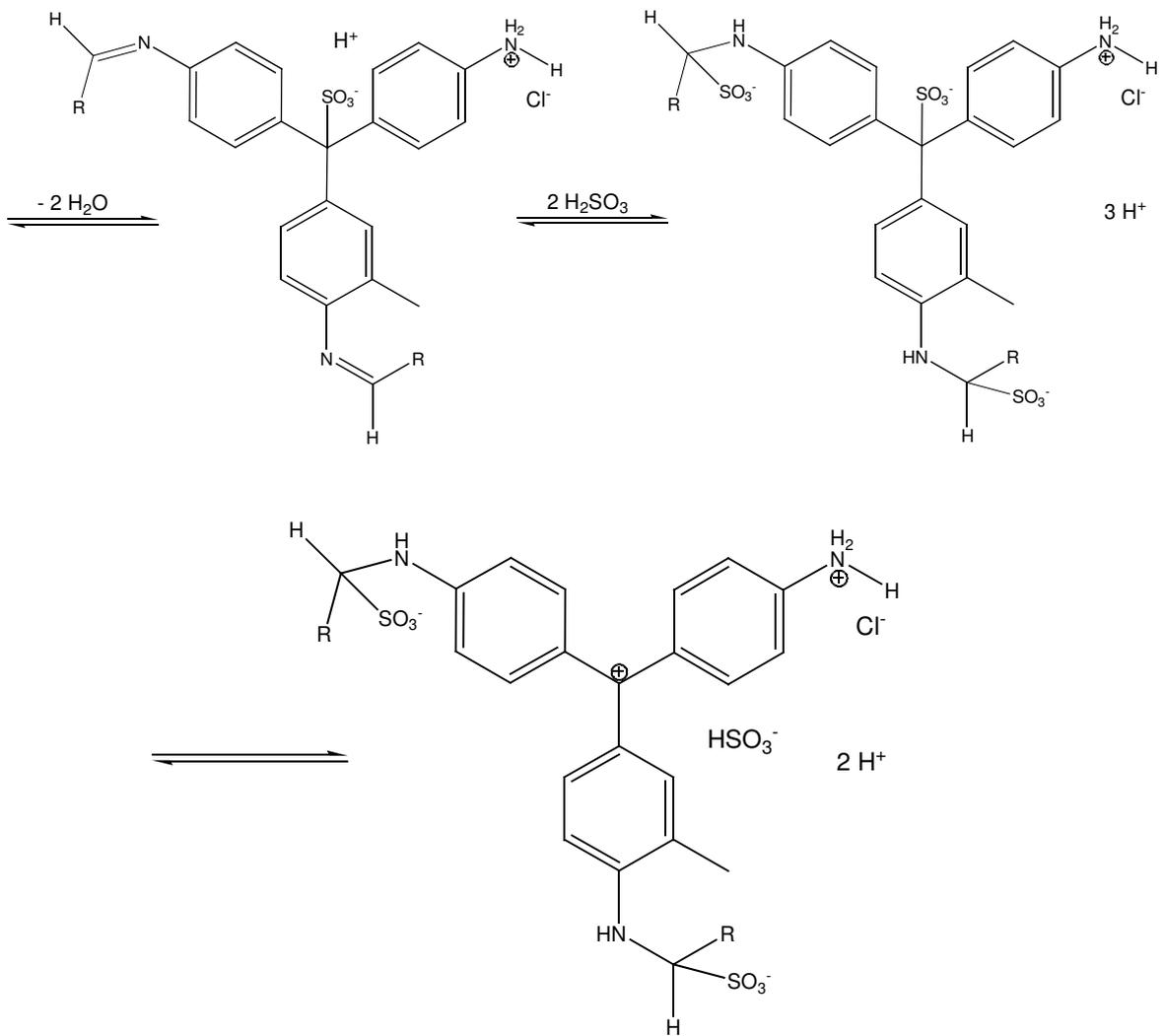
Mutarotation

Die in Demonstration 1 zuvor frisch angesetzte Fructose-Lösung wird erneut im Polarimeter gemessen. Der Wert hat sich signifikant geändert. Die Erklärung erfolgt zusammen mit Versuch 3.

Reaktionsmechanismus zu Versuch 3:

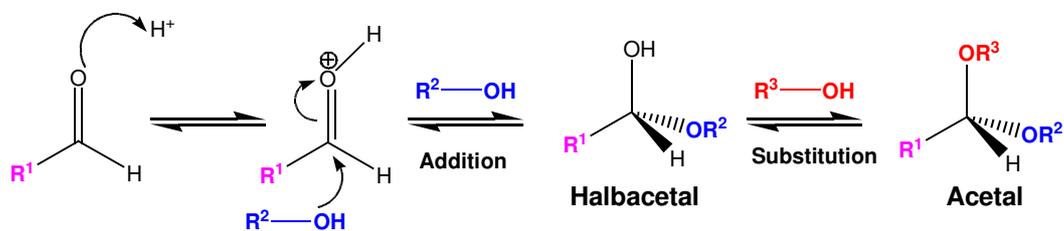
Fuchsin-schweflige Säure reagiert mit Aldehyden unter Regeneration des chromophoren Systems. Dabei entsteht über ein Carbinolamin ein Diimin, das sich mit schwefliger Säure zu einem mesomeriestabilisierten Kation umsetzt.



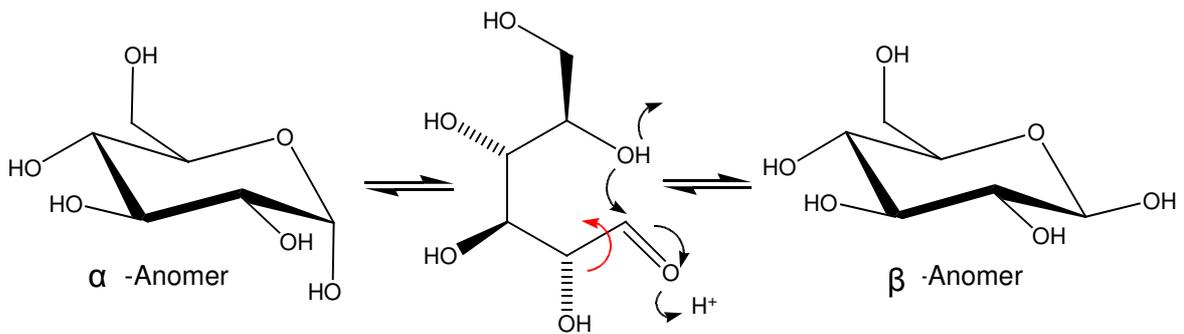


Es stellt sich nun die Frage, warum Glucose mit der fuchsin-schwefligen Säure **nicht** reagiert. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Aldehydform der Glucose in wässriger Lösung nur zu 0,1% vorliegt. Tatsächlich bilden Monosaccharide intramolekulare Halbacetale aus.

Allgemeine Reaktion:



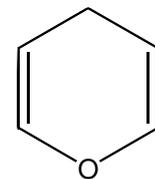
Ausgehend von der Aldehydform der Glucose passiert folgendes. Das Hydroxylsauerstoffatom greift nukleophil an das Carbonyl-C-Atom an.



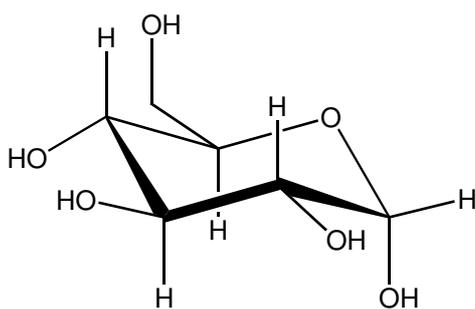
Betrachtet man die Strukturen genauer, sieht man, dass das Carbonyl-C-Atom bei der Cyclisierung in ein neues chirales C-Atom überführt wird. Dieses wird auch **anomeres** Zentrum genannt. Da der Angriff von zwei Seiten erfolgen kann, entstehen zwei Diastereomere, die unterscheidbar sind. Steht die anomere Hydroxylgruppe axial so wird der Zucker als α -Anomer (S-Konfiguration) bezeichnet. Steht sie äquatorial, so spricht man von einem β -Anomer (R-Konfiguration).

Bei der Halbacetalbildung könnte prinzipiell an jeder der fünf Hydroxylgruppen an die Carbonylgruppe des Aldehyds addiert werden. Jedoch ist die Bildung des 6-Rings bevorzugt. Zum Teil entstehen auch 5-Ringe.

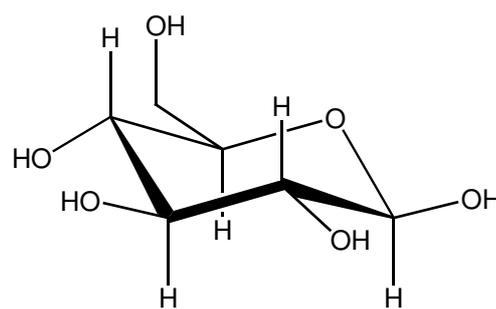
Monosaccharide, die als 6-Ring vorliegen nennt man **Pyranosen**, benannt nach dem gerüstliefernden Pyran.



Pyran

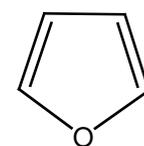


α -Pyranoseform

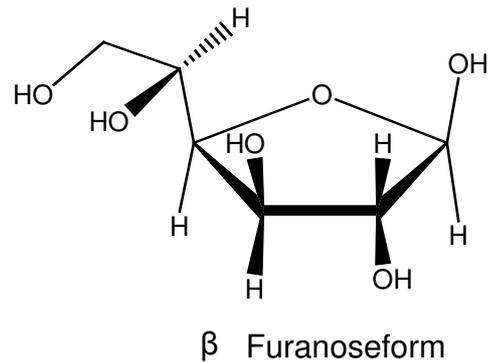
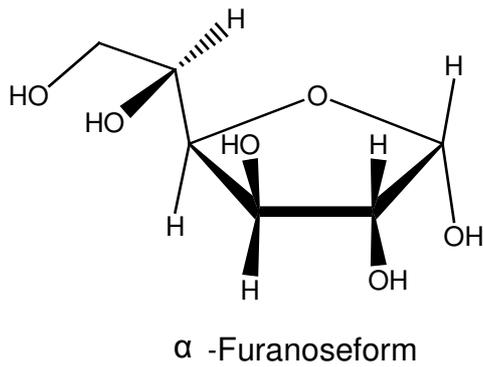


β Pyranoseform

Monosaccharide, die als 5-Ring vorliegen nennt man **Furanosen**, benannt nach Furan.



Furan



Im Gegensatz zur Glucose, die fast ausschließlich in der Pyranoseform vorliegt, findet man die Fructose in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Fructopyranose und Fructofuranose im Verhältnis 70:30. Die Halbacetalbildung ist auch der Grund für die sogenannte Mutarotation (Demo 2), da hier neue Stereozentren gebildet werden.

Definition:

Die Mutarotation ist die Eigenschaft einer Lösung eines Stoffes, bei der sich der Drehwinkel vom Zeitpunkt des Ansetzens kontinuierlich mit der Zeit bis zum Erreichen eines festen Wertes ändert. An diesem Punkt ist das **thermodynamische Gleichgewicht** erreicht.

Trotz allem lassen sich Ketosen von Aldosen mit Hilfe der Seliwanow-Probe unterscheiden.

Versuch 4

Seliwanow-Probe

Geräte: 2 Reagenzgläser
Wasserbad

Chemikalien: Glucose-Lösung

Fructose-Lösung

Salzsäure konz., HCl

C: Ätzend

R 34 Verursacht Verätzungen.

R 37 Reizt die Atmungsorgane.

S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Resorcin

Xn: Gesundheitsschädlich; N: Umweltgefährlich

R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

R 36/38 Reizt die Augen und die Haut.

R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen.

S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

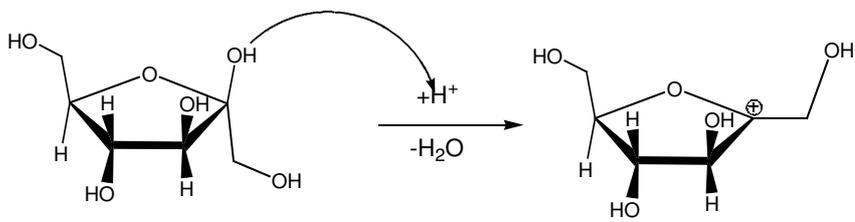
S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.

S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

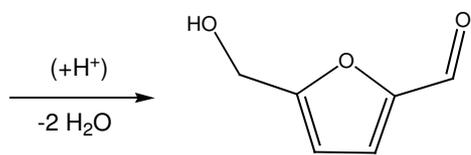
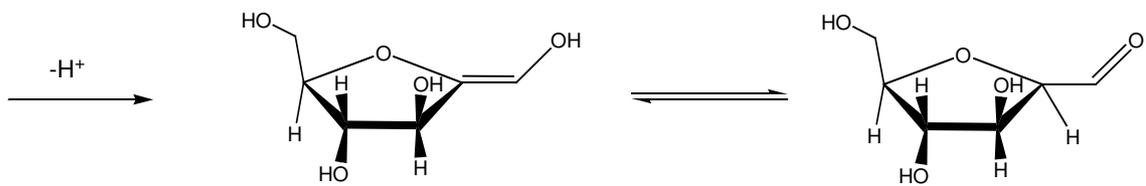
Durchführung und Beobachtung:

Zunächst wird im Labor die Resorcinlösung hergestellt. Dabei werden 0,5 g Resorcin in 50 ml Salzsäure ($w=0,2$) gelöst. Im Versuch selbst werden Glucose und Fructose mit einigen Tropfen Reagenz versetzt und ca. 2 min gleichzeitig im Wasserbad erwärmt. Nach einiger Zeit färbt sich Fructose-Lösung rot. Glucose reagiert vorerst nicht. Am Ende des Vortags ist dennoch eine leicht rötliche Färbung zu erkennen.

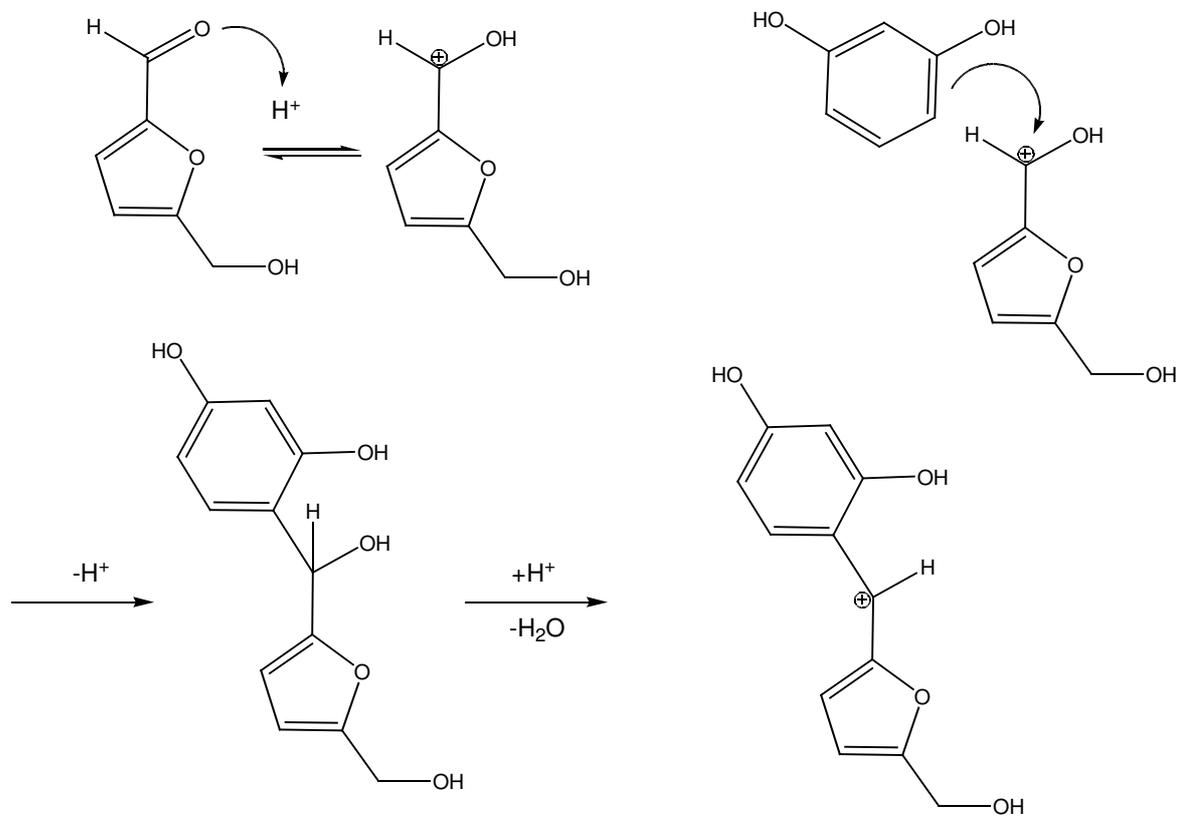
Fructose bildet dabei 5-Hydroxymethylfurfural über nachfolgenden Mechanismus. Dieses reagiert mit Resorcin über aromatische Substitution zu einem rötlichen Farbstoff.

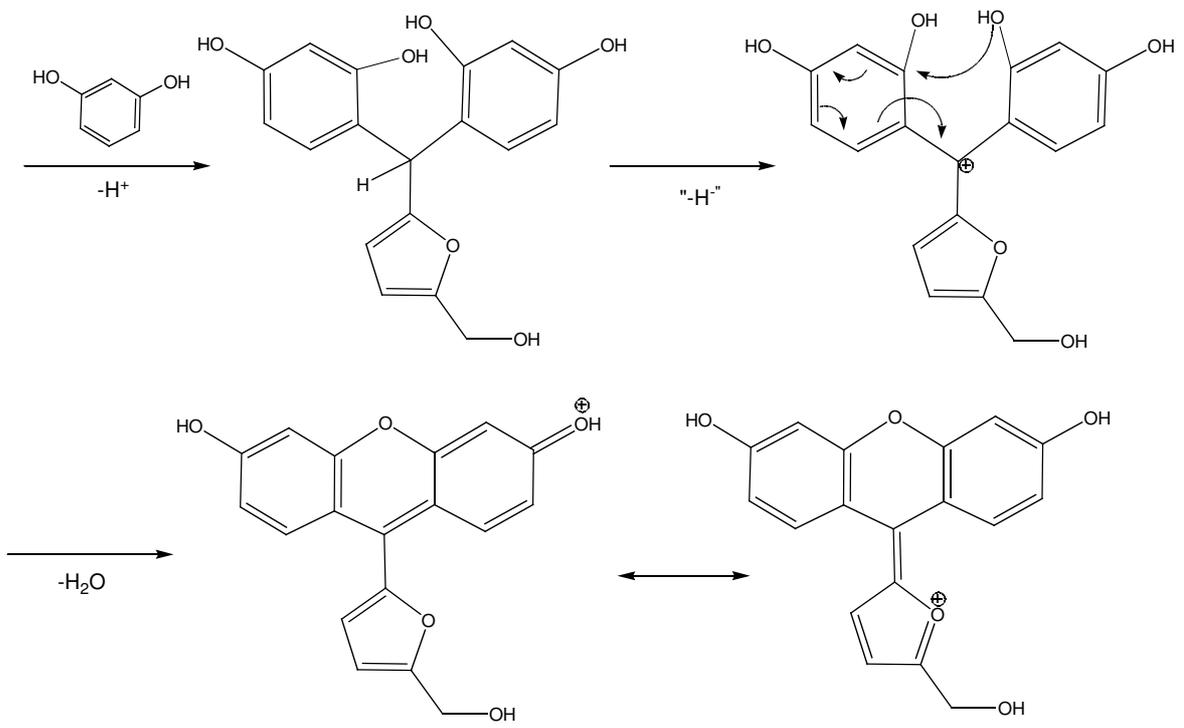


[β]-D-Fructofuranose



Hydroxymethylfurfural





rot

4. Dissaccharide

Dissaccharide sind aus zwei Monosacchariden aufgebaut. Dabei reagiert unter Wasserabspaltung die anomere Hydroxylgruppe des einen Monosaccharids mit einer Hydroxylgruppe des anderen Monosaccharids. Diese muss nicht zwangsläufig die anomere sein. Da man das Produkt einer ähnlichen Reaktion des Zuckers mit Alkohol Glykosid nennt, spricht man beim Dissaccharid von einer glykosidischen Verknüpfung. Dabei sind die beiden Monosaccharide über eine Acetalbrücke miteinander verbunden.

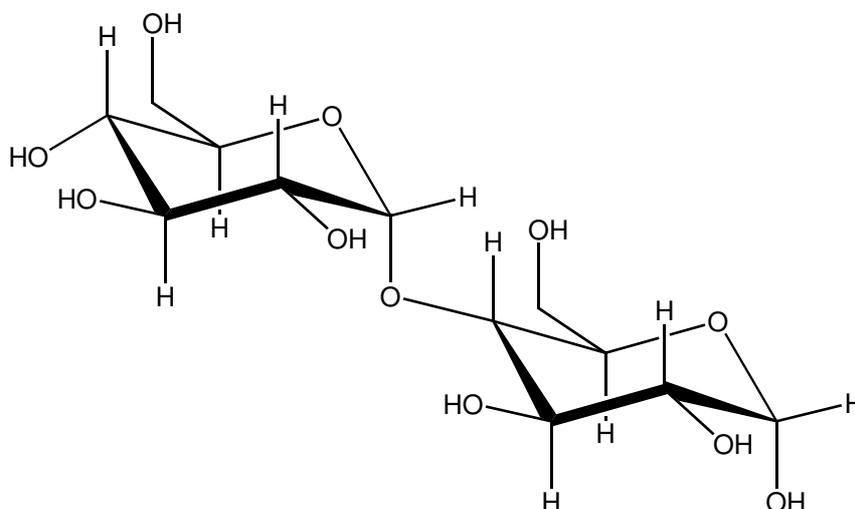
Man unterscheidet zwei verschiedene Arten der Verknüpfung:

1. Die Hydroxylgruppen der beiden anomeren C-Atome bilden zwei Vollacetate. Man spricht von einer (1,1)-glykosidischen Bindung
2. Es reagiert eine halbacetalische Hydroxylgruppe mit einer alkoholischen. Es entstehen z.B. (1,2), (1,3), (1,4)-glykosidische Verbindung. Dabei bleibt eine reaktive Halbacetalgruppierung erhalten und somit auch die reduzierende Eigenschaft.

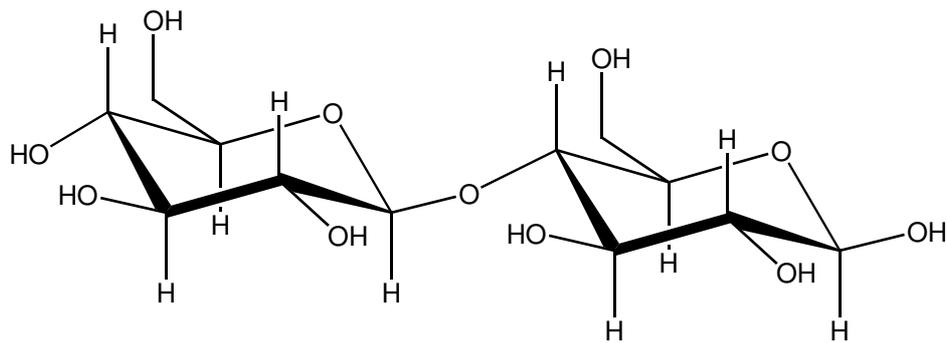
Beispiel: Das C¹ des 1. Zuckers und C⁴ des 2. Zuckers bilden eine sogenannte (1,4)-Verknüpfung. Je nachdem welches Anomer vorliegt, unterscheidet man dabei α und β bei der **Glykosidbindung**.

So wird Cellubiose und Maltose aus zwei Glucose-Molekülen aufgebaut, unterscheiden sich dabei aber wie folgt.

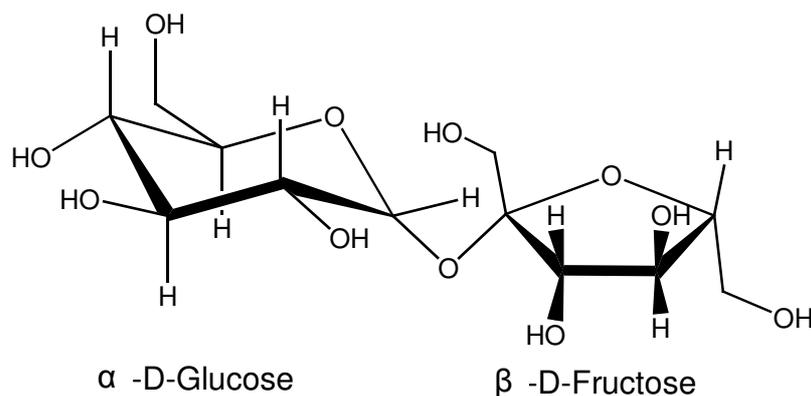
Maltose, α -(1,4)-Verknüpfung



Cellubiose, β -(1,4)-Verknüpfung



Saccharose wiederum besteht aus α -D-Glucose und β -D-Fructose. Sie hat keine reduzierende Wirkung, da beide Monosaccharid-Reste als Acetale vorliegen. Daher ist die Fehling-Probe negativ und es liegt auch keine Mutarotation vor.



Versuch 5

Hydrolyse von Saccharose

Geräte: 1 Reagenzglas
Wasserbad
Tropfpipetten

Chemikalien: Saccharose-Lösung (10%)

Fructose-Lösung

Salzsäure konz., HCl

C: Ätzend

R 34

Verursacht Verätzungen.

R 37

Reizt die Atmungsorgane.

S 26

Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

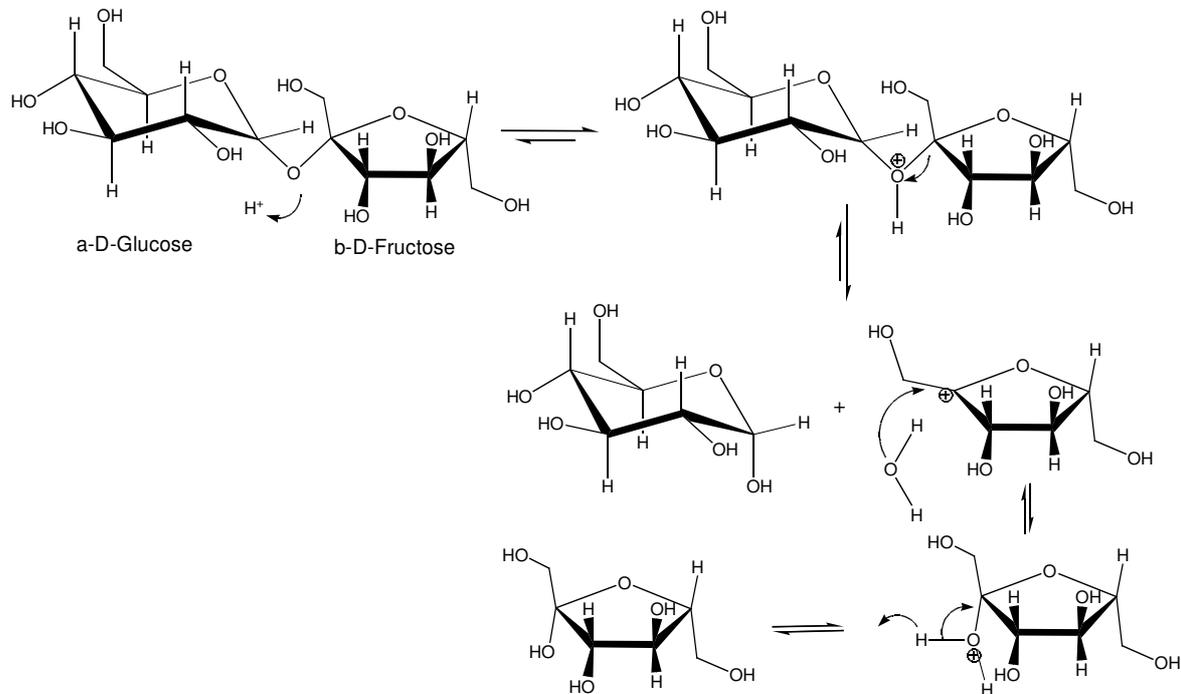
S 45

Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Durchführung und Beobachtung:

Die Saccharose-Lösung wird mit Salzsäure versetzt und 5 min. im Wasserbad erhitzt. Danach wird nochmals die Fehlingsche Probe (siehe Versuch 2) durchgeführt, die jetzt positiv ist.

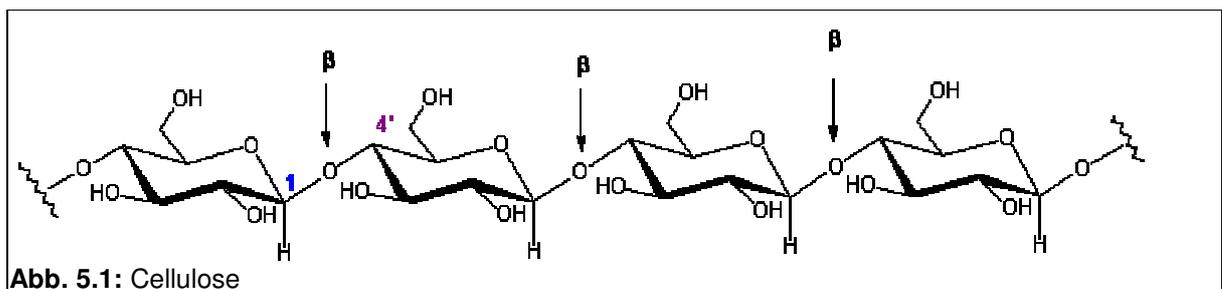
Reaktionsmechanismus der Hydrolyse



5. Ausblick Polysaccharide

Polysaccharide sind Polymere der Monosaccharide. Wichtige Vertreter sind Cellulose und Amylose (Stärke).

Cellulose ist das Baumaterial der Pflanzen. So versteift sie die pflanzlichen Zellwände und bildet lineare Fasern zur Verfestigung des Holzgewebes. Sie besteht aus ca. 3000 Monomereinheiten, der Glycopyranose, und ist β -(1,4)-glycosidisch verknüpft. Die Molmasse beträgt ca. 500000 g/mol².



² Quelle:

Amylose und Amylopektin sind Reservkohlenhydrate und dienen als Energie- und Rohstoffspeicher.

Sie besteht ebenso aus Glycopyranose-Einheiten, ist aber aus α -(1,4)-glycosidisch verknüpft. Im Gegensatz zur Linearität der Cellulose bildet Amylose eine Helixstruktur (Abb. 5.3) aus.

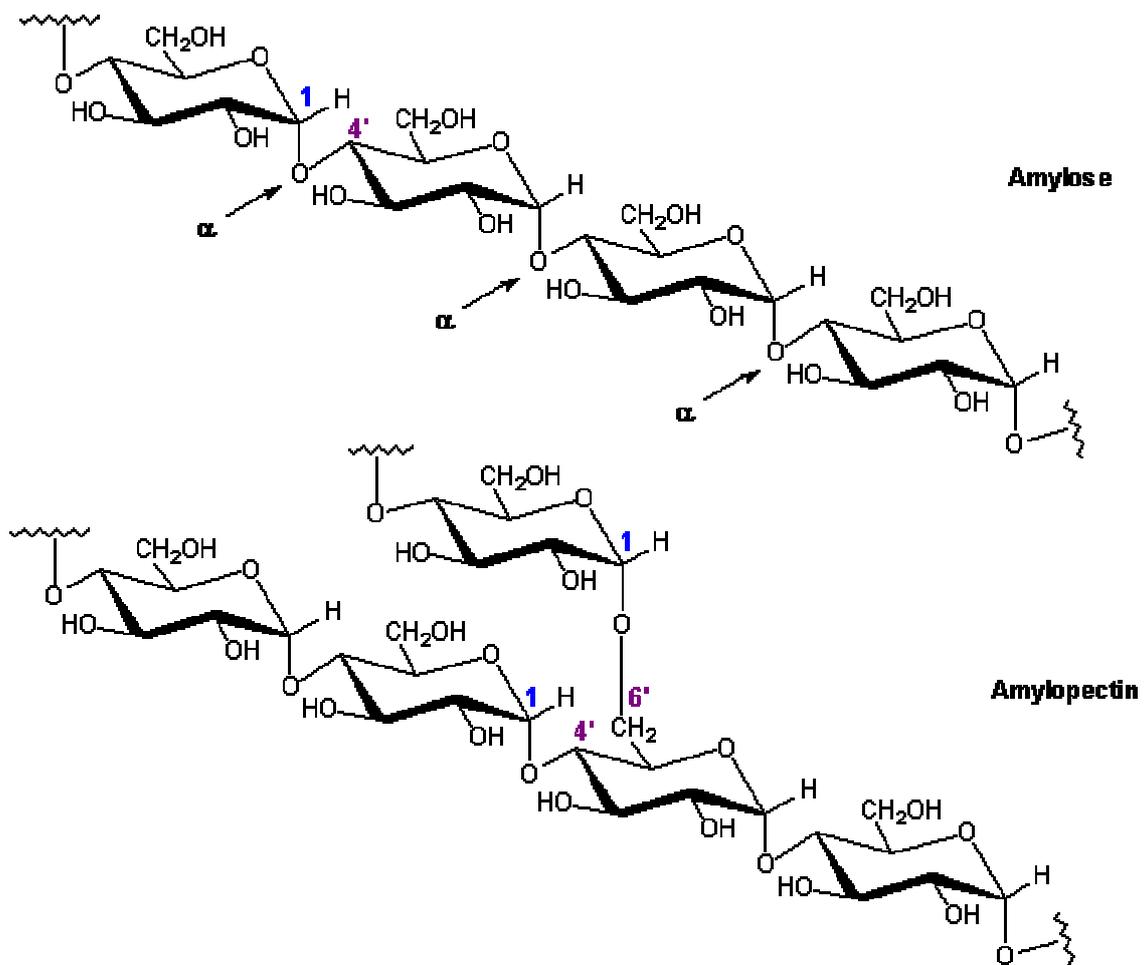


Abb. 5.2: Amylose und Amylopectin

Neben diesen beiden sind noch Chitin und Glycogen zu nennen.

Amylose and Cellulose

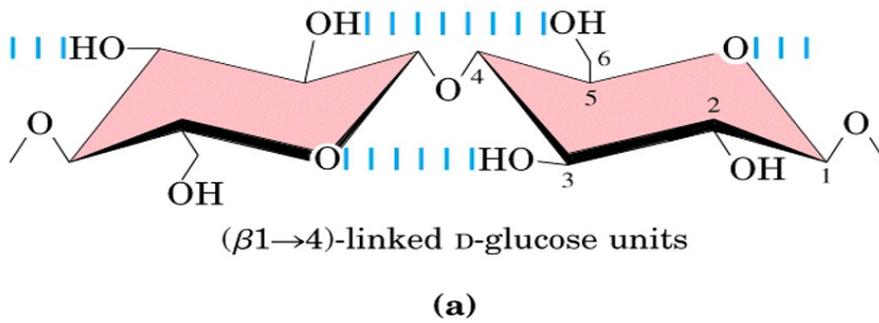
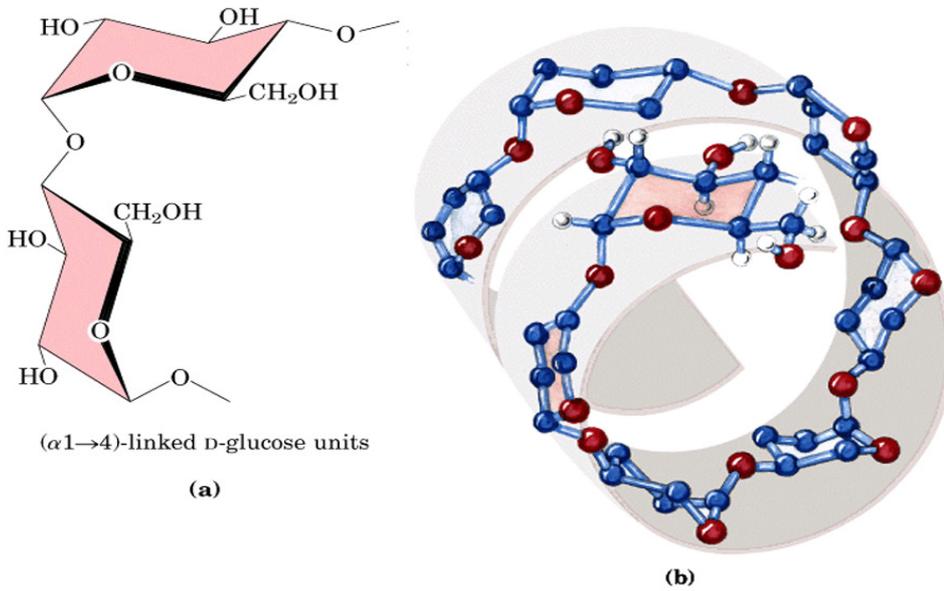


Abb. 5.3: Helix-Struktur der Amylose (oben)–Linearstruktur der Cellulose (unten)

6. Schulrelevanz

LK 12.2: Kohlenstoffchemie II:

Technisch und biologisch wichtige Kohlenstoffverbindungen

1. Naturstoffe: Kohlenhydrate

- Mono-, Di- und Polysaccharide: Vorkommen, Eigenschaften und Strukturen
- Optische Aktivität und Stereoisomerie
- Reaktionen / Nachweisreaktionen
- Bedeutung und Verwendung

Fakultativ:

Industrielle Gewinnung von Saccharose aus Zuckerrüben

- Energiespeicher und Gerüstsubstanz
- Energiestoffwechsel (Photosynthese und Zellatmung)
- Nachwachsende Rohstoffe

Anhang

Abbildungsverzeichnis:

Abb. 1.1: *Emil Fischer*

http://www2.hu-berlin.de/presse/zeitung/archiv/02_03/num_1/fischer.jpg

mit freundlicher Genehmigung

Abb. 2.1: Hände

Clipart

Abb. 2.2: Schematische Darstellung eines Polarimeters

[1] S.4

Abb. 3.1: D-Reihe der Aldosen

Prof. Koert, Universität Marburg, VL: Organische Chemie 1

Abb. 3.2: Kupfertartrat-Komplex

Abb. 3.3: Keto-Enol-Tautomerie

Abb. 3.4: Eigentliche Reaktion bei Fehling

Abb. 5.1: Cellulose

Abb. 5.2: Amylose und Amylopectin

Abb. 5.3: Helix-Struktur der Amylose (oben)–Linearstruktur der Cellulose (unten)

http://courses.cm.utexas.edu/jrobertus/ch339k/overheads-2/ch9_amylose-cell.jpg

mit freundlicher Genehmigung

Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] Harald Becker, Chemie 2, Reihe Abiturtraining, Grundlagen und Aufgaben mit Lösungen, Leistungskurs, Freising, 1998, 1-19
- [2] H. Hart, L. E. Craine, D.J. Hart, Organische Chemie, Weinheim, 2002, 553-583
- [3] Chemie heute, Sek. 1 und Sek. 2, Schulbücher
- [4] Skript zum Chemischen Praktikum für Studierende der Biologie und Humanbiologie, Marburg, 2004, 147-174
- [5] Prof. Ulrich Koert, Universität Marburg, Vorlesung Organische Chemie 1 und 2
- [6] Skript zum Lehramtspraktikum der TU Darmstadt, 96-113
http://www.chids.de/links/PraktikumsskriptSchulversucheWS04_TUDarmstadt.pdf
- [7] Kohlenhydrate
<http://www.uni-tuebingen.de/uni/cam/pdf/mi111.pdf>
- [8] Chemie in der Schule, Online-Portal
www.chids.de
- [9] Dr. Butenuth, Universität Marburg, Skript zum Org. Chem. Praktikum (OGP)
- [10] Prof. Blume, <http://dc.uni-bielefeld.de>