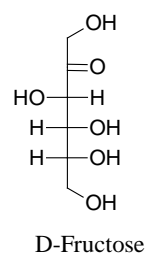
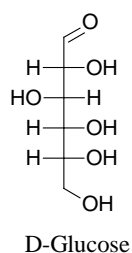


Gruppe 9 – Pflichtversuch

Unterscheidung von Glucose und Fructose

Reaktion/ Strukturformeln:



Zeitbedarf:

Vorbereitung: 10 min
 Versuchsdurchführung: 10 min
 Nachbereitung: 10 min

Chemikalien:

| Chemikalien | Summenformel | Menge | R-Sätze | S-Sätze | Gefahrensymbole | Schuleinsatz (HessGiss) |
|----------------------------|---|------------------|-------------|---------|-----------------|-------------------------|
| Fructose-Lösung w = 0,1 | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ · aq | 2 mL | - | - | - | S 1 |
| Glucose-Lösung w = 0,1 | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ · aq | 2 mL | - | - | - | S 1 |
| Resorcin | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ | einige Kristalle | 22-36/38-50 | 26-61 | Xn, N | S 1 |
| konzentrierte Salzsäure | HCl · aq | 4 mL | 34-37 | 26-45 | C | S 1 |

Geräte und Materialien:

- 2x Reagenzgläser
- Reagenzglasklammer
- Magnetrührer mit Rührfisch
- Spritze (2 mL) mit Kanüle

Versuchsaufbau:



Abb. 1: Vorbereitete Fructose- und Glucose-Lösung



Abb. 2: Vorbereitetes Wasserbad

Versuchsdurchführung:

In je ein Reagenzglas werden 2 mL Fructose-Lösung ($w = 0,1$) und 2 mL Glucose-Lösung ($w = 0,1$) gegeben. Anschließend werden beide Lösungen mit je 2 mL konzentrierter Salzsäure versetzt und einige Kristalle Resorcin hinzugefügt. Die Reagenzgläser nun werden vorsichtig geschüttelt, bis die Kristalle in Lösung gegangen sind. Die beiden Reagenzgläser werden dann gleichzeitig in einem Wasserbad erwärmt. Der Versuch wird abgebrochen, wenn in einem der beiden Reagenzgläser eine deutliche Verfärbung aufgetreten ist.

Beobachtungen:

Vor dem Erhitzen lagen zwei klare, farblose Lösungen vor (vergleiche Abb. 1). Schon nach wenigen Sekunden des Erwärmens verfärbte sich die Fructose-Lösung in ein tiefes, dunkles rot-braun. Die rot-braune Lösung war weiterhin klar. Die Glucose-Lösung war dagegen nur sehr schwach gelblich gefärbt und weiterhin klar.



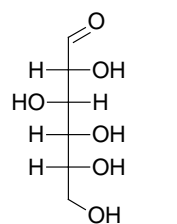
Abb. 3: Links die kaum gefärbte Glucose-Lösung, rechts die intensiv rot-braun gefärbte Fructose-Lösung.

Entsorgung:

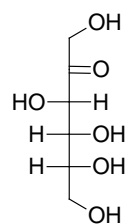
Alle Lösungen wurden neutralisiert und in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittel gegeben.

Fachliche Analyse:

Bei der Glucose und Fructose handelt es sich um Einfachzucker, die so genannten Monosaccharide. Sie zählen zur Klasse der Kohlenhydrate. Ein Monosaccharid ist ein Aldehyd oder ein Keton mit mindestens zwei Hydroxy-Gruppen. Zucker, die eine Aldehyd-Gruppe tragen werden als Aldosen bezeichnet. Tragen sie dagegen eine Keto-Gruppe, so werden sie den Ketosen zugeordnet. Bei der Glucose handelt es sich um einen Vertreter der Aldosen, bei der Fructose um einen der Ketosen. Da die betrachteten Monosaccharide ein Kohlenstoff-Gerüst mit sechs C-Atomen haben, kann man sie genauer als Aldohexose bzw. Ketohehexose bezeichnen.

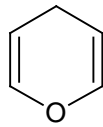


D-Glucose,
eine Aldohexose

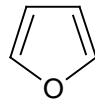


D-Fructose,
eine Ketohehexose

Wird die offenkettige Form der Glucose bzw. der Fructose jeweils in Wasser gelöst, so reagieren sie, wie alle Hexosen unter der Bildung cyclischer Halbacetale weiter. Bei dieser Cyclisierung kann es sowohl zur Bildung eines Fünfrings, als auch zur Bildung eines Sechsrings kommen. Die Konformation des Fünfrings wird in Anlehnung an das Lösungsmittel Furan als Furanose bezeichnet. Entsprechend wird die Konformation des Sechsrings Pyranose genannt.

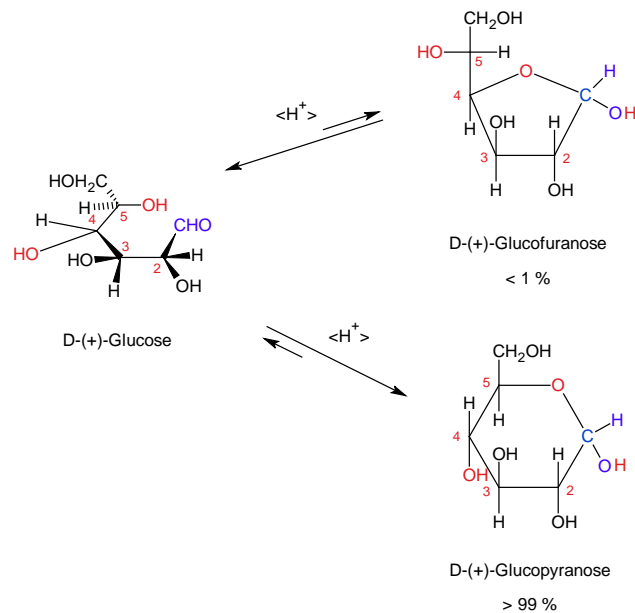


Pyran

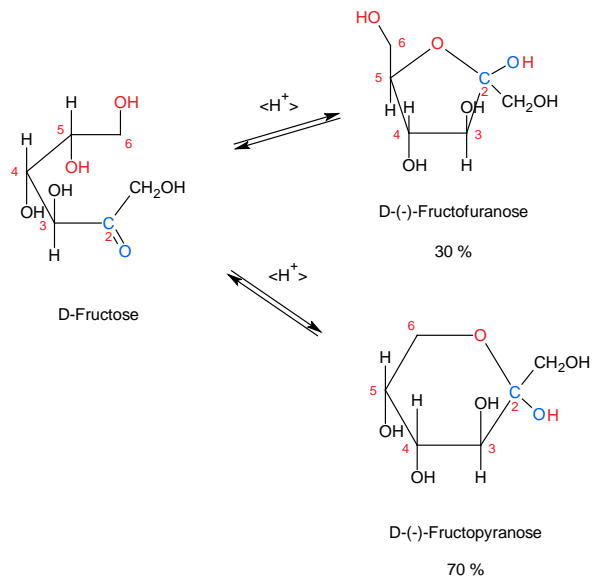


Furan

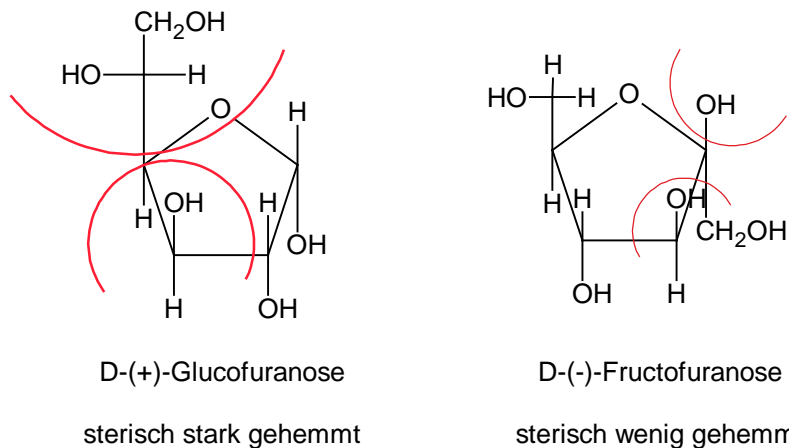
Die Bildung des cyclischen Halbacetals kann durch die Zugabe einer Säure katalysiert werden. Bei der Glucose stellt sich so ein System von Gleichgewichten der D-(+)-Glucose, der D-(+)-Glucofuranose und der D-(+)-Glucopyranose ein. Dabei überwiegt die Bildung der cyclischen Stereoisomere. Im Falle der Glucose kommt es fast ausschließlich zur Bildung der D-(+)-Glucopyranose, da dieses Isomer eine geringere Ringspannung als die D-(+)-Glucofuranose aufweist und damit begünstigt ist. Zudem ist die Bildung der D-(+)-Glucofuranose aus sterischen Gründen gehemmt. Auf diesen Aspekt wird später genauer eingegangen werden.



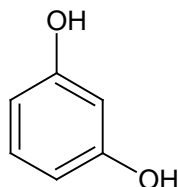
Im Falle der Fructose ist die Gleichgewichtslage verschoben. Obwohl auch bei der Fructose der Sechsring aufgrund der geringeren Ringspannung bevorzugt ist, kommt es zu einer Isoomer-Verteilung von etwa 30 % D-(-)-Fructofuranose und 70 % D-(-)-Fructopyranose. Die Bildung der D-(-)-Fructofuranose ist im Gegensatz zur Bildung der D-(+)-Glucofuranose nicht so stark gehemmt.



Bei der Bildung der D-(+)-Glucofuranose stehen sich zwei direkt benachbarte, sterisch anspruchsvolle Gruppen im Weg. Die sterischen Hinderungen bei der Bildung der D-(-)-Fructofuranose fallen in einem direkten Vergleich deutlich geringer aus.



Diese unterschiedlich stark ausgeprägte Bildung der Furanosen kann als Unterscheidungsmerkmal zwischen Glucose und Fructose dienen. Die so genannte Seliwanow-Probe dient zur Unterscheidung von Ketosen und Aldosen. Somit können auch Fructose und Glucose durch die Probe voneinander unterschieden werden. Der Nachweis erfolgt über die Konzentration der Furanose. Als Nachweisreagenz dient Resorcin.

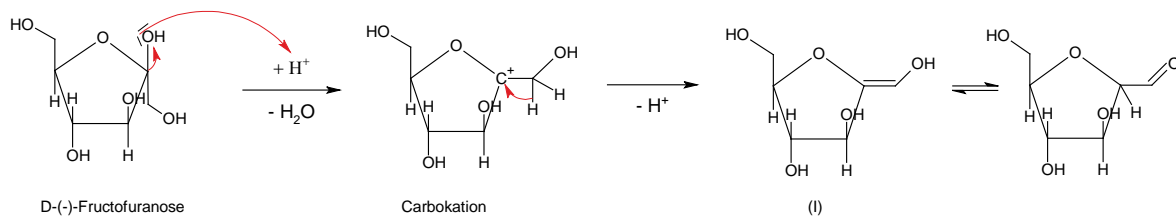


Resorcin

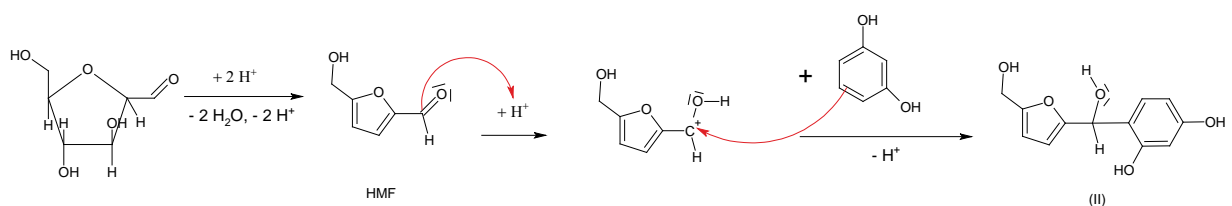
Das Resorcin reagiert selektiv mit der Furanose zu einem intensiv roten Farbstoff. Da im betrachteten Versuch sehr viel mehr D-(-)-Fructofuranose gebildet wird als

D-(+)-Glucofuranose, findet die Reaktion mit der Fructose sehr viel schneller statt als mit der Glucose.

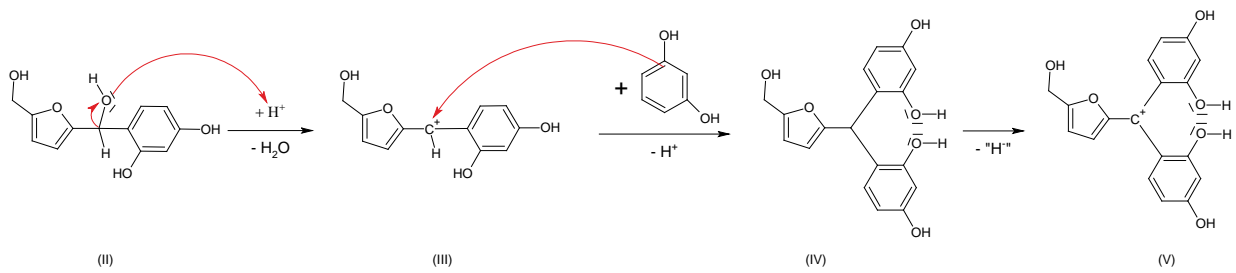
Versetzt man eine wässrige D-Fructose-Lösung mit einer Säure, so reagiert die D-(-)-Fructofuranose unter Abspaltung eines Wassermoleküls zunächst zu einem Carbokation. Um dieses zu stabilisieren wird am benachbarten C-Atom, das nicht in den Ring integriert ist, ein Proton abgespalten. Es bildet sich ein Zwischenprodukt (I), das über eine Keto-Enol-Tautomerie im Gleichgewicht zu einem Isomer steht.



Durch zweifache Protonierung, Abspaltung von zwei Wassermolekülen und anschließender zweifacher Deprotonierung kommt es zur Bildung von Hydroxymethylfurfural (HMF). Triebkraft für diese Reaktion ist die Ausbildung eines aromatischen Systems. Die Aldehyd-Gruppe des HMF wird nun durch ein Proton aktiviert. Das Carbonyl-Kohlenstoff-Atom wird so zu einem besonders starken Elektrophil und reagiert nach dem Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution mit dem Resorcin. Da das Resorcin-Molekül über zwei Hydroxy-Gruppen verfügt, ist der Aromat durch den +M-Effekt der Hydroxy-Gruppen aktiviert. Die Gruppen wirken jeweils ortho- und para-dirigierend. Es kommt zu einer Überlagerung der Effekte. Aus sterischen Gründen ist das zu beiden OH-Gruppen orthoständige C-Atom gegenüber den anderen Positionen gehemmt. Es kommt zur Bildung eines weiteren Zwischenproduktes (II).

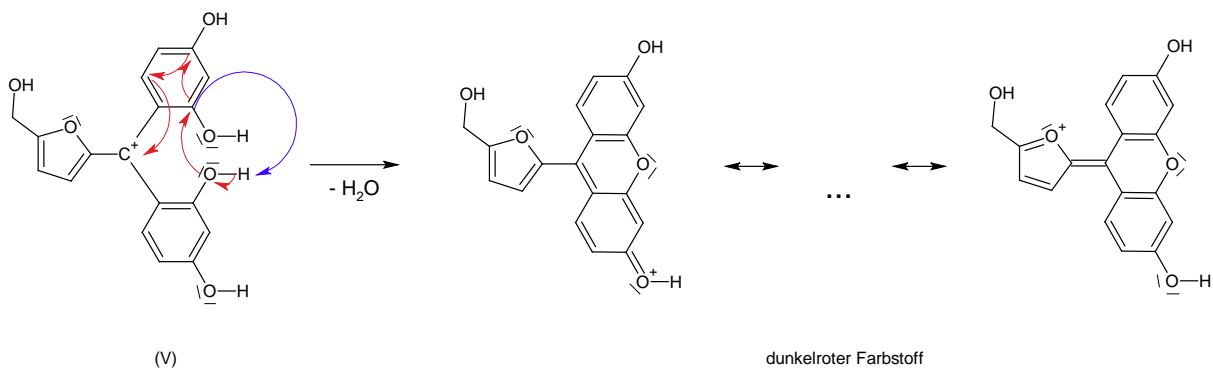


Durch Protonierung einer Hydroxy-Gruppe und unter der Bildung eines kationischen Zwischenproduktes (III) wird ein weiteres Wassermolekül abgespalten. Aufgrund der Elektrophilie von (III) wird ein weiteres Resorcin-Molekül eingeführt (analoger Mechanismus). Dem in (IV) gebildeten Zwischenprodukt ist formal ein Hydrid-Anion zu entziehen. Auf diese Weise wird formal das Kation (V) gebildet.



Unter Abspaltung eines Wassermoleküls wird aus dem Kation (V) ein aromatisches System aufgebaut, dass sich über das gesamte Molekül erstreckt. Hierin ist auch die Triebkraft für die Abspaltung des formalen Hydrid-Anions begründet. Bei der Herstellung des aromatischen Systems kommt es durch Ringschluss mit einem O-Atom einer der Hydroxy-Gruppen zur Bildung eines dritten Sechsrings. Den delokalisierten π -Elektronen steht nun ein aromatisches System, aus drei Sechsringen, sowie dem Fünfring des HMF zur Verfügung.

Das gebildete Produkt ist durch Mesomerie stabilisiert. Durch die delokalisierten π -Elektronen wirkt das Molekül als Farbstoff. Der Farbstoff färbt die Lösung intensiv dunkelrot.



Die oben beschriebene Reaktion verläuft analog mit der D-(+)-Glucofuranose. Da die Konzentration der D-(+)-Glucofuranose jedoch deutlich geringer ist als die Konzentration der D-(-)-Fructofuranose, verläuft die quantitative Umsetzung zum Farbstoff mit der Glucose sehr viel langsamer als mit der Fructose. Der Nachweis erfolgt also über die zeitliche Differenz der quantitativen Farbstoffbildung.

Somit ist die Fructose in der Probe enthalten, die sich zuerst dunkelrot färbt.

Methodisch-didaktische Analyse:

1. Einordnung

Der Versuch kann wie folgt in die Themengebiete des hessischen Lehrplans (G8) eingebettet werden.

| Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit | Themengebiet |
|--------------------------------------|--|
| 11G.2 | <u>Naturstoffe/ Kohlenhydrate:</u> Mono-, Di- und Polysaccharide: Vor- |

| | |
|-------|---|
| | kommen, Eigenschaften und Strukturen; Reaktionen/ Nachweisreaktionen; Bedeutung und Verwendung. |
| 11G.2 | <u>Identifizierung von Kohlenstoffverbindungen</u> : Qualitative und quantitative Nachweisverfahren für funktionelle Gruppen; Chemische Analyseverfahren zur Ermittlung der Summenformel und der Konstitutionsformel. |
| 11G.2 | <i>Fakultativ</i> : optische Aktivität und Stereoisomerie |

2. Aufwand

Alle verwendeten Geräte zählen zum Grundbestand einer Chemie Sammlung. Die verwendeten Chemikalien sind sehr preiswert und werden zudem nur in einem sehr kleinen Maßstab benötigt. Damit fallen die Kosten des Versuchs sehr gering aus. Der Versuch ist sowohl als Demonstrationsversuch, als auch als Schülerversuch innerhalb einer Schulstunde durchführbar. Aufgrund der einfachen Versuchsanordnung bedarf das Experiment keiner größeren Vorbereitungen und Nachbereitungen. Dies wirkt sich in Punkto Planungssicherheit positiv auf die Unterrichtsvorbereitung aus.

3. Durchführung

Der Versuch funktioniert sehr zuverlässig. Bei der Nachweisreaktion wird ein intensiver rotbrauner Farbstoff gebildet, der die Anwesenheit des Zuckers eindeutig anzeigt. Durch die hohe Intensität des Farbstoffes ist die Verfärbung der Lösung auch aus größerer Entfernung noch gut zu erkennen. Der Farbumschlag der Glucose-Lösung tritt erst deutlich nach dem der Fructose-Lösung ein, so dass die Gefahr, den richtigen Abbruchpunkt des Experimentes zu verpassen nicht sehr groß ist. Da alle verwendeten Chemikalien nach HessGiss ab der Sekundarstufe I für Schülerexperimente freigegeben sind, eignet sich dieser Versuch sehr gut als Schülerversuch. Für das Experiment werden keine besonderen Geräte benötigt und die Vor- und Nachbereitung verursacht keinen zu großen Aufwand. Damit kann das Experiment auch gut mit größeren Lerngruppen durchgeführt werden.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: Flörke Wolff, **Chemie, Sekundarstufe II**, Verlag H. Stamm GmbH, Köln, 2000.
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, **Organische Chemie, Dritte Auflage**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage**, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007.

- Charles E. Mortimer, Ulrich Müller, **Chemie, das Basiswissen der Chemie**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003.
- Reinhard Brückner, **Reaktionsmechanismen, 3. Auflage**, Elsevier GmbH, München, 2004.
- **HessGiss-Datenbank**, V 11.0 – 2006/2007.
- www.dguv.de, **GESTIS-Stoffdatenbank**, 2009, Zugriff: 22.06.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.
- http://www.chids.de/dachs/expvortr/657Zucker_Fritsch_Scan.pdf; Zugriff: 17.07.09.