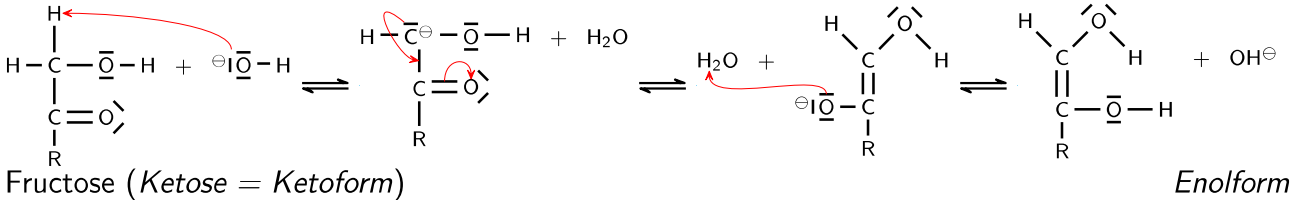


Lösungen zum AB: Keto-Enol-Tautomerie

Fructose wird im Körper zu Glucose umgewandelt, damit es besser gespeichert und verstoffwechselt werden kann.

Im Körper geschieht dies enzymatisch, im Reagenzglas kann dies im basischen Milieu ebenso ablaufen:

Mechanismus der Keto-Enol-Tautomerie



Aufgabe 1: Die Bezeichnung *Keto-Enol-Tautomerie* leitet sich aus den wesentlichen funktionellen Gruppen der beteiligten Edukte und Produkte ab.

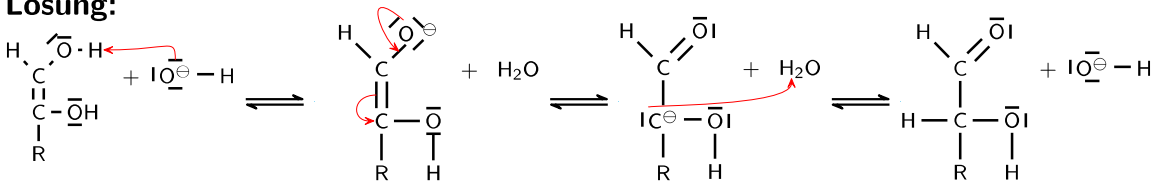
Benennen Sie die funktionellen Gruppen, für die die Abkürzungen „Keto“ und „En-ol“ stehen.

Lösung: Keto = Ketogruppe oder Keton, En = Doppelbindung und ol = Hydroxygruppe

Aufgabe 2: Markieren Sie in obigem Mechanismus die Ketoform sowie die Enol-Form des Moleküls und beschriften Sie diese.

Aufgabe 3: Fructose kann in basischem Milieu entsprechend dem Mechanismus der Keton-Dienol-Tautomerie bis zur Glucose reagieren. Formulieren Sie den weiteren Reaktionsmechanismus vom Enol-Zwischenprodukt zur Glucose.

Lösung:

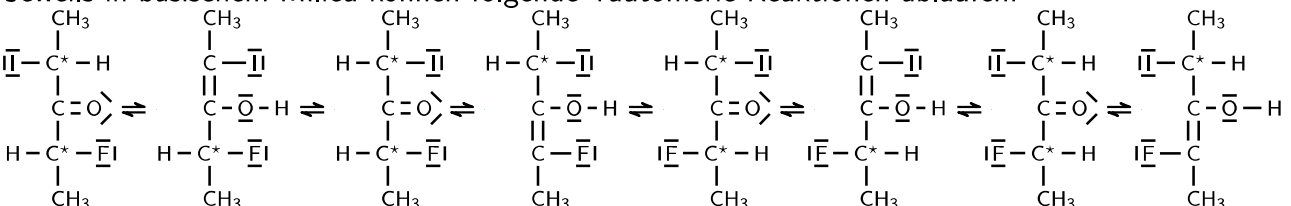


Aufgabe 4: Erklären Sie mithilfe geeigneter Strukturformelgleichungen bzw. Schritte aus dem Mechanismus, dass Fructose nicht nur zur Glucose, sondern auch zu einer weiteren Aldose reagieren kann. Geben Sie deren Fischerprojektion an.

Lösung: Liegt das Enol-Zwischenprodukt vor, sind beide Kohlenstoffatome an der Doppelbindung keine Stereozentren. Nach der weiteren Reaktion vom Enol-Zwischenprodukt zur Glucose ist es daher durchaus möglich, dass die Ketogruppe (Fructose: C-2) in der Fischerprojektion nicht nach rechts (D-Glucose), sondern nach links gezeichnet wird (D-Mannose).

Aufgabe 5: Geben Sie die Strukturformeln aller Produkte der Keto-Enol-Tautomerie von 4-Fluor-2-Iodpentan-3-on in der Fischerprojektion an.

Jeweils in basischem Milieu können folgende Tautomerie-Reaktionen ablaufen:



Weiterführende Übungen zur Keto-Enol-Tautomerie

Fehler in Lehrbüchern

Fälschlicherweise wird insbesondere die Fehlingprobe oft als Aldehydnachweis bezeichnet.

Dass die Fehlingprobe auch für Fructose positiv ist, wird auf die Keto-Enol-Tautomerie zurückgeführt.

Dass das nicht stimmt, ist bereits seit Jahrzehnten experimentell nachgewiesen.

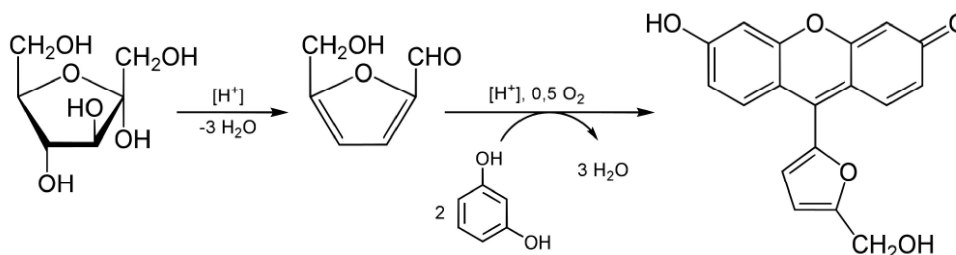
Aufgabe 6: Korrigieren Sie die Aussage: „Die Fehlingprobe ist ein spezifischer Nachweis für Aldehyde“.

Erklären Sie anhand der tatsächlichen Beobachtung der Fehlingprobe, dass die Aussage „Die Fehlingprobe für Fructose ist deshalb positiv, weil Fructose durch die Keto-Enol-Tautomerie in Glucose umgewandelt wird.“ nicht haltbar ist.

Aufgabe 7: Die Seliwanowprobe ist ein selektiver Nachweis von Ketosen wie Fructose. Für Glucose ist die Seliwanowprobe jedoch klar negativ. Begründen Sie, warum hier die Glucoselösung nicht mit dem Ketonnachweisreagenz reagiert. Gehen Sie dabei besonders auf die Möglichkeit der Keto-Enol-Tautomerie ein.

Seliwanow-Probe: Zur Durchführung wird Zuckerlösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, eine ethanolische Resorcinlösung hinzugefügt und erhitzt.

Reaktion von Fructose mit Resorcin:



Das Reaktionsprodukt ist ein tiefroter Farbstoff.

Lösung A6:

- Die Fehlingprobe ist ein Nachweis für **reduzierende Zucker (und Aldehyde)**.
- *Tatsächlich reagiert Fructose sogar schneller als Glucose. Würde Fructose erst mittels Keto-Enol-Tautomerie in Glucose überführt werden müssen, damit die Fehlingprobe positiv reagieren kann, müsste Glucose schneller reagieren als Fructose und damit auch ein schnellerer Farbumschlag zu beobachten sein.*

Lösung A7:

Die Keto-Enol-Tautomerie läuft im basischen Milieu ab, während die Seliwanow-Probe in deutlich saurem Milieu durchgeführt wird.

Daher kann keine Überführung der Glucose in Fructose stattfinden, so dass die Seliwanow-Probe für Glucose negativ ist.