

3 Naturstoffe

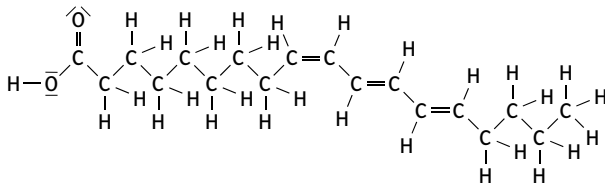
3.25 Durchblick Zusammenfassung und Übung

Zu den Aufgaben

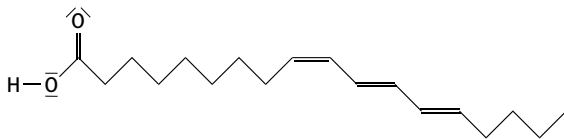
A1

- 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.

A2

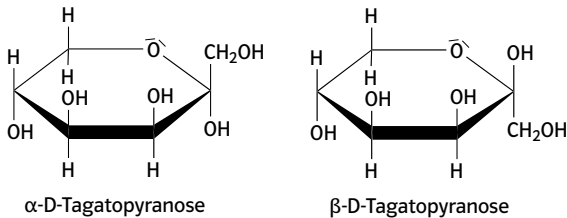


Strukturformel von Octadeca-(Z,E,E)-9,11,13-triensäure

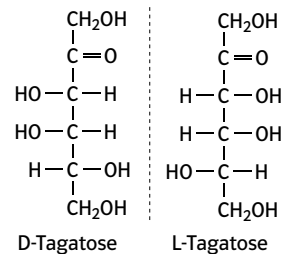


Zur besseren Übersichtlichkeit:
Skeletformel von Octadeca-(Z,E,E)-9,11,13-triensäure

A3 Im Folgenden sind die Pyranosen dargestellt (auch die Furanosen wären eine richtige Lösung):

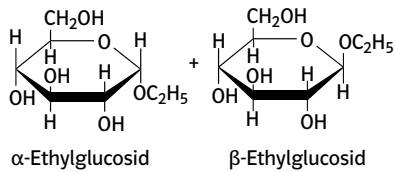


Die Moleküle der D-Tagatose und L-Tagatose sind Enantiomere, hier in der Fischer-Projektion:

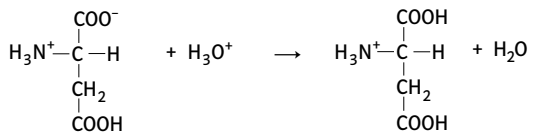
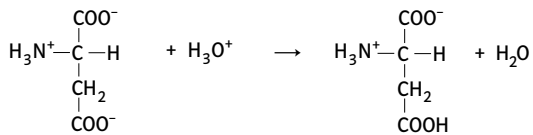
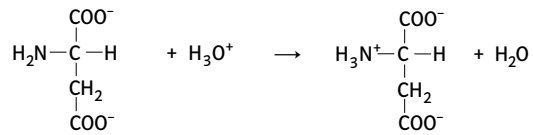


Allgemein bezeichnet man ein Gemisch aus Enantiomeren im Verhältnis 1:1 als Racemat. Mischt man also D-Tagatose und L-Tagatose im Stoffmengenverhältnis 1:1, erhält man ein Racemat. Eine wässrige Lösung des Racemats ist nicht optisch aktiv, d.h., sie dreht die Schwingungsebene linear polarisierten Lichts nicht.

A4 Im Folgenden sind die Produkte der D-Glucose dargestellt, da diese Form in der Natur vorkommt:



A5 Asparaginsäure liegt in stark alkalischer Lösung vollständig deprotoniert vor (Aspartat-Dianion). Gibt man nach und nach Salzsäure hinzu, so laufen die folgenden Protolyseschritte ab:

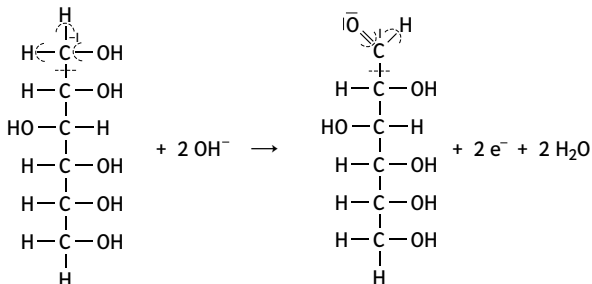


Bei pH = 2,8 ist der IEP erreicht. Es liegen fast ausschließlich Zwitterionen vor.

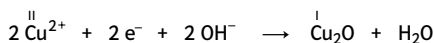
Hinweis: Die pK_s -Werte sind: $pK_s(-\text{NH}_2) = 9,60$
 $pK_s(\gamma-\text{COOH}) = 3,65$
 $pK_s(\alpha-\text{COOH}) = 1,88$

A6

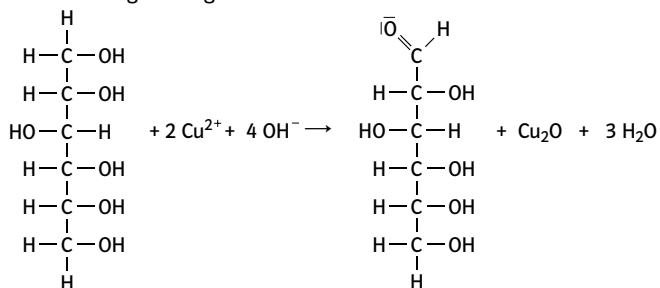
Oxidation:



Reduktion:



Gesamtredoxgleichung:



A7 Bei Verbindungen mit Hydroxylgruppen gilt allgemein, dass mit der Anzahl dieser Gruppen die Löslichkeit steigt, da sich über die Hydroxylgruppen Wasserstoffbrücken mit den Wassermolekülen ausbilden können. Bei Polysacchariden sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen aufgrund der Molekülgröße jedoch so hoch, dass diese i. Allg. nicht durch die Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und Polysaccharidmolekülen ersetzt werden können.

A8

a) Saccharose ist ein nicht reduzierendes Disaccharid. Begründung:

Der Glucose- und Fructosering des Saccharosemoleküls 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'sche Probe darstellen (Fructose erst nach einer Keto-Endiol-Tautomerie in alkalischer Lösung).

b) Inversion: Saccharose ist rechtsdrehend ($\alpha_{\text{sp}} = +66^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$). Bei Zusatz von verdünnter Salzsäure beginnt die hydrolytische Spaltung der Moleküle in Glucose- und Fructosemoleküle. Die D-Glucose hat einen spezifischen Drehwert von $\alpha_{\text{sp}} = +54,7^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$, die D-Fructose von $\alpha_{\text{sp}} = -92,4^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$. 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 zu Glucose (Keto-Endiol-Tautomerie). Daher wirkt auch Fructose gegenüber dem (alkalischen) Fehling-Reagenz reduzierend.