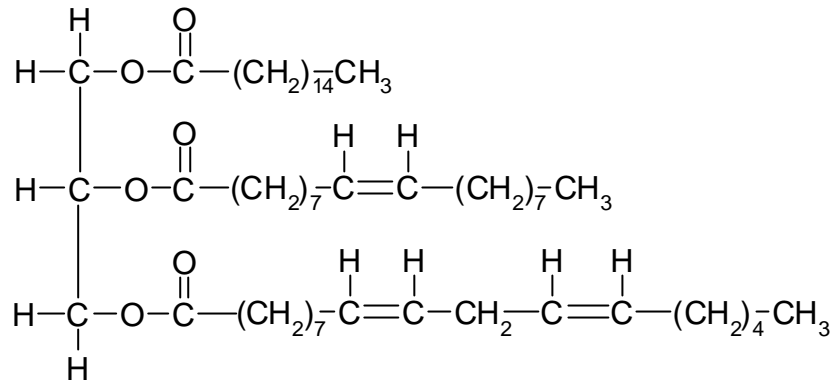


1. Aufgabe:

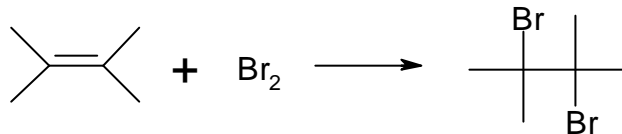
- 1.1 Geben Sie die Strukturformel des Fettmoleküls an und berechnen Sie dessen Molmasse.



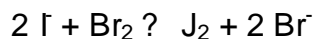
$$M_{(\text{Fett})} = 856 \text{ g/mol}$$

- 1.2 Erläutern Sie die bei Versuch 1 ablaufenden Reaktionen und formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsschemata.

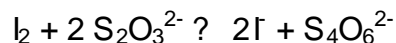
Zunächst wird das Speiseöl in Hexan gelöst. Da es sich bei Fetten um unpolare Verbindungen handelt, muss ein unpolares Lösungsmittel wie Hexan verwendet werden. Die anschließend hinzu gegebene ethanolische Bromlösung reagiert mit den Doppelbindungen des Fettes. Dabei kommt es zu einer elektrophilen Addition des Broms an die ungesättigten Bindungen des Fettmoleküls.



Danach wurde eine Kaliumiodid-Lösung zugesetzt, um das überschüssige Brom zu reduzieren. Dabei entsteht Iod (I_2) sowie Bromid-Ionen:



Die bei der Reduktion entstandene Stoffmenge an Iod kann mit Thiosulfat-Lösung zu Iodid-Ionen reduziert werden. Mit Hilfe einer Titration kann somit indirekt der Anteil des nichtverbrauchten Broms quantitativ bestimmt werden. Als Indikator dient bei der Titration die zugesetzte Stärke-Lösung. Sie bildet zusammen mit dem Iod einen Iod-Stärke-Komplex, welcher eine tiefblaue Färbung aufweist. Wenn das Iod vollständig zu Iodid umgesetzt wurde, wird die Lösung entfärbt, da kein weiteres Iod in der Lösung zur Bildung des Komplexes zur Verfügung steht.



- 1.3 Berechnen Sie die Iodzahl des Fettes.

$$M_{(\text{Fett})} = 856 \text{ g/mol}$$

Im Folgenden sollen 100g des Fettes für die Analyse eingesetzt werden:

$$n_{(\text{Fett})} = \frac{m}{M} = \frac{100\text{g}}{856\text{g/mol}} = 0,117\text{mol}$$

Da jedes Fettmolekül 3 Doppelbindungen besitzt gilt: $n(\text{I}_2) = 3 \cdot n_{(\text{Fett})}$

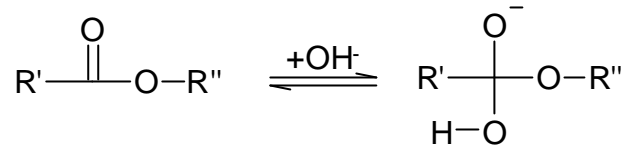
$$n(\text{I}_2) = 0,351\text{mol}$$

$$m(\text{I}_2) = n \cdot M = 0,351\text{mol} \cdot 253,8 = 89,1\text{g}$$

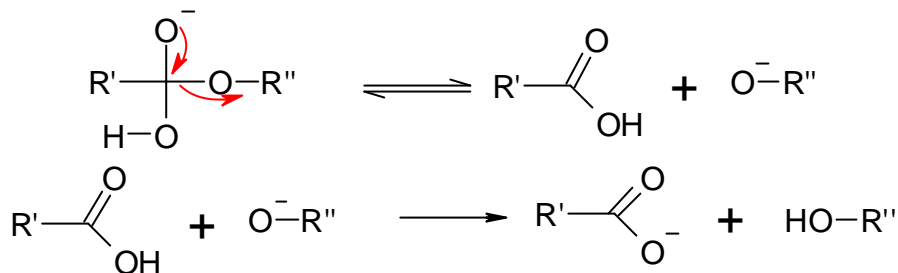
Iodzahl: 89,1g Iod pro 100g Fett

2.1 Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der bei Versuch 2 ablaufenden Fetthydrolyse.

Im zweiten Versuch wird eine Verseifung des Fettes durchgeführt. Dabei wird im ersten Reaktionsschritt ein Hydroxid-Ion an das Carbonyl-Kohlenstoffatom angelagert:



Im nächsten Schritt erfolgt eine Eliminierung des Alkoholat-Ions. Dabei entstehen eine Carbonsäure sowie das entsprechende Alkoholat-Anion.



Da der pKs-Wert einer Carbonsäure sehr viel kleiner ist (und Sie daher sehr viel saurer ist als der Alkohol) erfolgt sofort eine irreversible, intermolekulare Protonierung des Alkoholats.

Im Falle der Verseifung eines Fettes findet der zuvor beschriebene Mechanismus an allen drei Esterfunktionen statt, so dass man als Produkt das 1,2,3-Propantriol sowie 3 Kaliumsalze von Fettsäuren erhält.

2.2 Berechnen Sie die Verseifungszahl des Fettes.

$$m(\text{Fett}) = 2\text{g}$$

$$V(\text{KOH}) = 30\text{ml}$$

$$c(\text{KOH}) = 0,5\text{mol/l}$$

$$c(\text{HCl}) = 0,1\text{mol/l}$$

$$n(\text{Fett}) = \frac{m}{M} = \frac{2\text{g}}{856\text{g/mol}} = 0,002334\text{mol}$$

Da keine Angaben über den Gehalt an freien Fettsäuren gemacht werden, kann die zur Neutralisation benötigte Menge an KOH in der Berechnung nicht berücksichtigt werden.

Für die Esterhydrolyse gilt:

$$n(\text{KOH})_{\text{Verbrauch}} = 3 \cdot n(\text{Fett})$$

$$n(\text{KOH})_{\text{Verbrauch}} = 0,00735\text{mol}$$

$$m(\text{KOH}) = 0,412\text{g / pro } 2\text{g Fett}$$

$$\Rightarrow 0,206\text{g / pro } 1\text{g Fett}$$

$$\Rightarrow 206\text{mg pro g Fett}$$

2.3 Berechnen Sie für Versuch 2 den zu erwartenden Verbrauch an Salzsäure.

$$n(\text{KOH})_{\text{vorher}} = 0,015 \text{ mol}$$

$$n(\text{KOH})_{\text{Rest}} = 0,015 \text{ mol} - 0,00735 \text{ mol} = 0,00735 \text{ mol}$$

$$n(\text{KOH}) = n(\text{HCl})$$

$$n(\text{HCl}) = 0,00735 \text{ mol}$$

$$V(\text{HCl}) = 0,00735 \text{ mol} : 0,1 \text{ mol/l} = 0,0735 \text{ l} = 73,5 \text{ ml}$$

3.1 Berechnen Sie die Säurezahl des einige Tage alten Fettes.

$$m(\text{Fett}) = 5,4 \text{ g}$$

$$V(\text{KOH}) = 0,36 \text{ ml}$$

$$c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$n(\text{Fett}) = 0,00661 \text{ mol}$$

$$n(\text{KOH}) = c \cdot V = 0,00036 \text{ mol}$$

$$m(\text{KOH}) = n \cdot M = 0,00202 \text{ g} / \text{pro } 5,4 \text{ g Fett}$$

$$\Rightarrow 0,000374 \text{ g} / 1 \text{ g Fett}$$

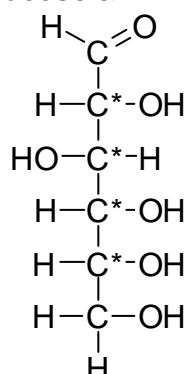
$$\text{Säurezahl} = 0,374 \text{ mg pro g Fett}$$

3.2 Erläutern Sie, inwieweit die Verseifungszahl ein Maß für die Kettenlänge der im Fett veresterten Fettsäuren darstellt.

Die Verseifungszahl gibt an, wie viel Milligramm an Kaliumhydroxid benötigt wird um ein Gramm eines Fettes zu spalten. Damit ist die Verseifungszahl abhängig von der in einem Gramm Fett enthaltenen Stoffmenge an Fettmolekülen ($n(\text{KOH}) = 3 \cdot n(\text{Fett})$). Fette mit großen Fettsäuren besitzen eine große Molekülmasse. Daraus folgt, dass 1g eines Fettes mit einer hohen Molekülmasse eine geringere Stoffmenge an Fettmolekülen enthält als 1g eines Fettes mit geringer Molekülmasse.

2. Aufgabe:

1.1 Kennzeichnen Sie in einer Fischer-Projektion der Aldehydform der Glucose die asymmetrischen C-Atome, erläutern Sie das Prinzip der Fischer-Projektion und erklären Sie die Bezeichnung D-(+)-Glucose. Geben Sie die Fischer-Projektion des Enantiomeren und eines Diastereomeren der D-(+)-Glucose an.



asymmetrische Kohlenstoffatome sind mit (*) gekennzeichnet

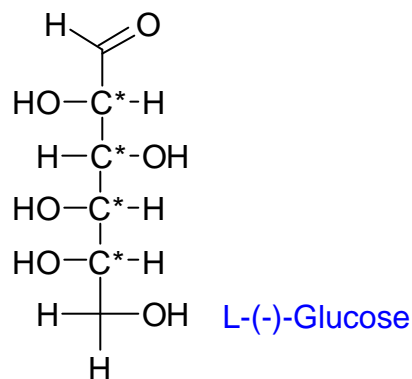
In der Fischer-Projektion werden alle Kohlenstoffatome in einer Kette untereinander angeordnet. Das höher oxidierte Kohlenstoffatom steht dabei oben. Die Fischer-Projektion gibt jedoch auch die räumliche Struktur der Kohlenhydrate wieder. Dabei stellt man sich vor, dass die waagerechten Substituenten nach vorne stehen (vor die Papierebene) und die senkrechten Substituenten nach hinten (hinter die Papierebene).

Asymmetrische Kohlenstoffatome (Kohlenstoffatome mit vier verschiedenen Substituenten) werden mit einem Stern gekennzeichnet.

In der Benennung der Kohlenhydrate ist das letzte (unterste) asymmetrische Kohlenstoffatom von besonderer Bedeutung. Steht die Hydroxyl-Gruppe des untersten asymmetrischen Kohlenstoffatom nach rechts, so wird dies in der Bezeichnung des Kohlenhydrats mit dem Präfix D gekennzeichnet. Bei links stehender Hydroxyl-Gruppe entsprechend mit L.

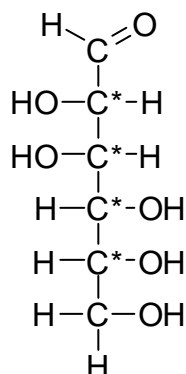
Das (+) vor der Bezeichnung eines Kohlenhydrats gibt den „Drehsinn“ der optisch aktiven Verbindung an. So dreht ein Kohlenhydrat mit der Bezeichnung (+) die Ebene des linear polarisiertes Lichts nach rechts und ein Kohlenhydrat mit (-) dementsprechend nach links.

Enantiomere der D-(+)-Glucose stellen das molekulare Spiegelbild des Moleküls dar:

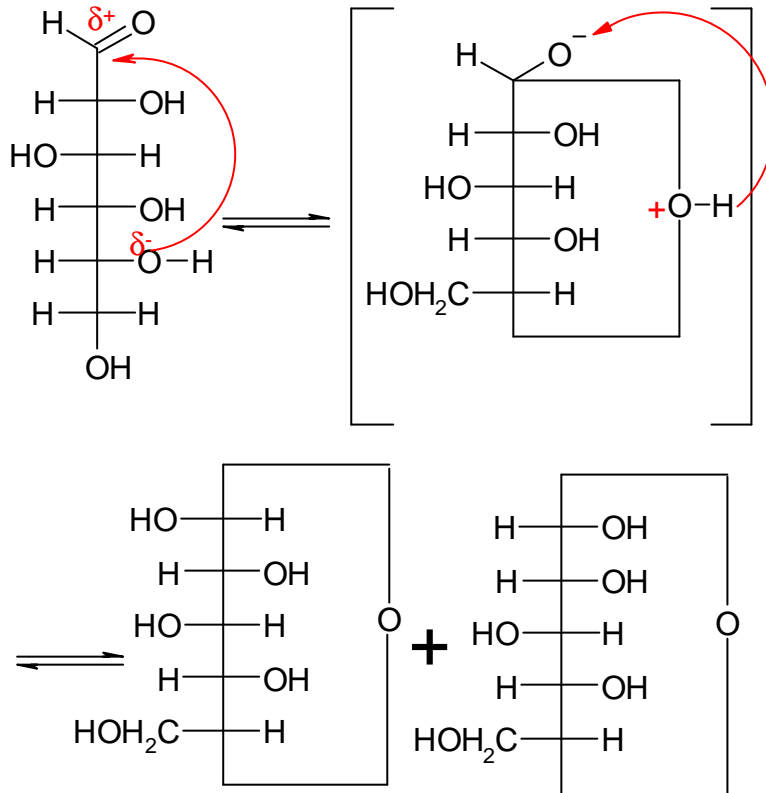


Bei den Enantiomeren sind nur die Stellung der Substituenten an den chiralen Kohlenstoffatomen von Bedeutung.

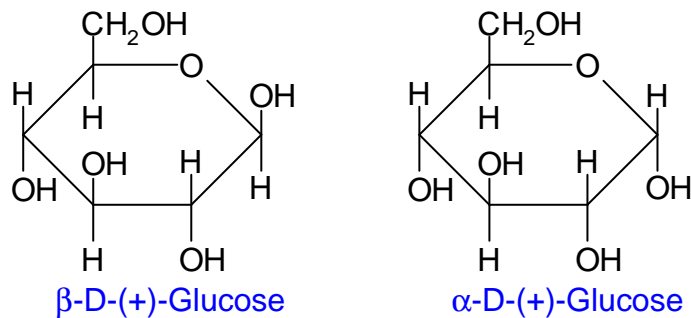
Diastereomer:



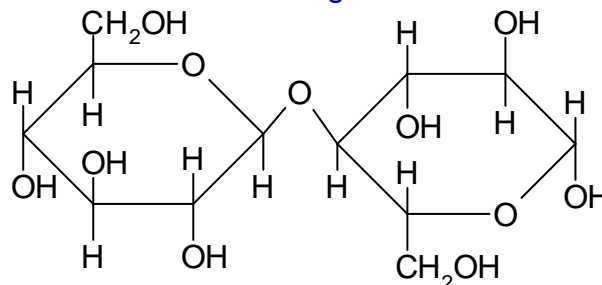
1.2 Formulieren Sie den Mechanismus der intramolekularen Halbacetalbildung und geben Sie die Haworth-Projektion von α - und β -D-(+)-Glucose an.



Haworth-Projektion:



2.1 Geben Sie die Strukturformel der α -Cellobiose in der Haworth-Projektion an. Begründen Sie die reduzierende Wirkung der Cellobiose.

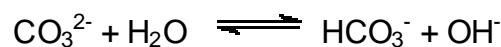


Die reduzierenden Eigenschaften der Cellobiose ist damit zu erklären, dass die Verbindung der beiden Ringsysteme zwischen einer halbacetalischen und einer alkoholischen Hydroxyl-Gruppe ausgebildet wurde. Somit besitzt eines der beiden Ringsysteme noch eine halbacetalische Bindung, welche durch das Rückgängigmachen der nucleophilen Addition in die offenkettige Aldehyd-Form überführt werden kann. Das Aldehyd kann durch ein geeignetes Oxidationsmittel oxidiert werden und reduziert dabei das entsprechende Oxidationsmittel.

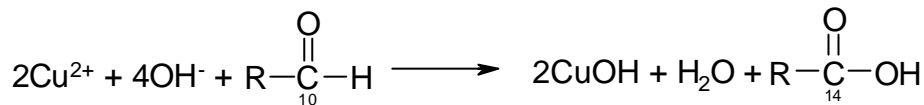
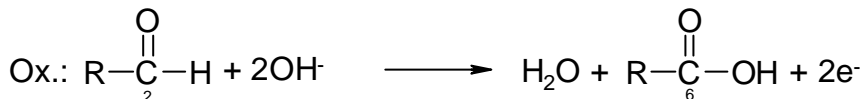
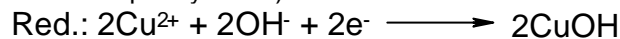
2.2 Erläutern Sie die Cole-Probe (Durchführung/ Beobachtung) zum Nachweis der reduzierenden Wirkung der Cellobiose.

Formulieren Sie unter Angabe der Teilschemata das Redox-Schema der Nachweisreaktion.

Zu einer Lösung aus Cellobiose und Wasser werden einige Tropfen Kupfersulfat-Lösung (CuSO_4), Glycerin und Natriumcarbonat (Na_2CO_3) gegeben. Dabei läuft die folgende Reaktion ab:



Danach wird das Gemisch erhitzt. Nach einigen Sekunden ist ein neon-gelber Niederschlag (kolloidales Kupferhydroxid) zu erkennen:



2.3 Erläutern Sie das Prinzip der Polarimetrie. Berechnen Sie die spezifische Drehung der Cellobiose.

Mit einem Polarimeter lässt sich die spezifische Drehung optisch aktiver Substanzen bestimmen. Ein Polarimeter besteht aus einem Polirisator und einem Analysator und einer Natriumdampfampe. Der Polarisator wirkt wie ein Gitter und „filtriert“ das Licht so, dass nur noch Licht, welches in einer bestimmten Ebene schwingt durchgelassen wird. Dieses polarisierte Licht trifft nun auf einen, welcher die gleiche „Gitterausrichtung“ wie der Polarisator besitzt. Befindet sich keine optisch aktive Substanz zwischen Analysator und Polarisator, so besitzt das Licht seine maximale Intensität. Bei einer Lösung einer optisch aktiven Substanz zwischen Polarisator und Analysator wird die Ebene des polarisierten Lichts gedreht und man muss die Ausrichtung des Analysator verändern, um eine maximale Lichtintensität zu erreichen.

Die Drehung der Ebene des polarisierten Lichts ist spezifisch für die jeweilige optisch aktive Substanz. Sie wird durch den folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$\alpha = [\alpha] \cdot c' \cdot l$$

$$M(\text{Cellobiose}) = 342 \text{ g / mol}$$

$$c(\text{Cellobiose}) = 0,0001 \text{ mol / ml}$$

$$c'(\text{Cellobiose}) = 0,0342 \text{ g / cm}^3$$

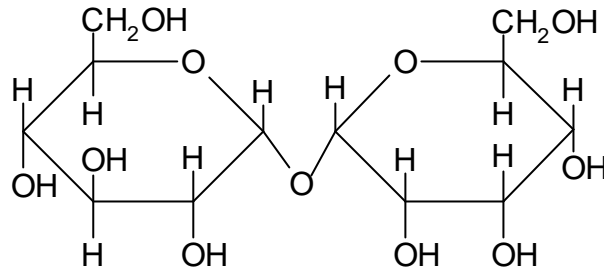
$$l = 2 \text{ dm}$$

$$a = +2,4^\circ$$

$$[\alpha] = \frac{a}{c' \cdot l}$$

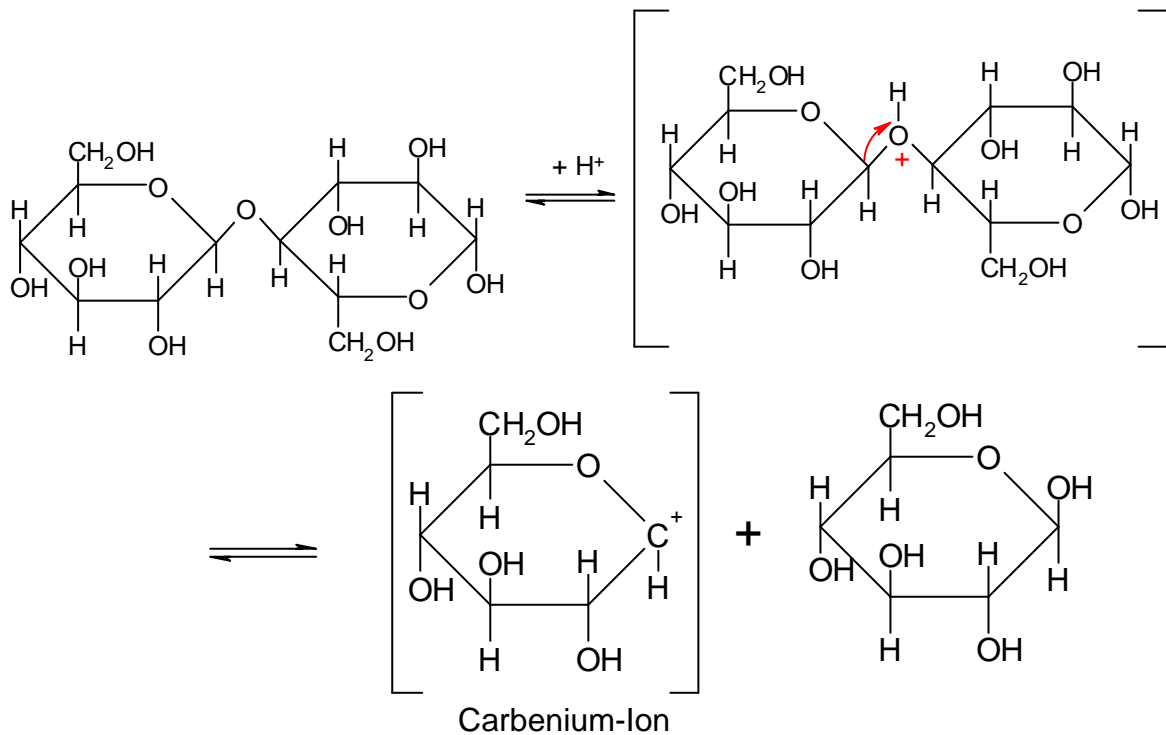
$$[\alpha] = 35,088 \frac{\text{grad} \cdot \text{cm}^3}{\text{g} \cdot \text{dm}}$$

2.4 Zeichnen und begründen Sie die Strukturformel eines nicht reduzierenden Disachcharids aus zwei Glucose-Einheiten in der Haworth-Projektion.

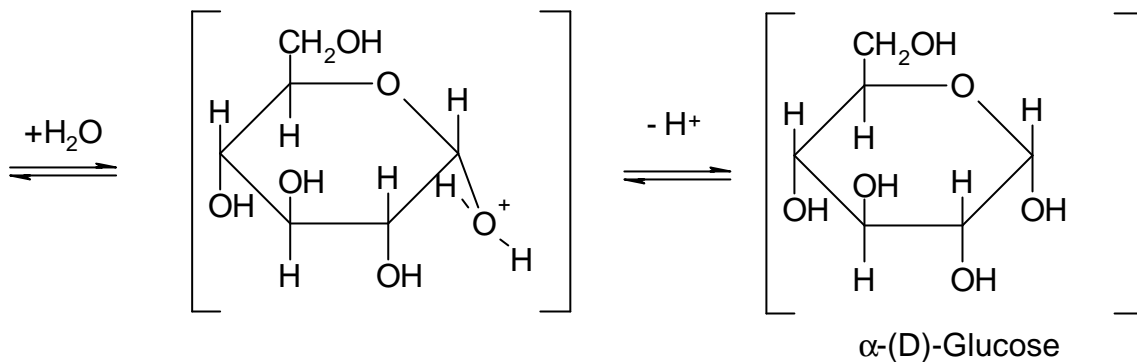


Das hier dargestellte Disaccharid ist ein nicht reduzierender Zucker, da nun beide halbacetalische Hydroxyl-Gruppen an der Verbindung der beiden Ringsysteme beteiligt sind. Es gibt somit keine halbacetalische Bindung mehr, an der die nucleophile Addition zur Halbacetalbildung wieder rückgängig gemacht werden kann. Das Kohlenhydrat kann nicht mehr in der offenkettigen Aldehyd-Form vorliegen.

3.1 Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der sauren Hydrolyse von Cellobiose.



Die Bildung des anderen Carbenium-Ions ist ungünstig, daher wird in erster Linie das oben stehende Carbenium-Ion gebildet (Mesomerie-Stabilisierung).



Es wird jedoch auch β -(D)-Glucose gebildet.

3.2 Erläutern Sie die Bildung von D-Mannose bei der alkalischen Behandlung von D-Glucose.

Die Entstehung der D-Mannose ist mit dem Mechanismus der alkalischen Isomerisierung zu erklären.

