

Kohlenhydrate

Übungen

1. Physikalische Eigenschaften

Zeichnen Sie die Strukturformeln der folgenden Verbindungen, ordnen Sie sie nach Siedepunkten bzw. Wasserlöslichkeit und begründen Sie:

- a) Ethan, Ethanol, Dimethylether, Ethanal
- b) Methanol, Glykol (Ethandiol), Glycerin (Propantriol), Sorbitol (Hexanhexol)
- c) Ethansäure, Methansäure-Methyl-Ester

2. Stereoisomerie, R/S-Nomenklatur und L/D-Reihen

Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere der folgenden Verbindungen, benennen Sie sie nach der R/S-Nomenklatur und ordnen Sie sie jeweils der D- oder L-Reihe zu:

- a) 2,3-Dichlorpentan
- b) 1,2,3-Trichlorbutan
- c) 2,3,4-Trihydroxybutanal

3. Polarimetrie

Erklären Sie mit Hilfe einer beschrifteten Skizze den Aufbau und die Funktionsweise eines einfachen Polarimeters.

4. Halbacetalbildung

Geben Sie den Reaktionsmechanismus der Halbacetalbildung von 5-Hydroxyhexanal (**A**) und Ethanol (**B**) in saurer Lösung an. Welches Produkt bildet sich, wenn man **A** und **B** im Verhältnis 1 : 2 reagieren lässt?

5. Keto-Enol-Tautomerie

Geben Sie die Strukturformel und den Namen der Enolform des Acetessigesters (3-Oxo-Butansäure-Ethyl-Ester) an.

6. Nukleophile Addition an C=O-Doppelbindungen

Geben Sie die Strukturformeln der Produkte an, die durch nukleophile Addition aus den folgenden Molekülen entstehen können. Berücksichtigen Sie insbesondere die Bildung von Ringen.

- a) Ethanol und Ethanal
- b) 2-Hydroxyethanal
- c) 2,3,4-Trihydroxybutanal

7. Ringbildung

Geben Sie die Strukturformeln aller fünf- und sechsgliedrigen Ringe an, die aus den folgenden Molekülen in verdünnter Lauge gebildet werden können:

- a) D-Ribose b) D-Galactose

8. Oxidation der Alkohole und Aldehyde

Formulieren Sie die Gleichungen für die folgenden Reaktionen mit Strukturformeln und Oxidationszahlen:

- Ethanol und heißes Kupfer-II-oxid
- Ethanal und heißes Kupfer-II-oxid
- Ethanal und Fehling-Lösung (Cu^{2+} und OH^- -Ionen)
- Propanal und Tollens-Lösung (Ag^+ und OH^- -Ionen)
- 2-Hydroxypropanal und Fehling-Lösung
- Formulieren Sie die Aufgaben b bis e mit D-Glucose anstelle des Alkanals.

9. Reduzierende Kohlenhydrate

Erläutern Sie den Unterschied zwischen einem reduzierendem und einem nicht-reduzierendem Zucker. Wie kann man diese Eigenschaft chemisch nachweisen (2 Methoden)?

10. Nukleophile Substitution mit Alkoholen

Formulieren Sie die Gleichungen für die folgenden Reaktionen mit Strukturformeln:

- Erwärmung einer salzsauren Lösung von Ethanol
- Erwärmung einer salzsauren Lösung von Dimethylether
- Erwärmung einer salzsauren Lösung von 1,2-Propandiol (3 Produkte)

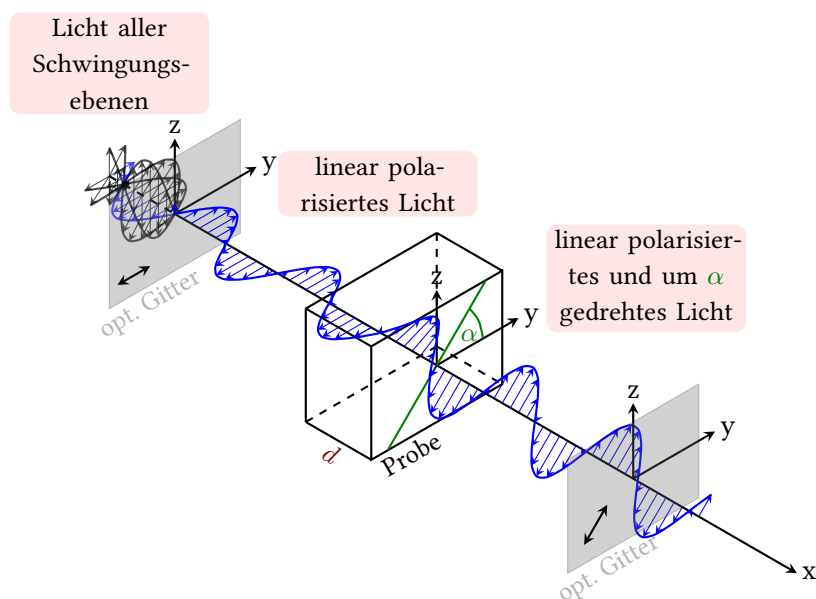
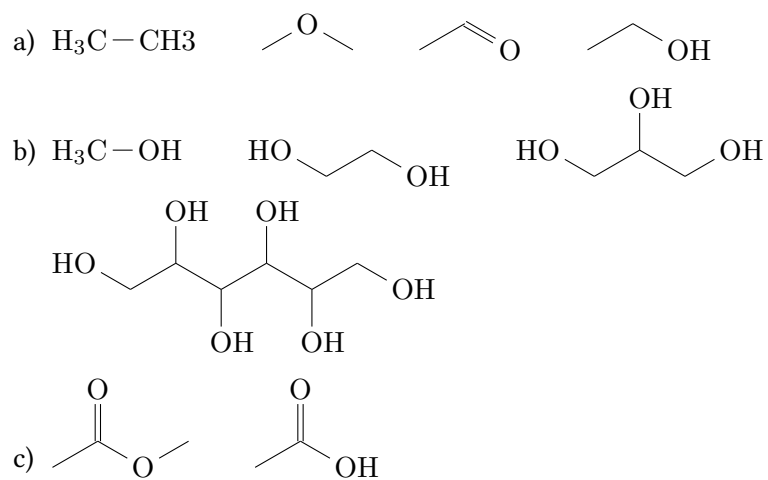


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Polarimeters.

Lösungen

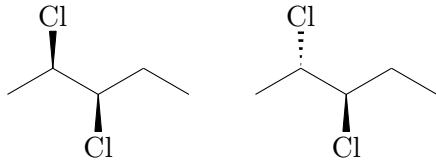
1. Physikalische Eigenschaften

Steigende Siedepunkte/Wasserlöslichkeit:



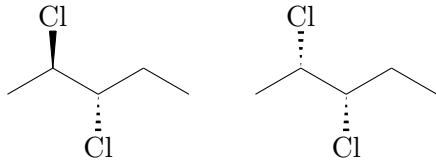
2. Stereoisomerie

a) D-Reihe:



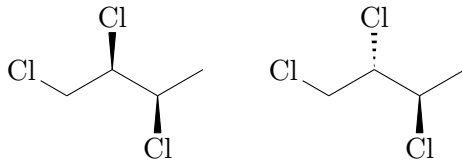
(2*R*,3*R*)-2,3-Dichloropentan, (2*S*,3*R*)-2,3-Dichloropentan

L-Reihe:



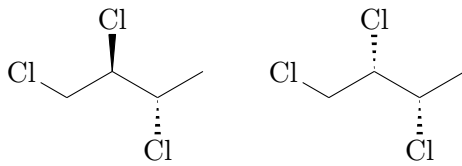
(2*R*,3*S*)-2,3-Dichloropentan, (2*S*,3*S*)-2,3-Dichloropentan

b) D-Reihe:



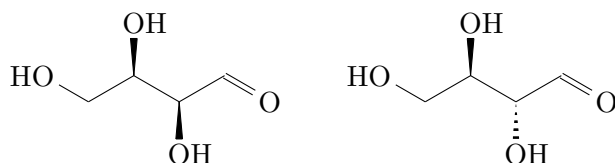
(2*R*,3*R*)-1,2,3-Trichlorobutan, (2*S*,3*R*)-1,2,3-Trichlorobutan

L-Reihe:



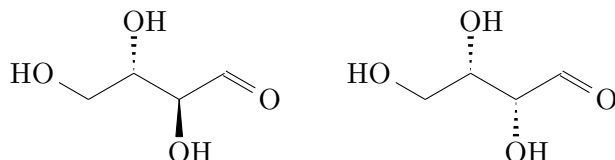
(2*R*,3*S*)-1,2,3-Trichlorobutan, (2*S*,3*S*)-1,2,3-Trichlorobutan

c) D-Reihe:



(2S,3R)-2,3,4-Trihydroxybutanal (D-Threose), (2R,3R)-2,3,4-Trihydroxybutanal (D-Erythrose)

L-Reihe:



(2S,3S)-2,3,4-Trihydroxybutanal (L-Erythrose), (2R,3S)-2,3,4-Trihydroxybutanal (L-Threose)

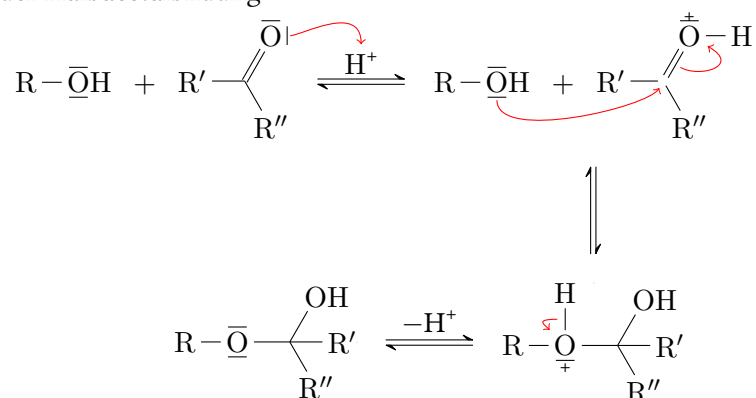
3. Polarimetrie

In Abbildung 1 sehen Sie die schematische Darstellung eines Polarimeters. Am ersten optischen Gitter wird Licht einer Lichtquelle linear polarisiert, d.h., nur Licht einer Schwingungsebene wird hindurchgelassen. Danach passiert das Licht eine Probenküvette. Abhängig von der Konzentration der Probenlösung in der Küvette (Standard 1 M) und der Länge d der Küvette wird die Schwingungsebene um einen Winkel α gedreht, wenn die Probe optisch aktiv ist.

Das zweite optische Gitter kann gedreht werden, um den Drehwinkel α festzustellen. Bei einer Einstellung von α wird die Lichtintensität dahinter maximal. Der Drehwinkel α , umgerechnet auf eine Standard-Konzentration und eine Standard-Küvettenlänge (1 cm), ist charakteristisch für die optisch aktive Substanz.

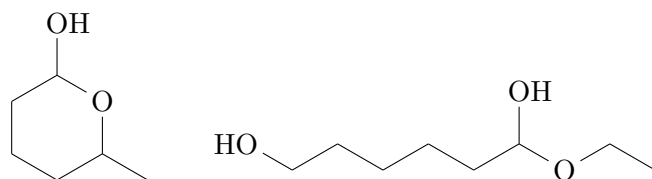
4. Halbacetalbildung

Mechanismus der Halbacetalbildung:

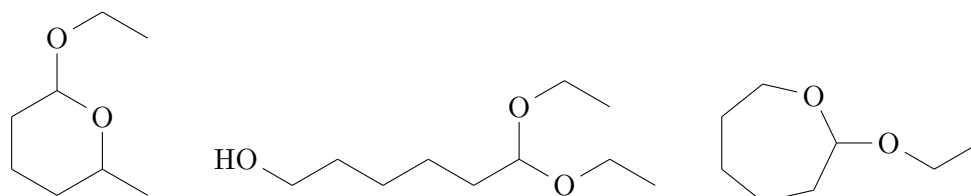
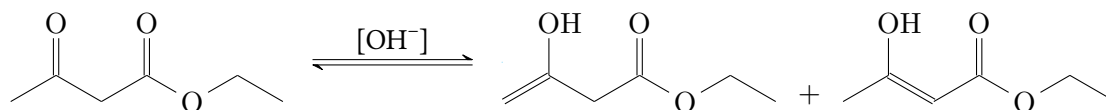


Es entstehen ein ringförmiges Halbacetal und ein offenkettiges Halbacetal. Beim Verhältnis 1 : 2 entsteht ein Acetal, das Halbacetal reagiert dafür unter Wasserabspaltung mit dem restlichen Alkohol.

Halbacetale:



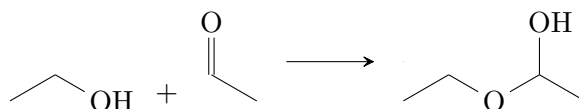
Acetale:

Die verschiedenen Produkte entstehen *nicht* im gleichen Verhältnis!**5. Keto-Enol-Tautomerie**

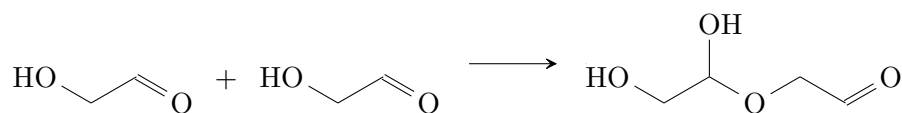
3-Hydroxy-Buta-3-ensäure-Ethyl-Ester, 3-Hydroxy-Buta-2-ensäure-Ethyl-Ester, das zweite Produkt entsteht bevorzugt (konjugierte Doppelbindungen!).

6. Nukleophile Addition

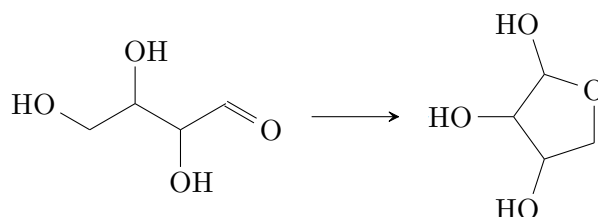
a) Ethanol und Ethanal



b) 2-Hydroxyethanal



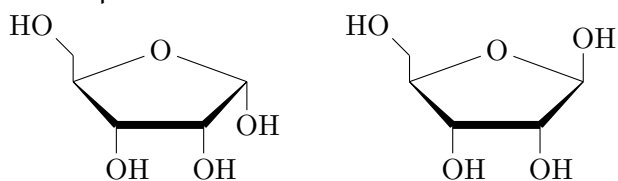
c) 2,3,4-Trihydroxybutanal



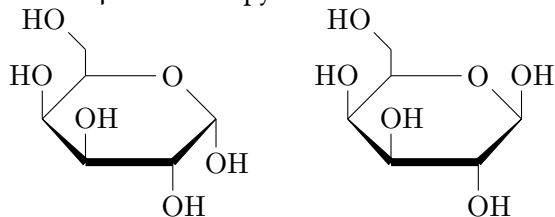
7. Ringbildung

Es werden die Haworth-Projektionen angegeben.

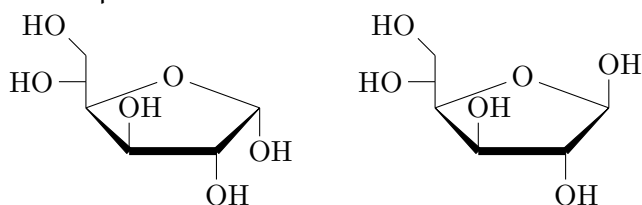
α - und β -D-Ribofuranose:



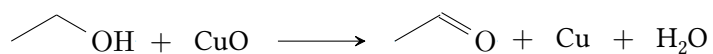
α - und β -D-Galactopyranose:



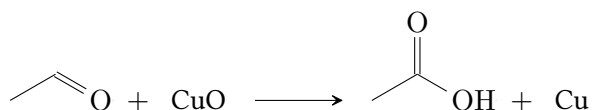
α - und β -D-Galactofuranose:

**8. Oxidation der Alkohole und Aldehyde**

a) Ethanol und heißes Kupfer-II-oxid:



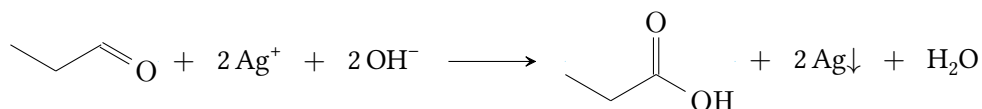
b) Ethanal und heißes Kupfer-II-oxid:



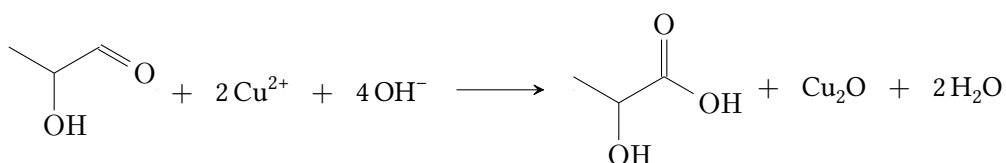
c) Ethanal und Fehling-Lösung:



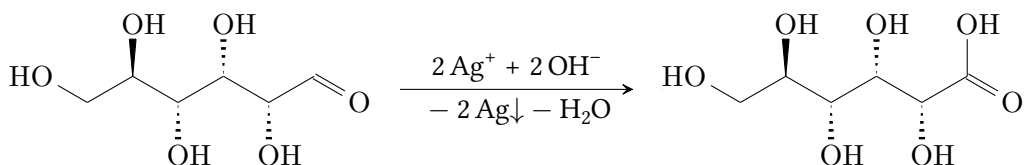
d) Propanal und Tollens-Lösung:



e) 2-Hydroxypropanal und Fehling-Lösung:



f) Exemplarisch D-Glucose und Tollens:

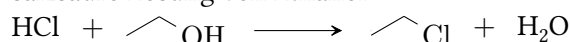


9. Reduzierende Kohlenhydrate

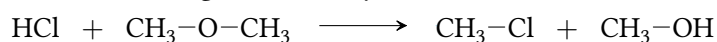
Ein reduzierender Zucker ist in der Ringform ein Halbacetal und kann sich daher in die offenkettige Form umwandeln. Damit ist die Aldehyd-Gruppe zugänglich, die zur Carboxylgruppe oxidiert werden kann. Auch Fructose ist ein reduzierender Zucker, da sie über Keto-Enol-Tautomerie mit der Glucose im Gleichgewicht steht. Nicht reduzierende Zucker wie Saccharose, die kein Halbacetal haben, haben auch keine offenkettige Form und damit keine oxidierbare Aldehydgruppe. Kriterium ist also die Zugänglichkeit der Aldehydgruppe. Die Eigenschaft kann z.B. mit Fehling oder Tollens überprüft werden.

10. Nukleophile Substitution mit Alkoholen

a) salzsaure Lösung von Ethanol:



b) salzsaure Lösung von Dimethylether:



c) salzsaure Lösung von 1,2-Propandiol:

