

Stundenprotokoll vom Montag, 18. Februar 2002

Es fehlen: Darius und Felix

Besprechung der Hausaufgabe: was passiert beim Fehlingstest mit Fructose?

Möglich wäre eine Oxidation am C₍₂₎ von einer Oxidationszahl +II nach +IV, was bedeuten würde, dass der Kohlenstoff in einem Kohlendioxidmolekül vorliegen müsste, welches dann als Gas aufsteigen würde, und dies eine Abspaltung der Ketogruppe aus der Fructose voraussetzt.

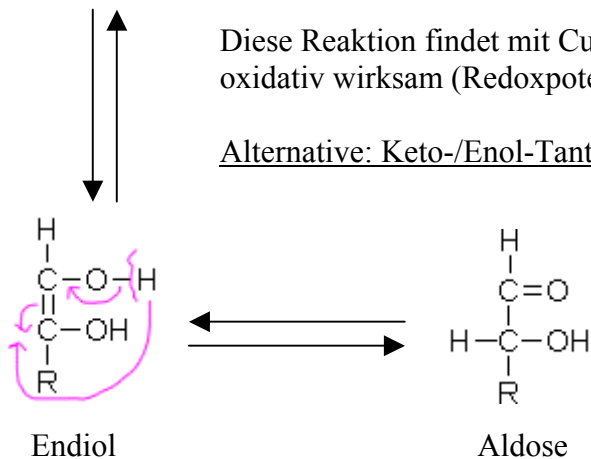
VB: schneller Farbumschlag, aber keine Gasbildung

Deswegen ist die oben genannte Annahme nicht gültig, es entsteht kein Kohlendioxid.



Diese Reaktion findet mit Cu (+II) nicht statt, d.h. es ist nicht genügend stark oxidativ wirksam (Redoxpotential zu gering).

Alternative: Keto-/Enol-Tautomerie



Fazit: Ketosen reagieren in alkalischer Lösung zu den isomeren Aldosen und umgekehrt (chemisches Gleichgewicht)

Fructose reagiert positiv mit der Fehlinglösung, weil sie zu Glucose wird. (Folgereaktion der Glucose im Fehlingstest siehe Protokoll Do140202)

Nun stellt sich die Frage, warum die Fructose viel schneller im Fehlingstest reagiert hat als die reine Glucose, da die Fructose sich zuerst umwandeln muss.

Diese Reaktion ist wichtig!
(Glucose/Fructose im Fehlingstest)

Annahme: Die Aldehydgruppe der Glucose ist verbaut.

Die Fructose muss in die erwartete Form der Glucose umgewandelt worden sein.

Zusatzbeobachtung:

Bei Triosen ist das anders.

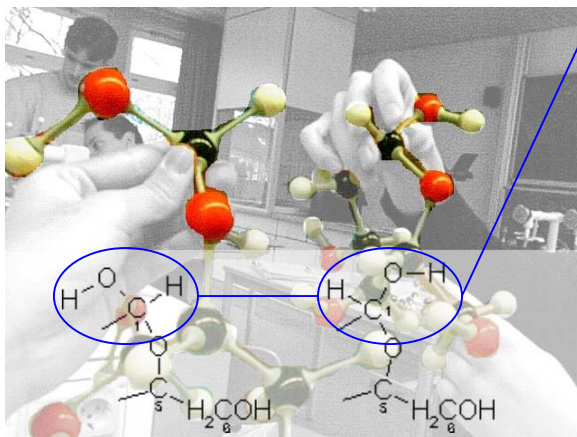
Wir basteln Fructose und Glucose in ihrer räumlichen Struktur.

Bei Fructose treten der Wasserstoff der Hydroxylgruppe am C₍₁₎ und der Ketosauerstoff in Wechselwirkung.

Zusammentreffen vom Sauerstoff am C₍₅₎ mit C₍₁₎ bei Glucose und Bildung eines Ringes.

Ergebnisse:

- ein Ring aus 5 Kohlenstoffatomen und 1 Sauerstoffatom entsteht
- statt Aldehyd entsteht eine Pseudo-OH Gruppe (am C₍₁₎)
- => geringere Reaktionsgeschwindigkeit mit Cu²⁺ als erwartet!
(Bei der Fructose entsteht keine Pseudo-OH Gruppe, kein Ring, wodurch eine schnellere Reaktion mit Cu²⁺ erfolgt.)
- Ein neues **asymmetrisches Kohlenstoffatom (C₍₁₎)** tritt auf. (Vier verschiedene Substituenten, vgl. Protokoll Do140202)



Zudem spielt es noch eine Rolle, welche der Doppelbindungen vom Aldehydsauerstoff man löst, denn dadurch erhält man verschiedene Produkte.

Der Wasserstoff kann entweder von links oder rechts an den Sauerstoff treten, je nach dem, welche der beiden Bindungen man von der Carbonylgruppe gelöst hat. Der Wasserstoff kann nur von den Seiten herantreten, weil die nichtbindende Elektronenpaare des Sauerstoffes im Weg sind.

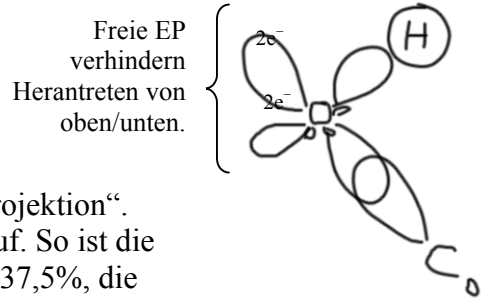
=> Spezialfall der Spiegelbildisomerie. = **Anomerie**
 Produkte: α - und β - Glucose.

Zettel 1: „Halbacetal-Bildung“

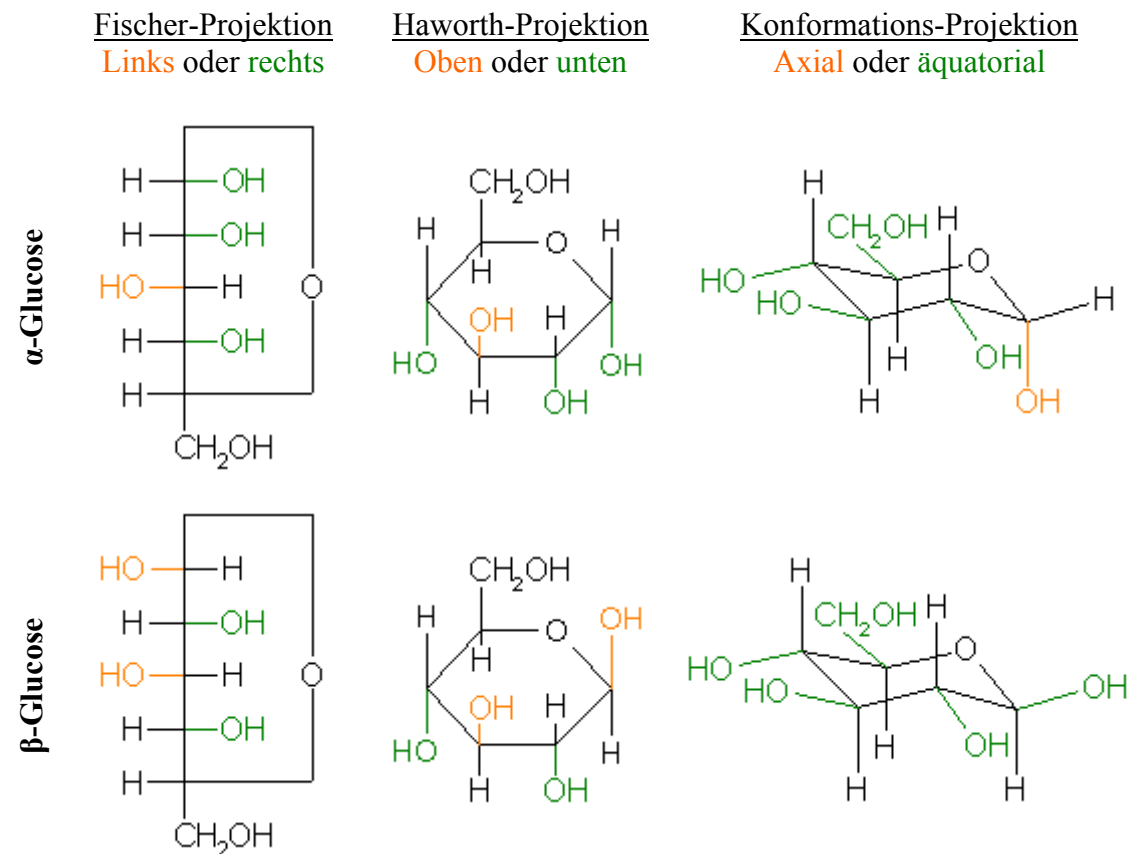
Auf den Zettel schreiben: „Darstellung in der Fischer-Projektion“.

Diese verschiedene Isomere treten verschieden häufig auf. So ist die Wahrscheinlichkeit, dass man die linke Struktur antrifft 37,5%, die mittleren beiden zu 0,5% und die rechte zu 62%. So liegen die verschiedenen Strukturen in wässriger Lösung bei Raumtemperatur vor. Sobald Glucose in Wasser gelöst wird, tritt ein chemisches Gleichgewicht ein, so dass 62% aller ursprünglichen Glucosemoleküle in die rechte Struktur übergehen, 37,5% in die linke und lediglich 0,5% unverändert mit der Aldehydgruppe vorliegen

Diese beiden offenkettigen Strukturen sind in der Lage mit Cu^{2+} im Fehlingstest zu reagieren, die anderen beiden mit dem Sauerstoffring nicht. Die Fructose wird sofort in Glucoseform mit der Aldehydgruppe gebracht und kann dann mit den Kupferionen reagieren. Dagegen wird Glucose in Wasser in die α - und β -Glucose umgewandelt und reagiert dann nur langsam mit den Kupferionen, da nur wenig offenkettige Strukturen vorhanden sind.



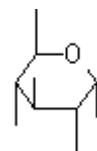
Zettel 2: „Anomere der Glucose, Halbacetale“



Haworth-Projektion:

Hier liegt ein Ring vor, der flach gedrückt und gekippt ist, die Winkel stimmen nicht.

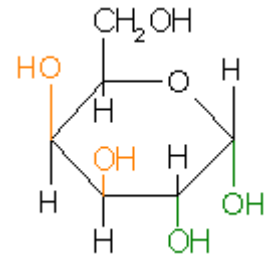
Eine andere Möglichkeit dieser Darstellungsform ist noch weiter vereinfacht, indem alle Wasserstoffe weggelassen werden und die Hydroxylgruppen durch einfache Striche angedeutet werden.



Die Galactose in der Haworth-Projektion würde sich an einer Stelle unterscheiden:

Statt, dass die Hydroxylgruppen in der Reihenfolge unten, oben, unten, unten befinden, sind sie bei der Galactose oben, oben, unten, unten.

Diese Anomere entscheiden viel. Es ist wichtig, wo die Hydroxylgruppe sitzt, denn das entscheidet z.B. über Verdaubarkeit und Allergien. Enzyme, die sich sehr spezialisiert haben, können z.B. nur die α -Glucose verwenden.



Energetisch ist β -Glucose günstiger, da sich zwei Hydroxylgruppen abstoßen und sich gegenseitig nicht behindern. In der Konformations-Projektion sind alle raumfüllende Substituenten (OH-Gruppen) äquatorial = optimal (β -Glucose).

Wichtige Stunde gewesen, zur Stereochemie.