

4.2. Fragen zu Kohlenhydraten

Monosaccharide (3)

Gib die Strukturformeln und die Namen zweier Isomere der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ an.

Beschreibe den Unterschied zwischen Traubenzucker und Fruchtzucker anhand von Strukturformeln und in Worten

Traubenzucker, Rohrzucker und Stärke sind wichtige Nahrungsstoffe. Vergleiche Struktur und Eigenschaften dieser Stoffe.

Monosaccharide (4)

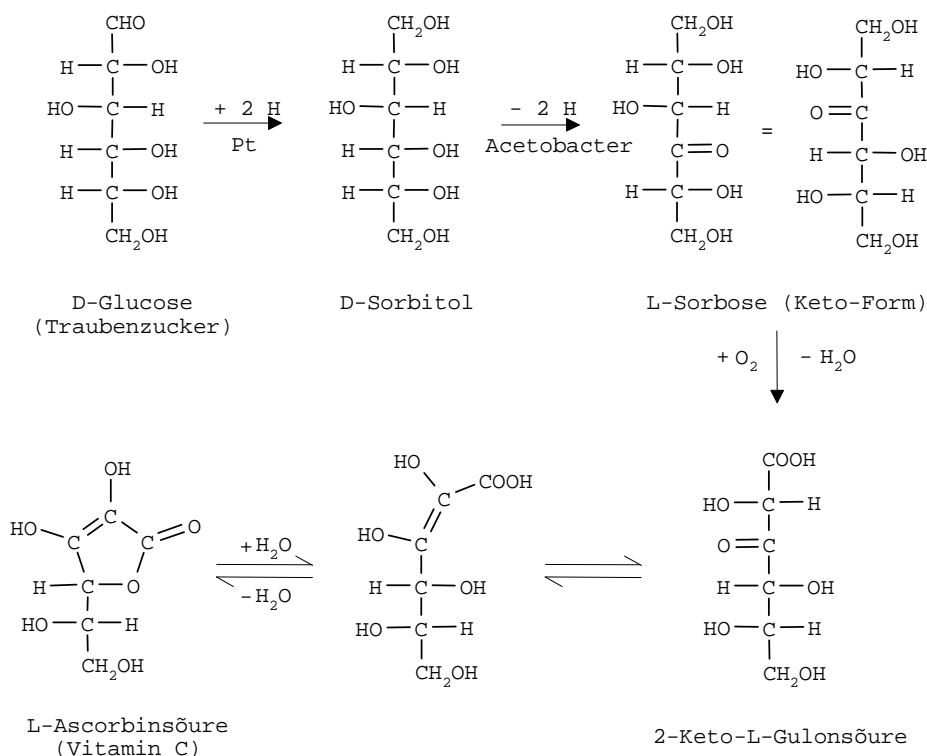
a) Gib die Strukturformel von Glucose an. (1)

b) Die Aldehydgruppe der Glucose lässt sich mit Fehling-Lösung nachweisen. Sie wird dabei durch Kupfer-II-Ionen zu einer Carboxylgruppe oxidiert. Das Endprodukt dieser Reaktion heißt Gluconsäure. Stelle die entsprechende Reaktionsgleichung auf. (2)

c) Formuliere die Reaktion von Gluconsäure mit Wasser. (1)

Redoxreaktionen und Kondensation

L-Ascorbinsäure (Vitamin C) wird großtechnisch auf folgendem Wege aus D-Glucose (Traubenzucker) hergestellt:



a) Benenne alle funktionellen Gruppen mit Ausnahme der Hydroxylgruppen. (4)

b) Markiere jeweils die funktionellen Gruppen, an denen eine Veränderung stattfindet und trage die Oxidationszahlen ein. (6)

c) Gib jeweils den Reaktionstyp an. (3)

d) Wodurch kommt die „Umwandlung“ der D-Form in die L-Form im 3. Reaktionsschritt zustande? (2)

Mutarotation

Beschreibe den Übergang von α -D-Galactose in die β -D-Galactose mit Strukturformeln. Gib den Reaktionstyp an und benenne alle funktionellen Gruppen.

Polarimetrie von Monosacchariden (6)

a) In einem Polarimeter mit einer 20 cm langen Küvette mißt man für eine frisch zubereitete 1 m α -D-Glucose-Lösung in Wasser einen Drehwinkel von $\alpha = +40,4^\circ$. Wie groß ist der spezifischen Drehwinkel von α -D-Glucose? (2)

b) Nach einer Stunde mißt man mit derselben Lösung in demselben Polarimeter nur noch $\alpha = +19^\circ$. Erkläre dieses Ergebnis mit Strukturformeln und nenne den Reaktionstyp. (4)

Lösung

a) $[\alpha]_D^{20} = \frac{40,4^\circ}{0,18\text{g}/1\cdot 2\text{dm}} = 112,2^\circ \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.

- b) „Mutarotation“ infolge Ringöffnung (Eliminierung) zur offenkettigen D-Glucose und erneute Ringschließung (Addition) zur β -D Glucose. Nach einer Stunde liegen ca. zwei Drittel der Glucose in β -Form vor. Da die β -Form einen kleineren Drehwinkel als die α -Form hat, verringert sich damit der Drehwinkel der Glucoselösung.

Disaccharide

Beschreibe die Entstehung von Rohrzucker und gib den Reaktionstyp an.

Gib die Reaktionsgleichung für die Hydrolyse von Maltose an.

Mono- und Disaccharide (4)

Zeichne die Strukturformeln der drei folgenden Kohlenhydrate:

- α -D-Galactose
- Saccharose
- Cellulose (2 Einheiten)

Mono- und Disaccharide (4)

Zeichne die Strukturformeln der drei folgenden Kohlenhydrate:

- β -D-Galactose
- Saccharose
- Amylose (2 Einheiten)

Polarimetrie von Disacchariden(6)

- In einem Polarimeter mit einer 5 cm langen Küvette mißt man für eine frisch zubereitete saure 1 m Saccharose-Lösung in Wasser einen Drehwinkel von $\alpha = +11,4^\circ$. Wie groß ist der spezifischen Drehwinkel von Saccharose? (2)
- Nach einer Stunde mißt man mit derselben Lösung in demselben Polarimeter $\alpha = -1,7^\circ$. Erkläre dieses Ergebnis mit Strukturformeln und nenne den Reaktionstyp. (4)

Lösung

a) $[\alpha]_D^{20} = \frac{11,4^\circ}{0,342\text{g}/1\cdot 0,5\text{dm}} = 66,7^\circ \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.

- b) „Rohrzuckerinversion“ infolge saurer Hydrolyse des Vollacetals zu D-Fructose und D-Glucose. Da die D-Fructose einen negativen Drehwinkel besitzt, dessen Betrag den der D-Glucose übersteigt, fällt der Drehwinkel der Lösung in den negativen Bereich.

Rohrzuckerinversion (6)

Kunsthonig wird durch Kochen von sauren Rohrzuckerlösungen hergestellt. Weil sich der spezifische Drehwert dabei von $+66,5^\circ \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ auf $-20,9^\circ \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ ändert, wird die bei der Herstellung von Kunsthonig ablaufende Reaktion auch „Rohrzuckerinversion“ genannt. Beschreiben Sie diese Reaktion mit Hilfe von Strukturformeln und erklären Sie die Änderung des spezifischen Drehwertes. Gegeben sind die folgenden Werte:

Saccharose: $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.

D-Glucose: $[\alpha]_D^{20} = +52,7^\circ \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.

D-Fructose: $[\alpha]_D^{20} = -92,4^\circ \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.

Lösung:

Reaktionsgleichung mit Strukturformeln: (4)

Die Saccharose wird in saurer Lösung hydrolytisch gespalten in D-Fructose und D-Glucose (S_N am Vollacetal). Der spezifische Drehwert des Hydrolysats berechnet sich als Mittelwert zu

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{1}{2}(-92,4 + 52,7)^\circ \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1} = -20,9^\circ \cdot \text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}. \quad (2)$$

Glycoside (8)

Wird D-Glucose mit Ethanol und HCl erwärmt, so bildet sich eine Vielzahl von Stoffen, u.a. Glycoside.

- Erkläre die Entstehung zweier verschiedener Glycoside aus Glucose und zeichne ihre Strukturformeln. (2)
- Zeige anhand der Strukturen aus a) ob die beiden Glycoside mit Fehling-Reagenz positiv reagieren. (2)
- Zeichne die Strukturformel eines Disaccharids aus zwei α -D-Glucosebausteinen, das sich gegenüber Fehling-Reagenz wie obige Glycoside verhält. (2)
- Gib die Strukturen eines weiteren Reaktionsproduktes bei diesem Versuch an. (2)

Lösung

- Strukturformel für α - und β -Glycoside (2)
- Keine reduzierende Wirkung, da Vollacetal, alkalistabil, keine Ringöffnung zur Rückbildung der Aldehydgruppe. (2)
- Strukturformel von α - oder β -1,1-verknüpften Glucosemolekülen (2)
- Strukturformel von beliebig verknüpften Glucose- und Ethanolmolekülen, z.B. Maltose, Cellobiose oder auch Diethylether (2)

Glycoside (8)

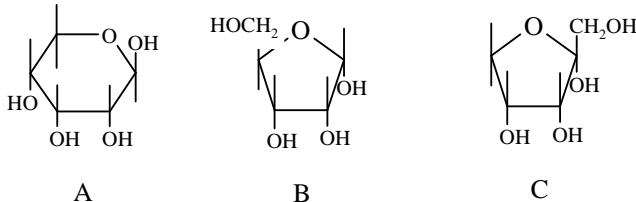
Wird D-Glucose mit Ethanol und HCl erwärmt, so bildet sich eine Vielzahl von Stoffen.

- Wieviele verschiedene Produkte können sich aus je einem Molekül α -D-Glucose und einem Molekül Ethanol bilden? (1)
- Welche dieser Produkte reagieren mit Fehling-Reagenz und welche nicht? Begründe anhand von zwei Beispielen mit Strukturformeln unter Nennung der maßgeblichen funktionellen Gruppen. (3)
- Bei diesem Versuch bilden sich auch Disaccharide. Zeichne die Strukturen zweier Disaccharide, von denen eines mit Fehling reagiert und das andere nicht. Begründe anhand der funktionellen Gruppen. (4)

Lösung

- 5 freie OH-Gruppen \Rightarrow 5 Kondensationsprodukte (1)
- 4 der Verbindungen aus a) reagieren nach wie vor mit Fehling, da das Halbacetal unverändert bleibt. Nur das Glycosid (Ethanol an C₁ kondensiert) reagiert nicht, da aus dem Halbacetal ein basenstabiles Vollacetal geworden ist. (3)
- Strukturformel von α - oder β -1,1-verknüpften Glucosemolekülen, die aufgrund des Vollacetals nicht mit Fehling reagieren (2)
Strukturformel von beliebig verknüpften anderen Glucosemolekülen, z.B. Maltose oder Cellobiose (2)

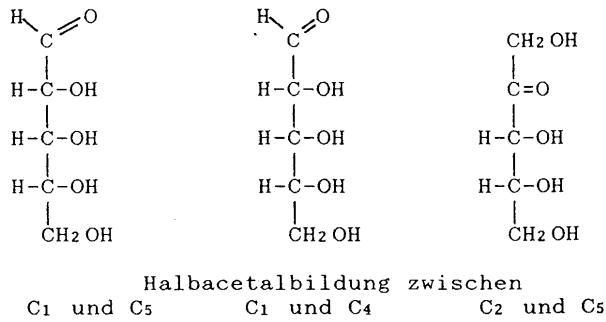
Ringbildungs- und Verknüpfung (15)



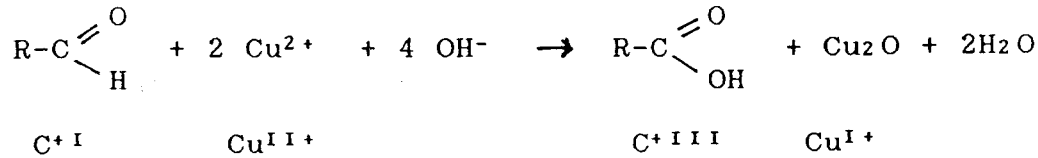
- Die Pentosen A, B und C werden in Wasser gelöst. Schreibe für A, B und C jeweils die offenkettige Form in der Fischer-Projektion und erkläre, wie sich aus diesen offenkettigen Formen die oben angegebenen Ringstrukturen bilden können. (6)
- Mit der wässrigen Lösung von A wird die Fehling-Probe durchgeführt. Formuliere die zugehörige Reaktionsgleichung mit Oxidationszahlen. (3)
- Eine wässrige Lösung der Pentose C wird ebenfalls einer Fehlingprobe unterzogen. Welches Ergebnis ist zu erwarten? Begründe. (2)
- Durch Verknüpfung der Pentose B mit D-Galaktose soll ein nichtreduzierender Zucker entstehen. Zeichne eine mögliche Struktur und erkläre, warum es keine Mutarotation zeigt. (4)

Lösung:

a)

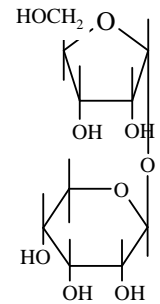


b)



c): Fehling verläuft auch bei der Ketose positiv, denn Hydroxylgruppen in Nachbarschaft von Carbonylgruppen werden noch schneller oxidiert als Aldehydgruppen

d) z.B. α1 – β1 Verknüpfung zu einem Vollacetal, das in neutraler Lösung stabil ist. Daher treten keine einzelnen Ringe und auch keine offenkettigen Formen auf und der spezifische Drehwert bleibt unverändert.



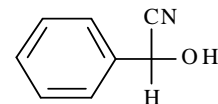
Disaccharide (10)

Zur Strukturaufklärung des in Bittermandeln reichlich vorkommenden Amygdalins werden folgende Schritte unternommen:

1. vollständige Umsetzung mit Essigsäure
2. enzymatische Spaltung mit β-Glucosidase.

Pro Mol Amygdalin entstehen dabei

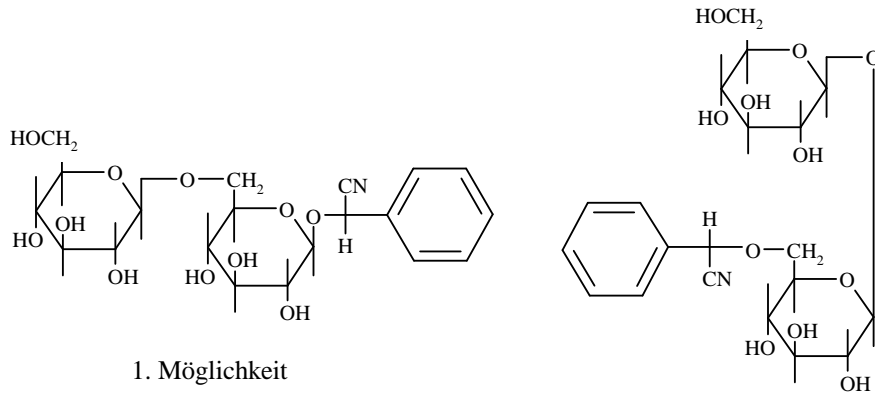
- 1 Mol Glucose, an C2, C3, C4 und C6 mit Essigsäure verestert
- 1 Mol Glucose, an C2, C3 und C4 mit Essigsäure verestert
- 1 Mol der rechts abgebildeten Verbindung



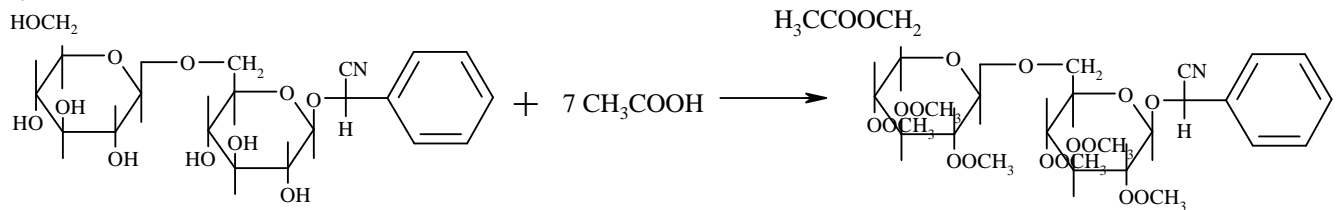
- a) Leite aus diesen Angaben zwei mögliche Strukturen des Amygdalins ab. (6)
- b) Formuliere mit einer der Strukturen aus a) die vollständige Umsetzung mit Essigsäure als Reaktionsgleichung. (2)
- c) Erkläre, ob Amygdalin eine reduzierende Wirkung besitzt. (2)

Lösung

a)



b)

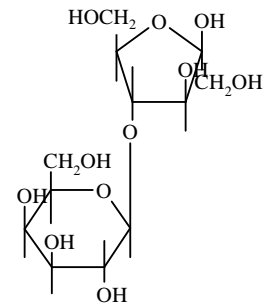


c) in beiden Fällen sind die Halbacetale durch glycosidische Bindungen blockiert, d.h., es liegen nur Vollacetate vor, die in neutraler und basischer Lösung stabil sind und daher nicht reduzierend wirken.

Disaccharide (9)

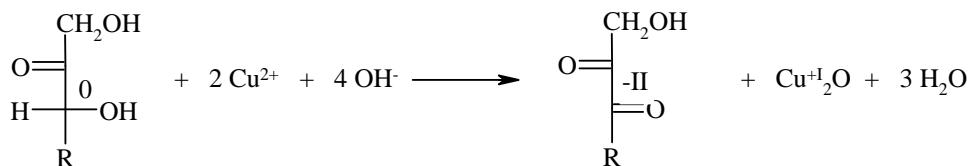
Das nebenstehend abgebildete künstliche Disaccharid wird bei der Therapie von Obstipation eingesetzt. Es wird vom Dünndarm nicht resorbiert und besitzt eine um 35 % geringere Süßkraft als Saccharose.

- a) Nennen Sie die beiden beteiligten Monosaccharide und die Art der Verknüpfung (3)
- b) Beschreiben Sie das Verhalten des Disaccharids mit Fehlingscher Lösung durch eine Reaktionsgleichung mit Oxidationszahlen. (3)
- c) Im sauren Milieu des Magens bilden sich u.a. auch nichtreduzierende Disaccharide aus der gegebenen Verbindung. Beschreiben Sie einen möglichen Reaktionsablauf. Nennen Sie die erforderlichen Reaktionsschritte und zeichnen Sie die Strukturformel ihres Endproduktes (3)

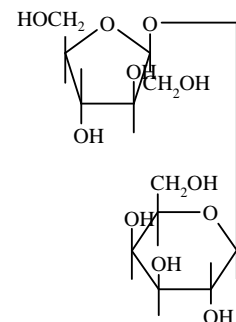


Lösung

- a) 4-(β -D-Galactopyranosyl)- β -D-Fructofuranose (3)
- b) Das Halbacetal am Fructosebaustein öffnet sich in basischer Lösung zum Keton mit zwei benachbarten Hydroxylgruppen, welche durch Fehling schnell oxidiert werden, z.B.



- c) Mit Säuren wird das Disaccharid hydrolytisch gespalten (S_N am Vollacetal). Die beiden Monosaccharides können auf 9 verschiedenen Arten glycosidisch verknüpft werden (S_N am Halbacetal). Nur wenn beide halbacetalische bzw. anomere OH-Gruppen beteiligt sind, erhält man zwei Vollacetate und damit einen nichtreduzierenden Zucker:

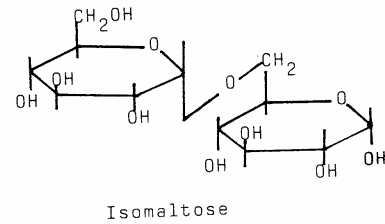


Disaccharide (8)

a) Beschreibe die Herstellung von Isomaltose (siehe rechts) durch Hydrolyse eines geeigneten Polysaccharides mit Strukturformeln. Als Ausgangsstoff stehen Amylose, Amylopektin und Zellulose zur Verfügung. (2)

b) Beschreibe die Entstehung von Isomaltose (siehe rechts) aus zwei Monosacchariden mit Strukturformeln. Gib den Reaktionstyp und die Namen aller Edukte und Produkte an (2)

c) Beschreibe die katalytischen Hydrierung (= Addition von Wasserstoff), von Isomaltose zu Isomaltit mit Strukturformeln. Erkläre den Reaktionstyp mit Hilfe von Oxidationszahlen. (4)



Lösung

a) Isomaltose entsteht aus Amylopektin bei vollständiger Hydrolyse aller 1-4-glycosidischen Bindungen, wobei nur die 1-6-Verknüpfungen erhalten bleiben. (2)

b) Koindensation aus zwei Molekülen α -D-Glucose. (2)

c) Nach Bildung der offenkettigen Aldehydform aus dem Halbacetal wird die C=O-Doppelbindung der Aldehydgruppe hydriert, wobei die Oxidationszahl von C1 von +I auf -I absinkt: Es findet also eine Reduktion statt. (Strukturformel) (4)

Trisaccharide (9)

Bei der Zuckergewinnung aus Rüben fällt als Nebenprodukt das Trisaccharid Raffinose an. Die Spaltung von Raffinose durch das Enzym Emulsin ergibt Saccharose und D-Galactose; bei der enzymatischen Spaltung durch Invertase entstehen hingegen Fructose und Melibiose (Melibiose: D-Galactopyranose α -1,6-glycosidisch verknüpft mit D-Glucopyranose).

a) Zeichne die Strukturformeln der beiden Disaccharide, die bei diesen enzymatischen Hydrolysen entstehen!

b) Gib die Strukturformel der Raffinose an!

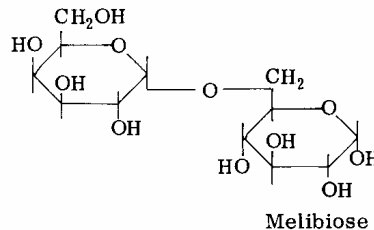
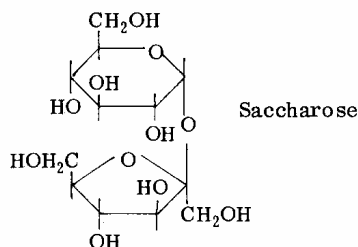
c) Reagiert Raffinose mit Fehlingscher Lösung? Begründe!

d) Erkläre, ob bei Melibiose Mutarotation auftritt!

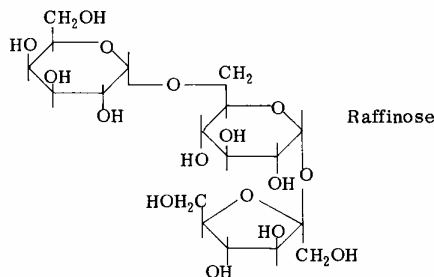
e) Von der D-Galactose existieren verschiedene Oxidationsprodukte. Durch milde Oxidation der Galactose entsteht die Galactonsäure, durch Oxidation mit stärkeren Oxidationsmitteln wird die entsprechende Dicarbonsäure gebildet. Zeichne die Strukturformeln dieser Säuren!

Lösung

a)



b)



c) Keine Reaktion, da keine freie halbacetalische OH-Gruppe vorhanden.

d) α - und β -Form möglich, da Glucose als Halbacetal vorliegt und daher in die offenkettige Form übergehen kann.

e) Strukturformeln von Galactonsäure und Galactosesäure

Polysaccharide (5)

- Amylopektin besteht aus Ketten von α -1,4-glycosidisch verknüpften Glucose-Molekülen, die ca. alle 10 Moleküle α -1,6-glycosidisch mit einer weiteren Kette vernetzt sind. Zeichne einen Strukturformelausschnitt einer Verzweigungsstelle mit drei Glucoseeinheiten.
- Amylose besteht aus unverzweigten Ketten von α -1,4-glycosidisch verknüpften Glucose-Molekülen und ist im Gegensatz zu Amylopektin wasserlöslich. Erkläre diesen Befund.

Polysaccharide (5)

- Beschreibe die Reaktion von Cellobiose mit Fehling-Lösung anhand einer Reaktionsgleichung mit Strukturformeln und Oxidationszahlen. (3)
- Cellulose besteht aus ca. 1000 Glucose-Molekülen, die wie in der Cellobiose miteinander verknüpft sind. Trotzdem zeigt es keine Reaktion mit Fehling-Lösung. Erkläre diesen Befund. (2)

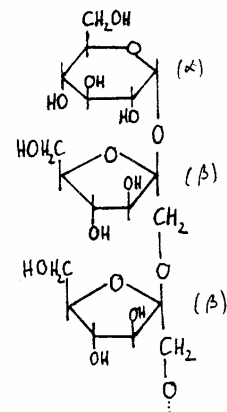
Polysaccharide (14)

Inulin ist ein pflanzliches Polysaccharid, das z.B. aus der Topinamburknolle gewonnen wird und dient in der Medizin zur schnelle Bestimmung des Blutvolumens. Es ist aus ca. 30 D-Fructoseeinheiten aufgebaut, die 1,2- β -glycosidisch verknüpft sind. Die Kette wird durch ein Glucosemolekül abgeschlossen, wobei die gleiche Verknüpfung wie bei Saccharose vorliegt.

- Zeige anhand einer Strukturformel, wie die letzten drei Monosaccharidbausteine des Inulins am Glucoseende verknüpft sind. (3)
- Zwei Lösungen von Inulin in Wasser werden mit Seliwanoff- und Fehling-Reagenz untersucht. Begründe die zu erwartenden Ergebnisse mit Strukturformeln und gib gegebenenfalls den Reaktionstyp an. (4)
- Vergleiche die Polysaccharide Inulin, Stärke und Zellulose hinsichtlich ihres Aufbaus und ihrer Molmasse. (4)
- Leite Löslichkeitseigenschaften in Wasser bzw. Quellbarkeit daraus ab. (3)

Lösung

- Strukturformel: siehe rechts
- Es liegen ausschließlich Vollacetale vor, die nur in sauren Lösungen hydrolysiert werden \Rightarrow Mit Fehling keine Reaktion, mit Seliwanoff Rotfärbung durch Fructose.
- Stärke:** Amylose: unverzweigte Einfachhelix aus 1-4-verknüpfter α -D-Glucose
Amylopektin: Doppelhelix aus 1-4-verknüpfter α -D-Glucose mit 1-6-verknüpften Verzweigungen.
Inulin: siehe Aufgabenstellung, lineare Anordnung
Zellulose: unverzweigte Fibrillen aus 1-4-verknüpfter β -D-Glucose
Abnehmende Molmasse von Zellulose \Rightarrow Stärke \Rightarrow Inulin aufgrund der unterschiedlichen Zahl an Monomeren
- Zellulose:** hohe Molmasse; in den Fibrillen eine dichte Packung erreicht wird, daher unlöslich und wenig quellbar
Stärke: rel. hohe Molmasse, nicht löslich aber quellbar da durch lockere Struktur in den Helices Wassereinlagerung gut möglich.
Inulin löslich, da rel. kurzkettig.



Polysaccharide (12)

Im Fruchtfleisch von Tomaten sind u.a.

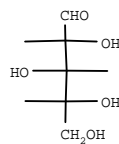
- Fructose,
 - teilweise methylierte α -1,4-glycosidisch verbundene Polygalacturonsäure,
 - α -1,4-glycosidisch verbundene Polyglucose vorhanden.
- Mit Fehling'scher Probe kann man die Stoffe nicht eindeutig unterscheiden, da Fructose mit Fehling'scher Lösung positiv reagiert und die Polysaccharide in Abhängigkeit von der Kettenlänge ebenfalls positiv mit Fehling'scher Lösung reagieren. Begründe diese Sachverhalte. (3)
 - mit welchen Experimenten können die drei Substanzen eindeutig voneinander unterschieden werden? (4)
 - Skizziere einen Strukturformelausschnitt (4 Monomere) der Verbindung 2 und nenne den Trivialnamen der Substanz. (3)
 - Bei der sog. "Antimatschtomate" wird durch gentechnische Verfahren die Hydrolase Polygalacturonase inaktiviert. Begründe, wieso dieses Enzym das Weichwerden der Tomate verhindert. Hinweis: Eine Hydrolase ist ein Enzym, das die Hydrolyse eines bestimmten Substrates katalysiert. (2)

Lösung

- Erläuterung der positiven Fehlingprobe bei Fructose unter Darstellung der Keto-Enol-Tautomerie und der Reaktion von Aldehyden mit Fehling-Lösung. Ableitung; der pos. Fehling-Reaktion von der Kettenlänge.
- Darstellung und Erläuterung eines Versuchsgangs, z.B.:
 - Versuch: Test mit Seliwanoff-Reagenz \Rightarrow positiv bei Fructose, Rotfärbung.
 - Versuch: Mit den beiden restl. Substanzen saure oder enzymatische Hydrolyse.
 - Versuch: Chromatographie: bei 2. Auftrennung in zwei verschiedene Substanzen: Galactose und methylierte Galactose bzw. ggf. Methanol. bei 3. nur eine Substanz: Glucose.
oder anderer Versuchsgang z.B. Säurehydrolyse mit anschl. GOD-Test.
- Strukturformelausschnitt von Pektin.
- Pektin verleiht als Makromolekül der Zellwand Stabilität bei gleichzeitiger Ein- und Anlagerung von Wasser. Nach Spaltung durch Hydrolase können diese Funktionen von den Monomeren nicht mehr erfüllt werden. Wird das Enzym aber inaktiviert, so bleibt Pektin erhalten, die Tomate bleibt länger fest.

Polysaccharide (9)

In den USA wird der Ballaststoff Psyllium wegen cholesterinsenkender Wirkung zur Anreicherung von Frühstückscerealien wie z.B. Cornflakes allgemein verwendet. Psyllium enthält ein mehrfach verzweigtes Polysaccharid, dessen Hauptgerüst aus β -D(+)-Xylopyranose-Molekülen besteht, welche abwechselnd β -1,4-glycosidisch und β -1,3-glycosidisch verknüpft sind:

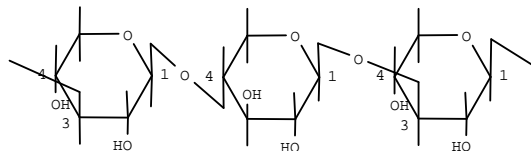


D-(+)-Xylose

- Zeichne einen Strukturformelausschnitt dieses Polysaccharids aus mindestens drei Monomeren. (3)
- Der Ballaststoff Psyllium weist ein hohes Wasserbindungsvermögen auf und kann außerdem viskose Gele bilden. Erkläre diese Eigenschaften an Hand der Molekülstruktur. (2)
- Nach der Hydrolyse des Polysaccharids wird das entstandene Produkt der Fehling-Probe unterzogen. Begründe das zu erwartende Ergebnis auch mit Hilfe einer Reaktionsgleichung. (2)
- Für eine frisch angesetzte β -D-Xyloselösung wird im Polarimeter der Drehwinkel bestimmt. Beschreibe und begründe die zu erwartenden Beobachtungen. (2)

Lösung

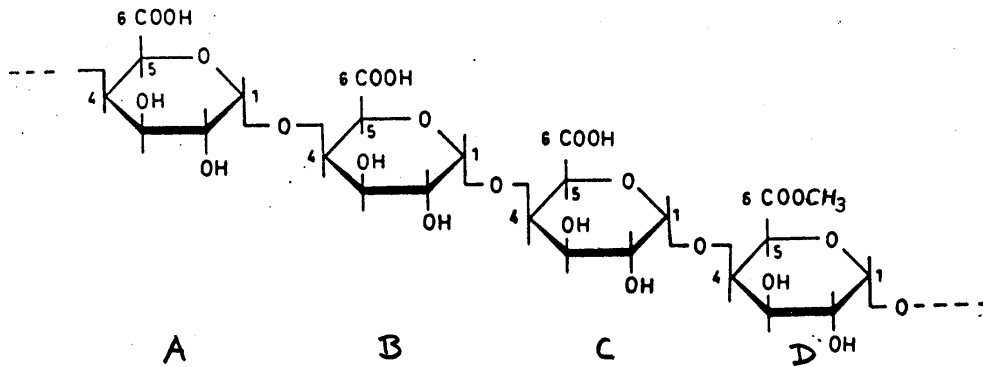
a)



- Hohes Wasserbindevermögen durch die Vielzahl der Hydroxylgruppen, die mit Wassermolekülen H-Brücken bilden. Viskose Gele entstehen dadurch, dass die Makromoleküle untereinander vernetzen können, wobei Wassermoleküle eingelagert werden.
- Die entstandenen Monomere reduzieren auf Grund ihrer Aldehydgruppe die Fehling'sche Lösung.
- Änderung der optischen Aktivität auf Grund der Mutarotation. β -D-Xylose geht über die offene Form die α -D-Xylose über. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein.

Polysaccharide (8)

Die folgende Formel zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur eines Ballaststoffes.



- Nenne die funktionellen Gruppen, die in diesem Strukturformelausschnitt zu finden sind und bestimme die Oxidationszahlen für die funktionelle Gruppen tragenden C-Atome. (4)
- Im Gegensatz zu menschlichen Verdauungsenzymen können manche bakterieller. Enzyme dieses Makromolekül hydrolytisch spalten. Schreibe eine Reaktionsgleichung in Strukturformeln für den hydrolytischen Abbau. Benenne die Monomeren dieses Ausschnittes, die dabei entstehen. (4)

Lösung

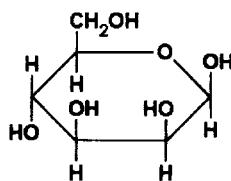
- A: C6: Carboxylgruppe, +III, C2: Hydroxylgruppe, ±0, C1: Vollacetalgruppe, +I, C5: Vollacetalgruppe, ±0
B: wie A und C: wie A, D: C6: Estergruppe, +III. (4)
- Strukturformelausschnitt + 3 H₂O → 3 Galacturonsäure + Galacturonsäuremethylester (4)

Polysaccharide und Proteine im Vergleich

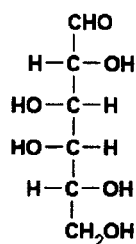
Teil 1 Polysaccharide (8)

Guarkernmehl wird in der Papier-, Pharma- und Kosmetikindustrie eingesetzt und ist häufig ein Bestandteil von Haargel. Außerdem wird es in der Lebensmitteltechnologie als natürliches Verdickungsmittel verwendet, so z. B. in Eiskrem. Man gewinnt Guarkernmehl durch einen Mahlvorgang aus den Samen der Guarbohne. Diese Nutzpflanze erreicht eine Wuchshöhe von bis zu 2 m und bildet etwa 10 cm lange Hülsenfrüchte mit ovalen, etwa 5 mm großen Samen. Die Hauptanbauggebiete liegen in Texas, Indien und Pakistan.

Das Guarkernmehl enthält überwiegend das Polysaccharid Guar. Guar besteht aus einem Gerüst aus β-D-Mannose-Bausteinen, die 1,4-glycosidisch miteinander verknüpft sind. Im Mittel ist an jeden zweiten Baustein als Seitenkette über eine 1,6-glycosidische Bindung ein α-D-Galactose-Molekül in Form eines Sechsrings gebunden.



β-D-Mannose



D-Galactose

- Vergleichen Sie die Struktur des D-Galactose-Moleküls mit der des D-Mannose-Moleküls in ihrer offenkettigen Form. (2)
- Zeichnen Sie einen Ausschnitt aus der Strukturformel des Guar-Moleküls. (2)
- Beschreiben Sie einen Versuch, mit dem entschieden werden kann, ob es sich beim Guar um ein Kohlenhydrat mit reduzierenden Eigenschaften handelt. Begründen Sie das zu erwartende Ergebnis. (3)
- Die Wirkung von Guarkernmehl als Verdickungsmittel beruht auf der Fähigkeit des Guar-Moleküls, Wassermoleküle zu binden. Begründen Sie diese Moleküleigenschaft. (1)

Teil 2 Proteine (12)

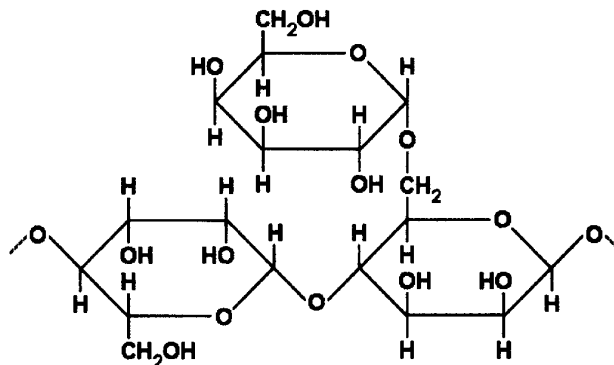
Mit guaranhaltigem Haargel muss das Haar täglich gestylt werden, eine Dauerwelle dagegen hält mehrere Wochen. Haare bestehen zum größten Teil aus dem Skleroprotein α -Keratin, dessen Moleküle hauptsächlich in Form der α -Helix vorliegen. Monomere Bestandteile des Keratins sind u. a. Serin (L-2-Amino-3-hydroxypropansäure), Leucin (L-2-Amino-4-methylpentansäure) und Cystein. Cystein unterscheidet sich von Serin durch eine Thiolgruppe (-SH) anstelle der Hydroxylgruppe. Die Thiolgruppe eines Cystein-Bausteins kann mit einer weiteren Thiolgruppe zu einer Disulfidbrücke reagieren. Diese Disulfidbrücken sind hauptsächlich für die Form eines Haares verantwortlich. Bei einer Dauerwelle werden die Disulfidbrücken zunächst durch Reduktion zu Thiolen geöffnet. Nach dem anschließenden Formen der Haare werden durch Oxidation neue Disulfidbrücken gebildet.

An einer Stelle eines Keratinmoleküls sind die Aminosäuren in folgender Reihenfolge angeordnet: - Serin - Cystein - Leucin -.

- Zeichnen Sie diesen Ausschnitt aus der Strukturformel des Keratin-Moleküls. Benennen Sie die Bindung zwischen den Aminosäuren. (3)
- Beschreiben Sie einen Versuch, mit dem nachgewiesen werden kann, dass Keratin Stickstoff enthält. (2)
- Begründen Sie die Beobachtungen und formulieren Sie dazu auch eine geeignete Reaktionsgleichung. (2)
- Formulieren Sie am Beispiel der Reaktion zweier Cystein-Moleküle mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) eine Reaktionsgleichung für die Bildung einer Disulfidbrücke und zeigen Sie, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt. (2)
- Erläutern Sie am Beispiel des α -Keratins die Begriffe Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur. (3)

Lösungen Teil 1: Polysaccharide (8)

- Gemeinsamkeiten: Aldohexosen, vier asymmetrisch substituierte Kohlenstoff-Atome, gleiche Konfiguration am dritten und fünften Kohlenstoff-Atom. (1)
Unterschiede: Stellung der OH-Gruppen am zweiten und vierten Kohlenstoff-Atom
Strukturformelausschnitt eines Guaran-Moleküls: (1)
- Strukturformel (2)



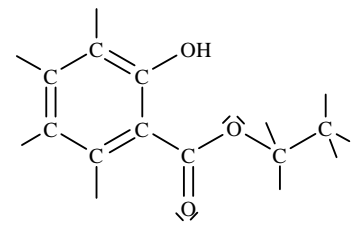
- Versuchsbeschreibung Fehling oder Tollens (2)
Der Nachweis verläuft negativ. Es liegt ein nichtreduzierendes Kohlenhydrat vor, da an den anomeren Kohlenstoff-Atomen keine freien Hydroxyl-Gruppen vorhanden sind. (1)
- Fixierung der Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken an die zahlreichen Hydroxylgruppen des Kohlenhydrats (1)

Lösungen Teil 2 Proteine (12)

- Ausschnitt aus dem Keratin-Molekül (2)
Peptidbindung (1)
- Versuchsbeschreibung, z. B. Erhitzen mit Natronlauge (2)
1. Hydrolyse der Peptidbindung: $\text{R-CO-NH-R} + \text{NaOH} \rightarrow \text{R-COONa} + \text{H}_2\text{N-R}$ (1)
2. Hydrolyse der Aminogruppe $\text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-OH} + \text{NH}_3$ Ammoniakgas \rightarrow Geruch (1)
- Redox-Reaktion: $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-S}^{-\text{I}}\text{H} + \text{HS}^{-\text{I}}\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH} + \text{H}_2\text{O}^{-\text{I}} \rightarrow$
 $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-S}^{\pm 0}\text{-S}^{\pm 0}\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}^{-\text{II}}$ (2)
Erhöhung der Oxidationszahl der Schwefelatome (Oxidation) und Verringerung der Oxidationszahl der Sauerstoff-Atome aus H_2O_2 (Reduktion) (1)
- Primärstruktur: Art, Anzahl und Sequenz der Aminosäuren (1)
Sekundärstruktur: α -Helix (sterische Fixierung der Protein-Moleküle durch intramolekulare Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Peptidbindungen) (1)
Tertiärstruktur: sterische Fixierung durch Ausbildung von Disulfidbrücken, Wasserstoffbrücken, Ionenbindungen und VAN-DER-WAALS-Kräften zwischen den Seitenketten der einzelnen Aminosäuren (1)

Hydrolyse von Estern und Säurezahl

Das Schmerzmittel Aspirin enthält den Wirkstoff Acetylsalicylsäure (ASS, siehe nebenstehende Formel). In einem mehrstufigen Experiment wird reine Acetylsalicylsäure untersucht.



V1: Eine Lösung von ASS wird mit verdünnter KOH-Lösung neutralisiert.

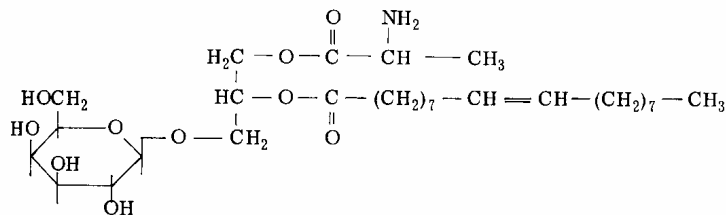
V2: Danach wird mit einem Überschuß an KOH-Lösung erhitzt.

V3: Nach dem Abkühlen wird angesäuert, es entsteht u. a. Salicylsäure.

- Formuliere für die Versuche V1, V2 und V3 die Reaktionsgleichungen.
- Erkläre den Reaktionsmechanismus für V2 an Strukturformelausschnitten.
- Berechne die Säurezahl der reinen ASS.
- Bei langer Lagerung wird ASS durch Luftfeuchtigkeit hydrolytisch zersetzt. Ein dabei entstehendes Reaktionsprodukt verdunstet größtenteils. Begründe ohne weitere Rechnung, ob die verbleibende Salicylsäure eine höhere oder eine niedrigere Säurezahl aufweist als ASS.
- Eine Aspirin-Tablette enthält neben dem Wirkstoff ASS noch Bindemittel. Mit Iodkaliumiodidlösung (= Iodlösung) läßt sich die Substanz identifizieren. Nenne die Substanz und erkläre die Nachweisreaktion.

Hydrolyse von Vollacetalen und Estern im Vergleich

Bei dem unten dargestellten Molekül handelt es sich um ein Lipid.



- Das Lipid wird in zwei getrennten Ansätzen mit Salzsäure bzw. mit Natronlauge kurz gekocht. Nach der Behandlung mit Salzsäure findet man vier unterschiedliche Endprodukte, nach Behandlung mit Natronlauge nur drei. Zeichne die Strukturformeln der Endprodukte wie sie im jeweiligen Ansatz vorliegen!
- Beschreibe das Löslichkeitsverhalten des Lipids und der Endprodukte aus a).