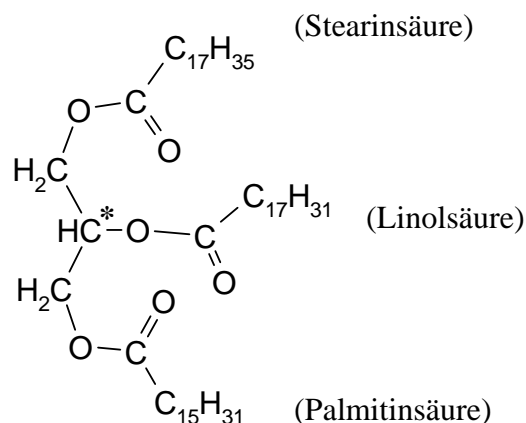


1. Grundlagen

1.1. Fette

Aufgaben: Lesen Sie zur Vorbereitung die Einführung von Versuch 10 (Kap. 1. Grundlagen vor allem 1.1., 1.2. und 1.4.)! Nennen Sie Naturstoffklassen, die Carbonsäurederivate sind und charakterisieren Sie die dafür typischen funktionellen Gruppen, die die C=O-Funktion enthalten! Beschreiben Sie den molekularen Aufbau der Fette!

Fette sind als energiereiche Nahrungsmittel (Butter, Margarine, Öl; ca. 3000 kJ/100 g), als Speicherstoff („Fettdepot“) und als Hautfilm zur Begrenzung des Wasserverlustes durch die Körperoberfläche von Nutzen. Sie bestehen aus Glycerol (Glycerin), das mit drei, oft unterschiedlichen Fettsäuren, verestert ist, z.B.:



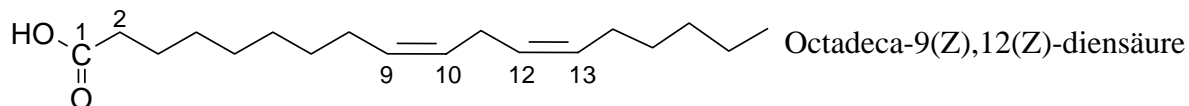
Bei in dieser Weise veresterten Fetten wird das C-2-Atom im Glycerolteil chiral, es handelt sich also um ein chirales Fett. Sind dagegen die OH-Gruppen am C-1 und C-3 des Glycerols mit gleichen Fettsäuren verestert, dann gibt es kein chirales Atom im Fettmolekül, das Fett ist dann achiral. Chirale Fette sind jedoch im Gegensatz zu anderen chiralen Naturstoffen nicht optisch aktiv im Polarimeter (siehe S. 75 und 76).

Aufgaben: Welche chiralen Naturstoffe kennen Sie und welche Konfigurationen dominieren bei bestimmten Naturstoffklassen? Welche Eigenschaft chiraler Moleküle bezeichnet man als optische Aktivität? Mit welchem Gerät wird die optische Aktivität gemessen? Welche Konfigurationsisomere sind zu erwarten, wenn nur ein chirales Atom im Molekül vorhanden ist? Welche Eigenschaften haben Konfigurationsisomere mit nur einem chiralen Atom? Wann treten Diastereomere auf? Gibt es Sie bei Fetten? Wie gibt man die Konfiguration chiraler Atome an? Wie muss in obiger Fettformel die räumliche Anordnung des Wasserstoffs am C-2 sein, damit ein R-konfiguriertes Fett vorliegt? Wie muss in obiger Fettformel die räumliche Anordnung des Wasserstoffs am C-2 sein, damit ein S-konfiguriertes Fett vorliegt? Zeichnen Sie die Strukturformeln von zwei Fettmolekülen **A** und **B**, in denen nur Stearinsäure C₁₇H₃₅COOH und Palmitinsäure C₁₅H₃₁COOH verestert sind, wobei das Molekül **A** chiral und das Molekül **B** achiral (d. h. nicht chiral) sein soll! Kennzeichnen Sie das asymmetrische

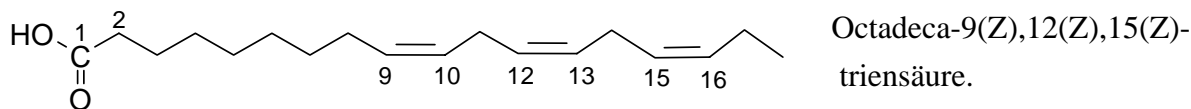
C-Atom und ermitteln sie dessen absolute Konfiguration! Erwarten Sie diese Fette bei Raumtemperatur fest oder flüssig (kurz begründen)?

Ob ein Fett fest oder flüssig, d. h. als Öl vorliegt, hängt entscheidend davon ab, ob und wie viel ungesättigte Fettsäuren verestert sind. Tristearylglycerol ist wie alle Fette aus gesättigten Fettsäuren bei Raumtemperatur fest. Olivenöl enthält dagegen ca. 78 % Ölsäure {Octadeca-9(Z)-ensäure} verestert und ist bei Raumtemperatur flüssig.

Für die Ernährung notwendig sind nur die essentiellen Fettsäuren in diesen Fetten. Der Gehalt an essentiellen Fettsäuren variiert bei Speisefetten sehr stark: ca. 4 % bei Butter, ca. 21 % bei Margarine, ca. 68 % bei Diätmargarine. Essentielle Fettsäuren sind für den menschlichen Organismus notwendig und von ihm nicht produzierbar. Dazu gehören alle ungesättigten Fettsäuren, deren Doppelbindungen am C-Atom Nummer 9 oder höher stehen, wie z. B. bei Linolsäure (C₁₇H₃₁COOH)



und α -Linolensäure (C₁₇H₂₉COOH)



Beide werden auch als "Vitamin F" bezeichnet

Der ungesättigte Charakter von Fetten, lässt sich qualitativ und quantitativ durch Bromaddition an die Doppelbindungen ermitteln. Diese Reaktion führt zur schnellen Entfärbung der rotbraunen Brom-Nachweislösung (Versuch 12-1).

Aufgaben: Nennen Sie mindestens 5 Strukturmerkmale natürlicher Fettsäuren! (Siehe dazu Versuch 10 Abschnitt 1.2. oder Vorlesungsfolien M9/1, Bio 69 a.) Nennen Sie je ein Beispiel einer gesättigten und einer ungesättigten Fettsäure und formulieren Sie für eine die Konstitutionsformel! Wann sind Fettsäuren essentielle Fettsäuren? Wie kann man einfach erkennen, dass ein Fett ungesättigte Fettsäuren enthält? Nach welchem Mechanismus (Name oder Reaktions-typsymbol) verläuft die Entfärbung von Bromlösungen durch ungesättigte Fette?

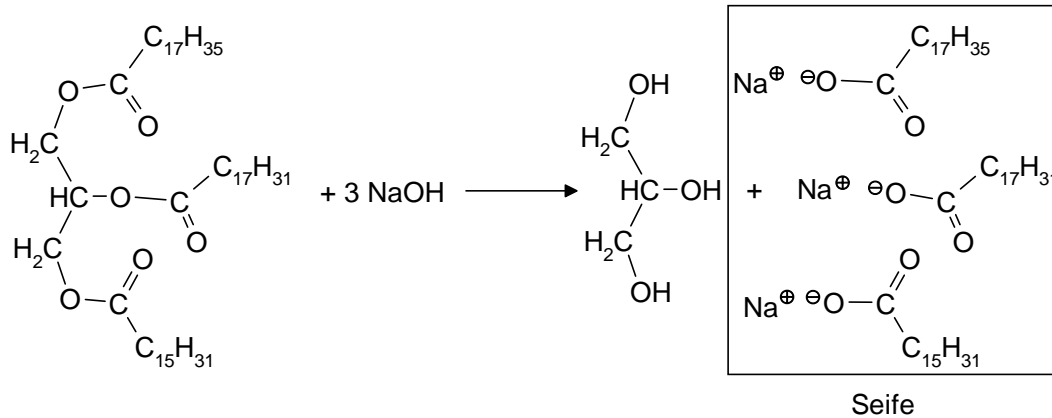
1.2. Seifen

Seifen entstehen durch alkalische Hydrolyse der Fette, d. h. durch Verseifung, wobei sich Glycerol und die Seifen, die Alkalisalze der Fettsäuren, bilden.

Dieser Vorgang ist die Umkehrung der Esterbildung. Dadurch, dass sich bei der Umsetzung des Esters Fett mit wässriger Lauge die Salze der Fettsäuren bilden, kann es nicht mehr zur

Rückbildung des Fettes kommen, dazu wären freie Carbonsäuren notwendig (vgl. Versuch 10).

Da in einem Molekül Fett unterschiedliche Fettsäuren mit Glycerol verestert sind, entstehen als Reaktionsprodukte Glycerol und ein Gemisch aus den Salzen der Fettsäuren, **die Seife** z.B.

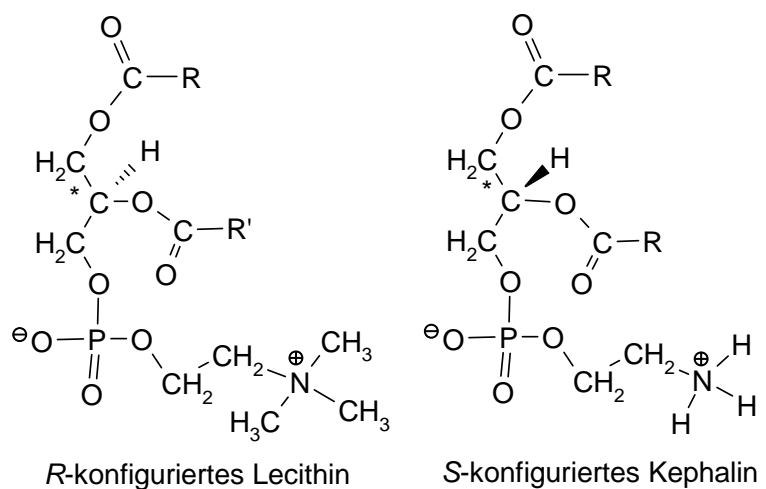


Seifen sind amphiphile Moleküle mit einem hydrophilen „Kopf“ und einem hydrophoben, lipophilen „Schwanz“. Seife ist ein Detergens (Reinigungsmittel) und gehört zu der Gruppe der anionenaktiven Waschmittel. (Das Anion ist der hydrophile Teil des Moleküls). Nachteile der klassischen Seifen sind die Bildung schwerlöslicher Salze mit den Wasserhärtebildnern Ca^{2+} und Mg^{2+} und der hohe pH-Wert der wässrigen Seifenlaugen. Der hydrophile „Kopf“ ist bei klassischen Seifen also eine anionische Carboxylatgruppe $-\text{COO}^-$, bei Neutralseifen eine anionische Sulfonatgruppe $-\text{SO}_3^-$ oder Sulfatgruppe $-\text{OSO}_3^-$ (aus einem Schwefelsäurehalbester) und bei Invertseifen jedoch eine kationische Ammoniumgruppe.

Alle diese amphiphilen Moleküle sind Tenside, sie setzen die Oberflächenspannung des Wassers herab, was für die Waschwirkung wichtig ist. Moderne nichtionische Tenside haben Zuckerstrukturen als hydrophilen „Kopf“.

Die Natur benutzt amphiphile Phospholipide (Phosphoglyceride auch Posphatide genannt) wie Lecithine (O-Phosphatidyl-choline) oder Kephaline (O-Phosphatidyl-ethanolamine) zum Aufbau von Zellmembranen.

Der hydrophile „Kopf“ ist bei den Phospholipiden immer ein Zwitterion, die hydrophoben Reste R bzw. R' sind die Alkylgruppen der mit



Glycerol veresterten Fettsäuren, die gleichen wie in den Fetten.

Oberflächenaktive Substanzen des tierischen und menschlichen Organismus sind auch die Gallensäuren. Im Darm setzen sie die Oberflächenspannung zwischen dem Nahrungsfett und

Versuchsdurchführung:

Sie benötigen 3 Halbmikroreagenzgläser im Reagenzglasgestell. In das erste geben Sie 10 Tropfen der ausstehenden Lösung von Palmin in Chloroform, in das zweite 10 Tropfen der ausstehenden Lösung von Olivenöl in Chloroform und in das dritte 10 Tropfen der ausstehenden Lösung von Leinöl in Chloroform. (Die Massekonzentration β des Fetts und der Öle ist gleich und beträgt 50 g/l.) Nun geben Sie tropfenweise aus einer Tropfpipette Bromlösung in Chloroform (20 g/l) zu und zählen die Tropfen, die verbraucht (entfärbt) werden. Tropfen Sie zu, bis zur bleibenden gelb-orange Färbung. Protokollieren Sie für jedes Fett die Tropfenzahl der verbrauchten Bromlösung und erklären Sie kurz die Unterschiede!

2.3. Versuch 12-2: Verseifung von Olivenöl – Fällung der Calciumseifen

Reagenzien:

Olivenöl;

Natronlauge NaOH 35%ig: C, R: 35, S: (1/2)-26-37/39-45;

Calciumchlorid-Lösung CaCl_2 in H_2O 0.75 mol l^{-1} : Xi, R: 36, S: 22-24;

Salzsäure, konz. HCl C, R: 35, S: (1/2)-26-37/39-45;

Natriumchlorid NaCl.

Daraus sind während der Reaktionszeit 100 ml einer gesättigten, ca. 6molaren NaCl-Lösung zuzubereiten, die von allen Gruppen am Versuchstand benutzt wird!

Versuchsdurchführung:

In einen 250 ml Rundkolben füllt man, ohne den Schliff zu benetzen (Trichter benutzen), ca. 2,5 g Olivenöl und 15 ml 35%ige NaOH ein und gibt einen Siedestein zu. Der Kolben mit der Reaktionsmischung wird mit einer Klemme so am Stativ festgeklemmt, dass er problemlos in den von unten mit der Hebebühne hochbewegten Heizpilz passt. Fetten Sie den Schliffkern des Kühlers! Setzen Sie nun entsprechend Abb. 1 den Kühler auf, aber klemmen Sie ihn nicht ganz fest. Lassen Sie nun das Kühlwasser nicht zu stark laufen (der Kühlwasserwächter soll sich gleichmäßig zügig drehen) und schalten Sie die Heizung des Heizpilzes ein (Heizsegmentwahlschalter immer auf I; Leistungsstellrad auf 10 = maximal). Das Gemisch wird so 20 min am kräftigen Sieden gehalten. Anschließend wird die Heizung ausgeschaltet, der Heizpilz mit der Hebebühne abgesenkt und das Kühlwasser abgestellt. Nun löst man die Kühlerklemme etwas, hebt den Kühler unter Drehen aus dem Kolben heraus und klemmt ihn wieder fest. Dann nimmt man den Kolben mit der Klemme, die nicht vom Kolben, sondern vom Stativ gelöst wird, heraus und kühlt unter fließendem Wasser ab. Geben Sie dem etwas abgekühlten Reaktionsgemisch 25 ml der zuvor hergestellten ca. 6-molaren Kochsalzlösung zu, um die Seife möglichst quantitativ „auszusalzen“ und kühlen Sie weiter bis die Mischung handwarm ist. Während der Reaktion hat man sich schon die Absaugvorrichtung bereitgestellt

und an einem Stativ befestigt, wobei in den Hirschtrichter kein Filter eingelegt wird. Nun gießt man nach Öffnen des Vakuums (roter Punkt auf dem Drehgriff am Dreiwegehahn zeigt nach unten) das Reaktionsgemisch, eine weiche, körnige Masse (Seife) auf den filterblattlosen Hirschtrichter. Man spült den Rest mit Wasser aus dem Kolben und wäscht die Seife im Hirschtrichter portionsweise mit ca. 100 ml Wasser, indem die Wasserportionen ohne anliegendes Vakuum aufgegossen werden. (Dazu wird der Drehgriff am Dreiwegehahn senkrecht gestellt, so dass der rote Punkt auf dem Drehgriff am Dreiwegehahn in Richtung des Anschlusses an die Vakuumversorgungsleitung zeigt.) Dann wird wieder abgesaugt, dies wird 3x wiederholt. Danach wird die Seife wieder in den ausgespülten 250 ml Kolben gegeben und 130 ml warmes Wasser zugegossen. (Wasser der Warmwasserleitung entnehmen.) Nach Zusatz eines Siedesteins wird mit aufgesetztem Kühler und laufendem Kühlwasser zum Sieden erhitzt (Abb. 1).

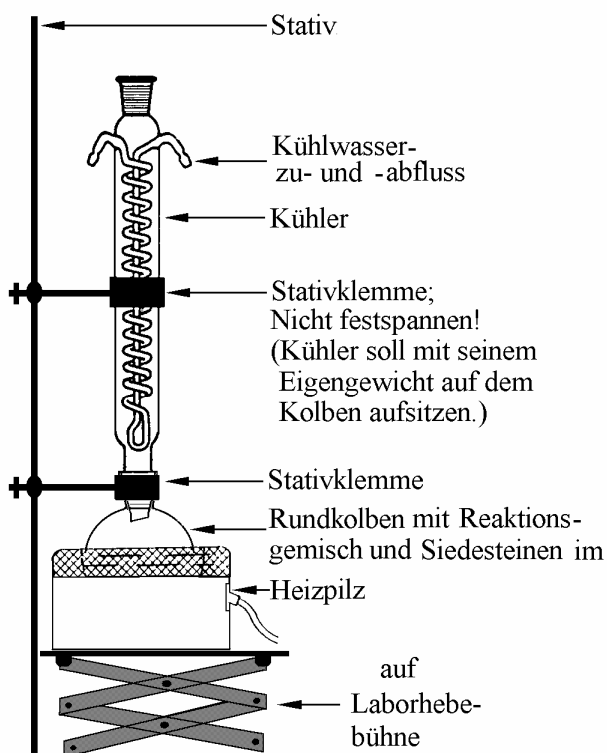


Abbildung 1

Erhitzen unter Rückfluss

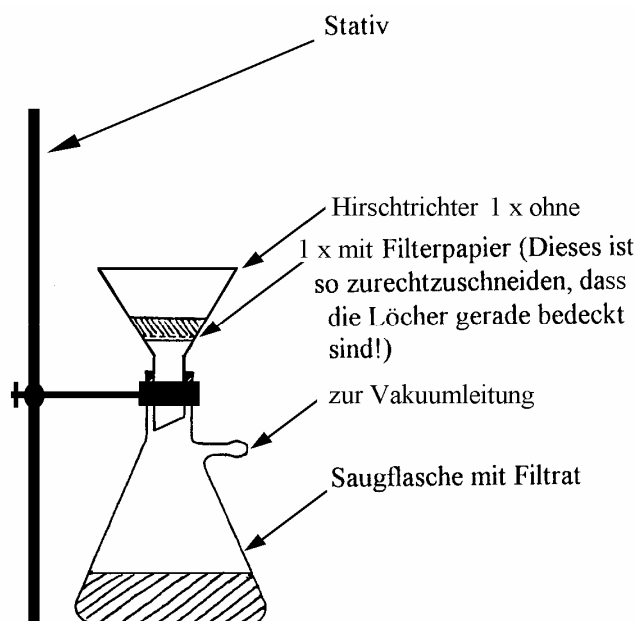


Abbildung 2

Absaugen

Man belässt so lange am Sieden, bis keine Seifenreste mehr in der trüben Lösung³⁾ vorhanden sind (6-8 min). Regulieren Sie die Wärmezufuhr so ein (evtl. kurzzeitig auf minimale Heizleistung zurück drehen), dass die siedende Lösung nicht in die obere Kühlerhälfte schäumt. Kurze Zeit nach dem Abschalten der Heizung, dem Absenken des Heizpilzes und dem Abstellen des Kühlwassers wird der Kolben mit der Klemme herausgenommen und

³⁾ Seife bildet keine echte Lösung, die Moleküle bilden lediglich Micellen, deren $\varnothing < 6 \mu\text{m}$ beträgt, so dass das menschliche Auge sie nicht mehr als Partikel erfasst.

abgekühlt, bis er nur noch handwarm ist. Nehmen Sie von der Seifenlösung eine Probe von 15 Tropfen ab, die Sie in ein Halbmikroreagenzglas geben. Geben Sie dazu 2 Tropfen konzentrierte HCl. Was beobachten Sie? Dann gießen Sie die Lösung aus dem Kolben in ein großes Becherglas und versetzen sie unter Rühren mit einem Glasstab mit 40 ml 0,75 M CaCl₂-Lösung, wobei die weißen Ca-Salze der Fettsäuren ausfallen. Nach kurzer Zeit wird mittels Hirschtrichter, in dem jetzt ein genau passendes, weiches Filter eingelegt sein muss, abgesaugt und durch Übergießen mit 100-150 ml Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird mit einem umgekehrten Glasstopfen zusammengedrückt, so dass Risse verschlossen werden. Sie pressen den Filterkuchen der Calciumseife bei angelegtem Vakuum solange ab, bis aus dem Trichterauslauf kein Wasser mehr tropft. Das so scharf abgesaugte Produkt wird in eine zuvor gewogene Glasschale (große Petrischale) gegeben, mit dem Spatel zerkleinert und bei 90 °C ca. 25 min im Trockenschrank getrocknet. (Nach der Hälfte der Zeit sollte das Produkt noch mal mit dem Spatel zerkleinert und aufgelockert werden. Vorsicht: Heiß!) Die erhaltene Calciumseife wird ausgewogen und ihr Schmelzintervall bestimmt.

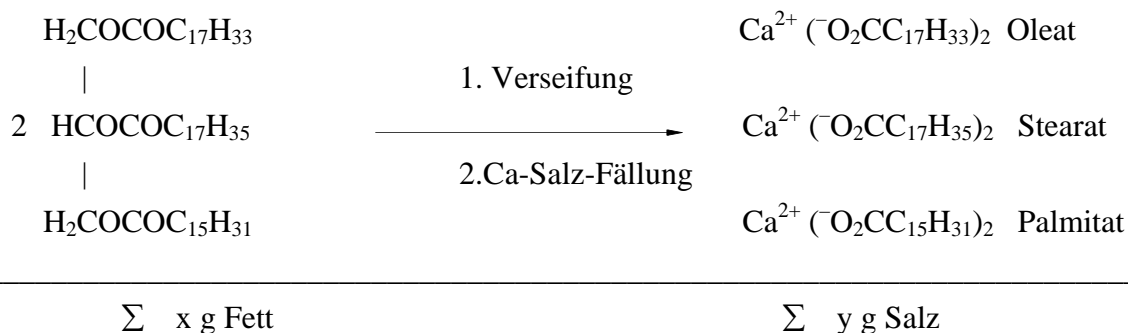
Für das Stoffgemisch sind in der Literatur folgende Schmelzpunkte angegeben:

Calcium-carboxylat	(Schmp. / °C):
Ca - Palmitat :	150-155
Ca - Stearat :	179-180
Ca - Oleat :	83-84

Man kann deshalb nur ein breites Schmelzintervall erwarten und gibt deshalb den Beginn und das Ende des Schmelzens möglichst genau an. Beobachten Sie deshalb Ihre Probe aufmerksam ab ca. 85 °C.

Ausbeuteberechnung:

Olivenöl ist, wie die meisten Fette, ein gemischtes Triglycerid, d. h. das Glycerolmolekül ist mit verschiedenen Säuren verestert. Wir nehmen vereinfachend an, dass Olivenöl mit der nachstehenden Formel wiedergegeben werden kann. Mit Hilfe des folgenden fiktiven Verseifungsschemas rechnen Sie die Ausbeute aus!



Entsorgung:

Alle Filtrate in das Abwasser (Ausguss)! Calciumseife in den Hausmüll.

Apparaturen gut mit heißem Wasser, dem Spülmittel zugesetzt wurde, reinigen!

Protokoll

Datum

Name

Versuch 12: Carbonsäurederivate III – Fette – Fettverseifung

Versuchsaufgaben:

Versuch 12-1: Bromaddition an Fette und Öle – Nachweis olefinischer Doppelbindungen

Reaktionsgleichung für die Bromaddition an einen beliebigen Ölsäureester unter Verwendung von Konstitutionsformeln!

Fett bzw. Öl: Tropfenzahl verbrauchter Br₂-Lösung:

Palmin

Olivenöl

Leinöl

Kurze Erklärung der Ursachen für die beobachteten Unterschiede!

2.4. Versuch 12-2: Verseifung von Olivenöl – Fällung der Calciumseifen

Reaktionsgleichungen der Verseifung und der Fällung der Calciumseifen unter Verwendung von Konstitutionsformeln.

Kurze Beschreibung des Verhaltens der Seifenlösung gegen Salzsäure mit der Reaktionsgleichung der Fettsäureausfällung.

Angabe des Schmelzintervalls und der Ausbeute an Calciumseife (wie üblich in g und % der theoretisch möglichen Menge) und evtl. von Form und Farbe der Kristalle.

Weitere Aufgaben zur Vorbereitung:

Erläutern Sie, wie der Zusatz von NaCl eine vollständige Ausfällung der Natriumseifen bewirken kann! Erläutern Sie Ihr Vorgehen zur Herstellung der 6 M NaCl-Lösung! Erläutern Sie Ihr Vorgehen zur Herstellung der 0,75 M CaCl₂-Lösung, wenn Sie diese selbst herstellen müssten!