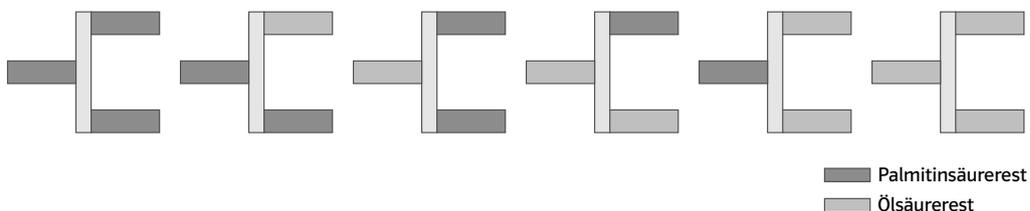


4 Naturstoffe

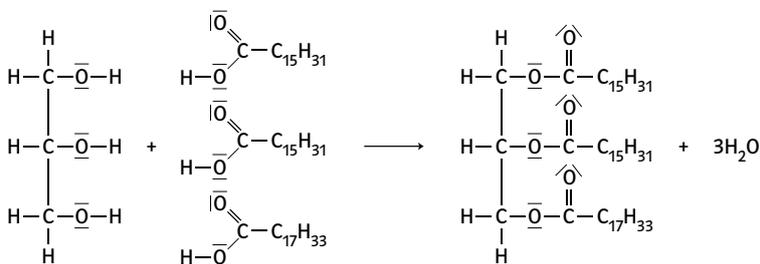
4.32 Durchblick: Zusammenfassung und Übung

Zu den Aufgaben

A1 Bei der Veresterung eines Glycerin-Moleküls (Propan-1,2,3-triol) mit einem Gemisch aus Palmitin- und Ölsäure sind 6 verschiedene Fettsäureglycerinester möglich. Schematische Darstellung der Moleküle:



Beispiel für die Synthese eines Fett-Moleküls aus Glycerin, Ölsäure und Palmitinsäure:

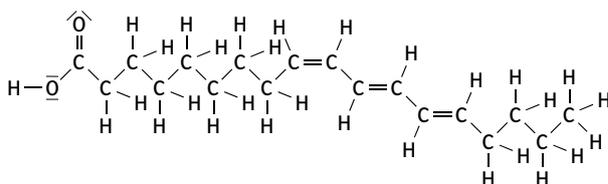


A2

a) Fette dienen im Körper als Speicherstoff („Brennstoff“), Wärmeisolator, „Stoßdämpfer“, Baustoff und Stoffwechselbaustein.

b) Teigwaren bestehen hauptsächlich aus Kohlenhydraten. Übermäßiger Verzehr von Teigwaren führt ebenfalls zu Übergewicht, da der Körper überschüssige Kohlenhydrate zu Fett umbaut.

A3



Strukturformel von Octadeca-(Z,E,E)-9,11,13-triensäure



Zur besseren Übersichtlichkeit:
Skelettformel von Octadeca-(Z,E,E)-9,11,13-triensäure

A4 Einige Möglichkeiten:

- Herstellen von wässrigen Lösungen gleicher Massenkonzentration und Messen der elektrischen Leitfähigkeit: In der Kochsalz-Lösung liegen Na^+ - und Cl^- -Ionen vor. In der Serin-Lösung ist zwar ein Teil der Moleküle protolysiert, sodass Ionen vorhanden sind, aber im schwach sauren Bereich (vor allem bei Verwendung von dest. Wasser, in dem Kohlenstoffdioxid aus der Luft gelöst ist) liegen auch viele Zwitter-Ionen vor, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen. Die Leitfähigkeit der Kochsalz-Lösung ist daher deutlich größer.
- Zugabe von Silbernitrat-Lösung zu den wässrigen Lösungen: Nur in der Kochsalz-Lösung bildet sich ein weißer Niederschlag von Silberchlorid.
- Elektrolyse der wässrigen Lösungen mit Graphitelektroden: Kochsalz-Lösung riecht nach Chlor, Serin-Lösung nicht.
- Zugabe von Ninhydrin-Lösung und Erhitzen im Wasserbad: Nur Serin zeigt die blauviolette Farb-reaktion.
- Erhitzen der Feststoffe mit Natriumhydroxid (Gasbrenner) und Nachweis von Ammoniak mit feuchtem pH-Papier: Der Nachweis ist nur bei Serin positiv.
- Erhitzen der Feststoffe im Reagenzglas (Gasbrenner): Kochsalz verändert sich nicht, Serin zersetzt sich. Bei Serin lässt sich auch hier Ammoniak nachweisen.

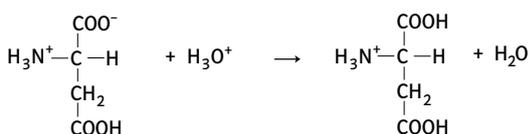
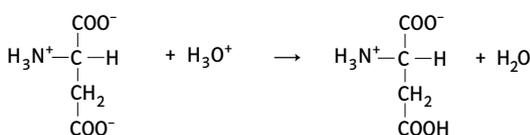
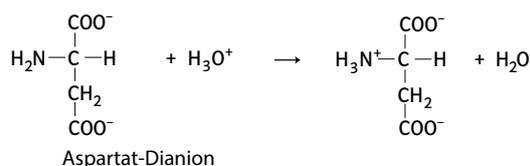
A5 Glycin-Moleküle besitzen keine asymmetrischen C-Atome. Glycin-Moleküle sind daher nicht chiral und nicht optisch aktiv. Alle anderen Aminosäuren weisen asymmetrische C-Atome in ihren Molekülen auf und sind daher chiral und optisch aktiv.

A6 Der IEP ist der pH-Wert, bei dem eine Aminosäure in wässriger Lösung in Form von Zwitter-Ionen vorliegt. Der IEP ist abhängig von den Resten und damit eine charakteristische Kenngröße für jede Aminosäure.

A7 Bei der Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgel-Platten tragen Adsorptions- und Verteilungs-Vorgänge zur Auftrennung der Stoffe bei. Im sauren Milieu liegen die Aminosäuren in der kationischen Form vor und können auf der anionischen Silicat-Matrix festgehalten werden. In Abhängigkeit von ihrer Löslichkeit werden sie dann unterschiedlich schnell vom Laufmittel mitgenommen. Dadurch wird und das Gemisch aufgetrennt.

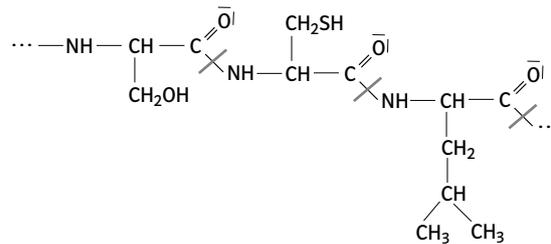
Liegen nicht alle im Gemisch enthaltenen Aminosäuren in der kationischen Form vor (also zum Teil auch anionisch oder ungeladen), so kommt es aufgrund unterschiedlicher Ladung (und Löslichkeit) zwangsläufig zu unterschiedlichen Ergebnissen der chromatografischen Trennung, d.h. die Trennung erfolgt unvollständig oder gar nicht.

A8 Asparaginsäure liegt in stark alkalischer Lösung vollständig deprotoniert vor (Aspartat-Dianion). Gibt man nach und nach Salzsäure hinzu, so laufen die folgenden Protolyseschritte ab:

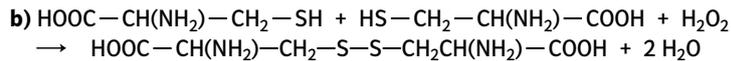


A9

a) Ausschnitt aus einem Keratin-Molekül:



Es handelt sich um eine Peptidbindung.



Redox-Reaktion: Erhöhung der Oxidationszahl der Schwefel-Atome (Oxidation) und Verringerung der Oxidationszahl der Sauerstoff-Atome aus dem Wasserstoffperoxid-Molekül (Reduktion).

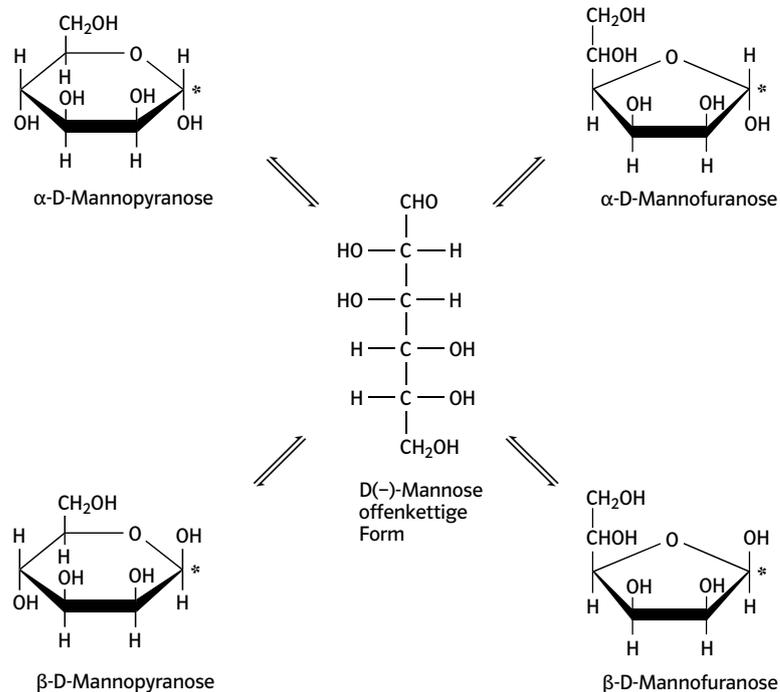
A10 In der Doppelhelix des DNA-Moleküls sind nur bestimmte Basenpaarungen möglich: Adenin/Thymin sowie Guanin/Cytosin. Folglich ist der Thymin-Anteil gleich dem Adeninanteil; der Rest muss zu gleichen Teilen Guanin und Cytosin sein. Daraus ergibt sich:

$$X(\text{Thymin}) = X(\text{Adenin}) = 21\% \Rightarrow X(\text{Thymin}) + X(\text{Adenin}) = 42\%$$

$$\Rightarrow X(\text{Guanin}) + X(\text{Cytosin}) = 100\% - 42\% = 58\%$$

$$\Rightarrow X(\text{Guanin}) = X(\text{Cytosin}) = 58\% : 2 = 29\%$$

A11



Das anomere C-Atom ist mit einem Sternchen gekennzeichnet.

Hinweis: Als Lösung der Aufgabe genügt eine der vier Ringformen

A12

In einer wässrigen Lösung wandelt sich die α -D-Glucose über die Kettenform in die β -D-Glucose um. Es stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht aus der α -D-Glucose und β -D-Glucose ein. Da sich α -D-Glucose und β -D-Glucose in ihrer spezifischen Drehung unterscheiden, ändert sich der Drehwinkel, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Der Vorgang der Umwandlung von α -D-Glucose über die Kettenform in die β -D-Glucose ist ein Beispiel für eine Mutarotation. Unter Mutarotation versteht man die spontane Änderung des Drehwinkels einer Lösung eines optisch aktiven Stoffes vom Zeitpunkt des Ansetzens der Lösung bis zum Erreichen eines konstanten Drehwertes. Es liegt dann das Gleichgewicht zwischen den optisch aktiven Stoffen in der Lösung vor.
Hinweis: Das Gleichgewichtsgemisch besteht aus etwa einem Drittel aus α -D-Glucose und zwei Dritteln β -D-Glucose und sehr geringen Anteilen der offenkettigen Form (ca. 0,1%).

A13

a) Saccharose ist ein nicht reduzierendes Disaccharid. Begründung:

Der Glucose- und Fructosering des Saccharose-Moleküls sind α , β -1,2-glycosidisch aneinander gebunden. Damit sind beide halbacetalischen OH-Gruppen durch eine Bindung blockiert. Die Ringe können nicht in die offenkettige Form mit einer Aldehyd- bzw. Ketogruppe übergehen, die eine Voraussetzung für die positive Fehling-Probe darstellen (Fructose erst nach einer Keto-Endiol-Tautomerie in alkalischer Lösung).

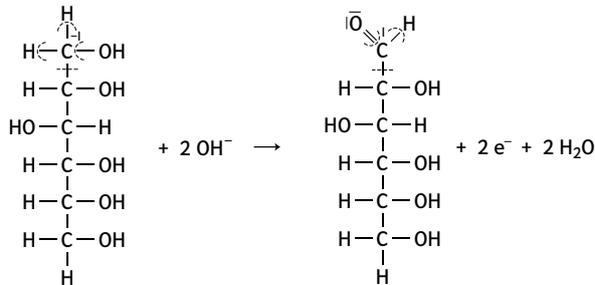
b) Inversion: Saccharose ist rechtsdrehend ($\alpha_{sp} = +66^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$). Bei Zusatz von verdünnter Salzsäure beginnt die hydrolytische Spaltung der Moleküle in Glucose- und Fructose-Moleküle. Die D-Glucose hat einen spezifischen Drehwert von $\alpha_{sp} = +54,7^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$, die D-Fructose von $\alpha_{sp} = -92,4^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$. Da sich D-Glucose und D-Fructose im Verhältnis 1:1 bilden, überwiegt nach vollständiger Spaltung die Linksdrehung durch die D-Fructose. Beim Fortschreiten der Reaktion nimmt folglich der positive Drehwinkel (Saccharose) ab und geht schließlich in einen negativen Drehwinkel (Glucose-Fructose-Gemisch) über.

Reduzierende Wirkung: Die bei der Hydrolyse gebildete D-Glucose liegt in wässriger Lösung in einem Gleichgewicht zwischen α -Form, offenkettiger Form und β -Form vor. Die offenkettige Form mit ihrer Aldehydgruppe wirkt reduzierend, z. B. gegenüber dem Fehling-Reagenz.

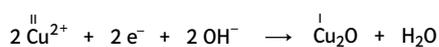
Die außerdem gebildete Fructose ist zwar eine Ketose, reagiert aber in alkalischer Lösung teilweise zum Endiolat-Anion (Keto-Endiol-Tautomerie, siehe Kap. 4.17). Daher wirkt auch Fructose gegenüber dem (alkalischen) Fehling-Reagenz reduzierend.

A14

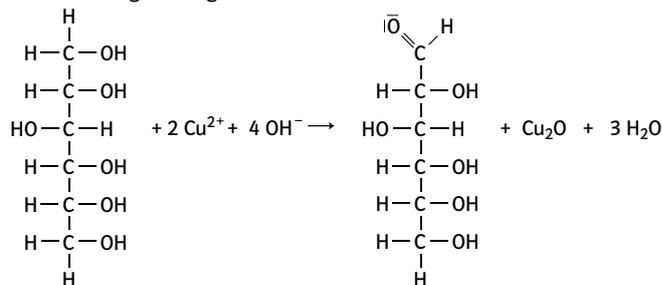
Oxidation:



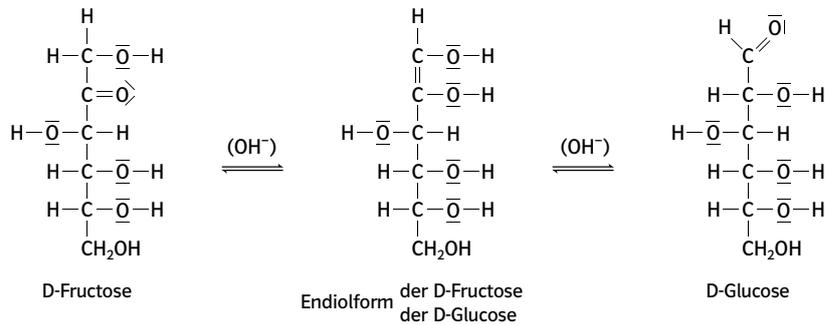
Reduktion:



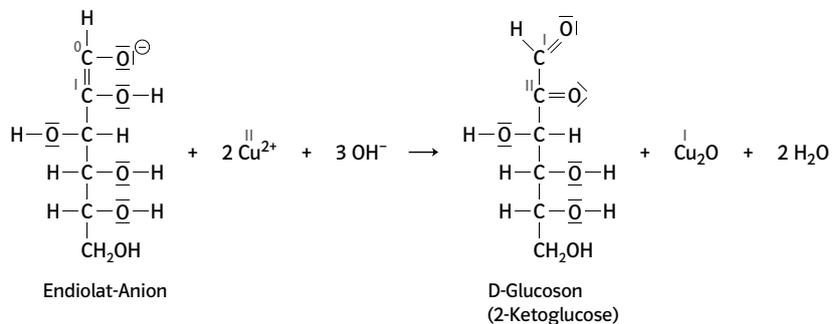
Gesamtredoxgleichung:



A15 Aus Fructose-Molekülen können in alkalischer Lösung durch die Keto-Endiol-Tautomerie Glucose-Moleküle gebildet werden. Dies geschieht über die Endiolform. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Glucose- und Fructose-Molekülen ein:



Das Endiolat-Anion wird durch die in der Fehling-Lösung vorliegenden Kupfer(II)-Ionen in alkalischer Lösung zum D-Glucoson oxidiert. Die Kupfer(II)-Ionen werden zum Kupfer(I)-oxid reduziert:



A16 Bei Verbindungen mit Hydroxygruppen gilt allgemein, dass mit der Anzahl dieser Gruppen die Löslichkeit steigt, da sich über die Hydroxygruppen Wasserstoffbrücken mit den Wasser-Molekülen ausbilden können. Bei Polysacchariden sind die zwischenmolekularen Kräfte (ZMK) zwischen den Polysaccharid-Molekülen aufgrund der Molekülgröße jedoch so groß, dass diese i. Allg. nicht durch die ZMK zwischen Wasser-Molekülen und Polysaccharid-Molekülen ersetzt werden können.

© Ernst Klett Verlag GmbH, Stuttgart 2022. Alle Rechte vorbehalten. www.klett.de
Von dieser Druckvorlage ist die Vervielfältigung für den eigenen Unterrichtsgebrauch gestattet. Die Kopiergebühren sind abgegolten.

Autorinnen und Autoren: Prof. Ulrich Bee, Oliver Blauth, Paul Gietz, Prof. Heike Maier, Prof. Karsten Wiese
Bei der Erstellung dieses Unterrichtswerkes wurde auch auf andere Titel des Ernst Klett Verlags zurückgegriffen.
Deren Autorinnen und Autoren sind: Prof. Ulrich Bee, Oliver Blauth, Edgar Brückl, Prof. Werner Eisner, Paul Gietz, Heike Große, Dr. Erhard Irmer, Axel Justus, Prof. Dr. Klaus Laitenberger, Prof. Heike Maier, Dr. Martina Mihlan, Peter Nelle, Hildegard Nickolay, Dr. Carsten Penz, Horst Schaschke, Prof. Dr. Werner Schierle (†), Bärbel Schmidt, Andrea Schuck, Michael Sternberg, Dr. Jutta Töhl-Borsdorf, Prof. Karsten Wiese, Peter Zehentmeier, Dr. Thorsten Zippel.

Illustrationen: Ernst Klett Verlag GmbH, Stuttgart: 1.3, 2.1, 3.1, 3.2, 4.1; Lumina Datamatics GmbH, c/o Arnecke Sibeth Dabelstein, Rechtsanwälte Steuerberater Partnergesellschaft mbH, München: 1.2, 5.1, 5.2; Marzell, Alfred, Schwäbisch Gmünd: 1.1