

OC-Kapitel 12: Kohlenhydrate

Beim Backen von Kuchen oder Brot, enthält der Teig Kohlenhydrate wie Mehl (Stärke) und Zucker. Beim Backen läuft eine Nebenreaktion ab, die Maillard-Reaktion. Dabei reagieren enthaltener Zucker (in karamelisierter Form) und Aminogruppen der Proteine miteinander und bilden braune Aromastoffe. Diese kann man deutlich riechen und geben den Backwaren einen typischen leckeren Geruch.

Inhalt

OC-Kapitel 12: Kohlenhydrate.....	1
Inhalt.....	2
Gleich mal vorweg ;-)	4
Was sind Zucker (Saccharide)?.....	4
Einführungsversuch zum Beweis der chemischen Zusammensetzung von Zuckern.....	4
Bedeutung der Kohlenhydrate.....	4
Einteilung der Kohlenhydrate.....	5
Nomenklatur der Kohlenhydrate.....	5
Die süße Wirkung von Kohlenhydraten.....	5
Funktion der Kohlenhydrate im Körper.....	5
Die einfachsten Kohlenhydrate: Die Triosen.....	6
Es gibt zwei verschiedene Aldotriosen.....	7
Definition Enantiomere:.....	7
Aufgabe zum Knobeln: Keto - Endiol Tautomerie bei Di-Hydroxyaceton.....	7
Tetrosen.....	8
Pentosen.....	8
Hexosen.....	9
Monosaccharide, Disaccharide, Polysaccharide.....	10
Verdauung von Kohlenhydraten.....	11
Anwendung des Gelernten: Welche Verbindungen sind Kohlenhydrate?.....	12
Traubenzucker - Glucose - $C_6H_{12}O_6$ - eine Hexose.....	13
Eigenschaften.....	13
Reaktionen von Glucose.....	13
Konstitutionsisomerie bei Kohlenhydraten: Stereoisomere - Enantiomere.....	14
Wie unterschieden sich D-Glucose und L-Glucose?.....	14
Chiralität = Händigkeit.....	15
In der Natur kommt in der Regel immer nur eine Form vor:.....	15
Glucose in der Fischer-Projektion.....	16
Optische Eigenschaften von Glucose - Polarimetermessung des Drehwinkels von Glucose.....	18
Die Fehling'sche Lösung als Aldehydnachweis bei Glucose.....	19
Reduzierende Eigenschaften von Glucose.....	20
Versuche zu den reduktiven Eigenschaften.....	21
a) Blaues Wunder (Methylenblau und Glucose).....	21
b) Reduktion von $KMnO_4$ durch Glucose.....	21
c) Farben beim Kippen ;-).....	21
Eine Besonderheit der Zucker in Wasser - Ringschluss durch Halbacetalbildung.....	22
AB: Eine Besonderheit der Zucker in Wasser - Ringschluss durch Halbacetalbildung.....	23
Der Mechanismus der Ringbildung.....	23
Tipp zum Merken der Begriffe Furanose und Pyranose:.....	24
Der Mechanismus der Ringbildung.....	25
Das anomere Kohlenstoffatom - die Besonderheit beim Ringschluss.....	26
Eine weitere Möglichkeit: Perspektivische Darstellung von Zuckerringen.....	26
Sessel oder Wanne?.....	26
Das Phänomen der Mutarotation.....	27
Wie kommt die Ringbildung genau zustande?.....	28
Mutarotation: Halbacetalbildung bei Glucose im Detail.....	29
Die Haworth-Projektion zur Darstellung von ringförmigen Zuckern.....	30
Regeln für die Umwandlung der Fischer in die Haworthprojektion:.....	30
Behalte den Überblick: Begriffsdefinitionen.....	31
Chiralität:.....	31
Enantiomere:.....	31
Diastereo(iso)mere:.....	31
Racemat.....	31
Optische Aktivität:.....	31
Fructozucker - Fructose - $C_6H_{12}O_6$ - eine Hexose.....	32
Keto-En(di)ol-Tautomerie bei Fructose.....	33

Warum reagiert eine Fructoselösung positiv auf die Fehling-Probe?	33
Vergleich der beiden Fructoseformen (Fructopyranose - Fructofuranose) in ihrer α und β -Form	35
Unterscheidung von Aldosen und Ketosen	36
Weitere Monosaccharide: Mannose ($C_6H_{12}O_6$)	37
Weitere Monosaccharide: Galactose (=Schleimzucker) ($C_6H_{12}O_6$)	38
Der Stammbaum der D-Aldosen	39
Disaccharide (Zweifachzucker)	40
Saure Hydrolyse	41
Lactulose	42
Zwei Darstellungen der Lactulose:	43
Einige Disaccharide zeigen eine positive Fehlingprobe	44
Man unterscheidet folgende Typen von Disacchariden:	44
Maltose (=Malzzucker): Doppelzucker aus 2 α -D-Glucosemolekülen ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	45
Die glykosidische Bindung	46
Saccharose (=Rübenzucker) - das wichtigste Disaccharid	48
Darstellungsformen der Saccharose:	49
α -D-Glucose:	49
β -D-Fructose:	49
Inversion der Saccharose	50
Regel zu den reduzierenden Zuckern:	50
Zucker-/ Saccharosegewinnung für den Haushalt	51
Zuckerverwendung in Deutschland	52
Kohlenhydratgehalt in verschiedenen Pflanzen (in g/100 g)	53
Lactose (Milchzucker) ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	54
Cellobiose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	55
Übersicht Zucker und ihre reduzierende Wirkung	56
Wie erkennt man reduzierende Disaccharide?	58
a) Reduzierende Dissaccharide	58
b) nichtreduzierende Dissaccharide	58
Polysaccharide - Vielfachzucker ($C_6H_{10}O_5$) _n	59
Stärke ($C_6H_{10}O_5$) _n	60
Der Aufbau der Stärke aus ca. 20% Amylose und ca. 80% Amylopektin:	60
Stärke“ - Nachweis mit I_2 /KI-Lösung	61
Amylosekette:	61
Abbau von Stärke	62
Herstellung von Stärkekleister	63
Stärkekleister und Jod	63
Glycogen (die sogenannte „Tierische Stärke“)	64
Cellulose ($C_6H_{10}O_5$) _n	65
Aufbau der Cellulose:	66
Aufbau der Cellulose in schematischer Form	66
Inulin	67
Chitin	68
Übersicht über die Verknüpfungen bei Sacchariden	69
Weitere Versuche mit Kohlenhydraten	69
1. Lugolsche Probe (=Stärkenachweis mit Iod)	69
2. Enzymatische Spaltung von Saccharose	69
Wiederholungsfragen	70

Gleich mal vorweg :-)

Die vier Hauptklassen von Biomolekülen sind Kohlenhydrate, Proteine (aus Aminosäuren aufgebaut), Lipide (Zum Beispiel zu finden in Biomembranen) und Nukleinsäuren (zu finden in DNA und RNA)

Lipide (Bestandteil von Biomembranen). In diesem Kapitel lernst Du die Kohlenhydrate näher kennen.

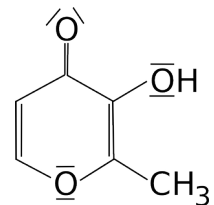
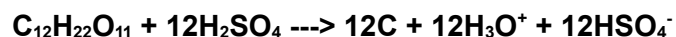
Es ist ein schweres Kapitel. Es verlangt einiges an Merkfähigkeit und räumlichen Vorstellungsvermögen!

Was sind Zucker (Saccharide)?**Einführungsversuch zum Beweis der chemischen Zusammensetzung von Zuckern**

V: a) In ein Reagenzglas werden ca. 1-2cm Haushaltszucker (Saccharose) gefüllt, dieser leicht befeuchtet und dann konzentrierte Schwefelsäure zugefügt
b) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ werden Haushaltszucker zugefügt

B: a) Holla, die Waldfee... (schwarze kohleartige Masse und ein unangenehmer Geruch)

S: Konzentrierte H_2SO_4 hat eine Wasser entziehende (=hygroskopische) Wirkung
=> Daraus bildete man den Namen „Kohlenhydrate“:
(=„Hydrate des Kohlenstoffs“ (allerdings alte Vorstellung!))



Geruch: Es bildet sich zusätzlich in geringen Mengen ein Umlagerungsprodukt: Maltol, welches auch in Ananasaroma zu finden ist.

Kohlenhydrate haben die allg. Formel: $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ [vereinfacht: $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$]

Die bekanntesten Kohlenhydraten sind die Zucker.

Ein Video zu diesem Versuch findet ihr in meinem Kanal: <https://youtu.be/Gckl0rx6Zl4>

Bedeutung der Kohlenhydrate

- Zentrale Rolle für das ganze biologische Leben.
- Werden von allen Lebewesen als Energieträger verwendet.
- Einfache Kohlenhydrate werden in Tieren und im Menschen zur Speicherung in Glycogen. umgewandelt.
- Einfache Kohlenhydrate werden in Pflanzen zur Speicherung in Stärke und zum Pflanzenaufbau in Cellulose umgewandelt.
- Durch Oxidation von Kohlenhydrate wird deren innere Energie freigesetzt. Sie dient zum Erhalt der Lebensvorgänge.
- Der natürliche Aufbau geschieht in Pflanzen. Ausgang dafür ist die Photosynthese.
- Verwendung als pflanzlicher Baustoff: Cellulose

Einteilung der Kohlenhydrate

Nach Anzahl der „Bausteine“:

- Einfachzucker (Monosaccharide) Saccarum (lat.) = Zucker
- Mehrfachzucker (Oligosaccharide) (dazu gehören die Disaccharide!)
- Vielfachzucker (Polysaccharide)

Nomenklatur der Kohlenhydrate

Endung: -ose

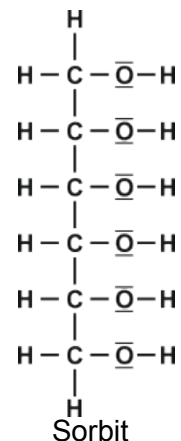
(Diese Endung taucht auch bei den häufig verwendeten Trivialnamen der Zucker auf: Cellulose, Glucose, Maltose, Saccharose etc.)

Die süße Wirkung von Kohlenhydraten

Zucker ist süß => auch Glycerin, Glykol sind etwas süß.

=> Die OH-Gruppen in Zuckern sind für den süßen Geschmack verantwortlich.

Demzufolge ist 1,2,3,4,5,6-Hexahydroxy-Hexan eine Verbindung mit süßem Geschmack. Sie wird auch Sorbit genannt und dient als Zuckerersatzstoff.

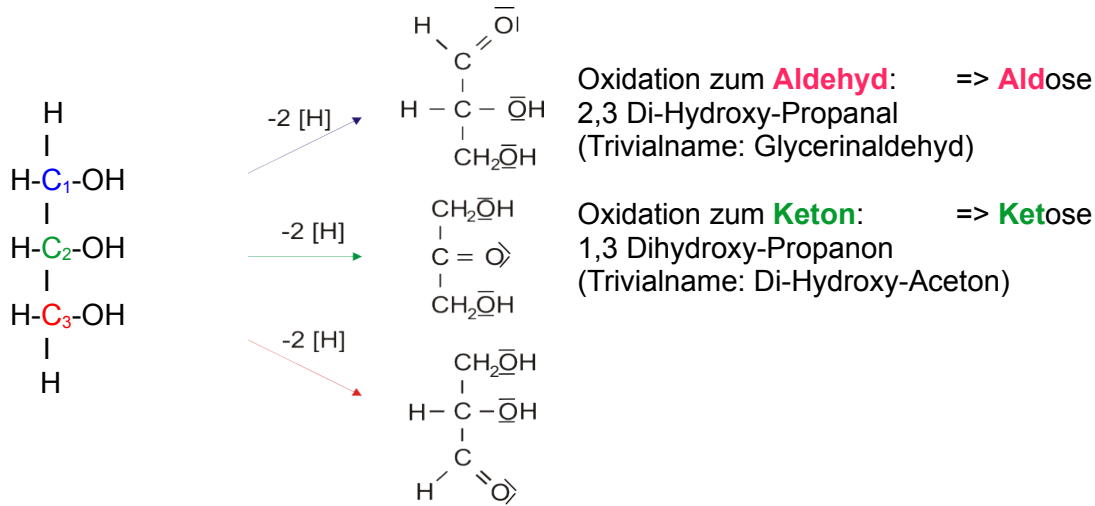


Funktion der Kohlenhydrate im Körper

- Als Energieträger: Muskelzellen, Gehirnzellen sowie rote Blutkörperchen benötigen Zucker zur Funktion (auch **Blutzucker** genannt) (1g Glucose entspricht dabei ca. 17 kJ)
- Aufbaubestandteil: Aus Glucose und anderen Kohlenhydraten werden komplexere Kohlenhydrate gebildet. Diese sind Bestandteile von Blut, Knochen, Sehnen, Haut, Bindegewebe und DNA.
- Energiespeicher: überschüssiger Blutzucker wird z.B. durch Insulin als Glykogen in Leber und Muskeln gespeichert.
- Polysaccharide (z.B.: Stärke, Cellulose usw.)
- Lignin und Chitin sind ebenfalls Polysaccharide, sie enthalten aber zusätzlich das Element Stickstoff.

Die einfachsten Kohlenhydrate: Die Triosen

Zum tieferen Verständnis, was Zucker überhaupt sind, betrachten wir Glycerin als Ausgangssubstanz. Es hat drei Hydroxidgruppen, welche oxidiert werden können. Ob dabei die Oxidation am C₁ oder C₃ stattfindet, ist unerheblich, da dabei die gleiche Verbindung entsteht.

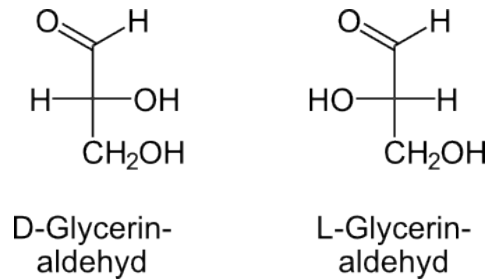


Glycerin

2 (!) verschiedene Triosen möglich

Zucker sind Oxidationsprodukte von Polyalkoholen. Da es bei Alkoholen immer die Möglichkeit gibt, sie zu Aldehyden oder Ketonen zu oxidieren, sind Zucker also entweder **Polyhydroxyaldehyde oder Polyhydroxyketone**.

**Kurz: Kohlenhydrate enthalten eine Aldehyd- oder eine Ketogruppe
 (=> Aldosen oder Ketosen genannt).**

Es gibt zwei verschiedene Aldotriosen

Quelle Bild: Public domain by wikicommonsuser NEUROtiker - Danke; <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:DL-Glycerinaldehyd.svg?>

Die Kohlenstoffkette der Triosen besteht aus drei C-Atomen. Es liegt für das zweite Atom der Kette Stereoisomerie vor. Die beiden Verbindungen gleichen sich wie Bild und Spiegelbild. Ursache sind die vier unterschiedlichen Substituenten des 2. Kohlenstoffatoms. Das zweite Kohlenstoffatom ist somit chiral!

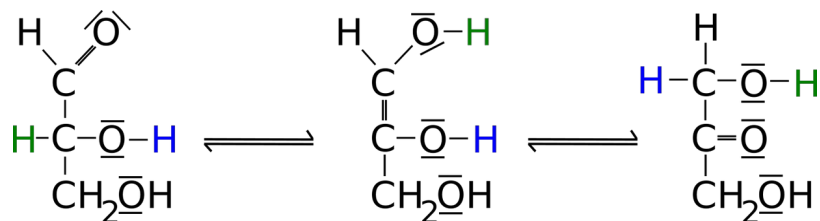
=> Es gibt also zwei verschiedene isomere Verbindungen, welche auch Enantiomere genannt werden: D- und L-Glycerinaldehyd.

Definition Enantiomere:

Enantiomere sind Stereoisomere, welche sich wie Bild und Spiegelbild in ihrer Konstitution decken.

Aufgabe zum Knobeln: Keto - Endiol Tautomerie bei Di-Hydroxyaceton

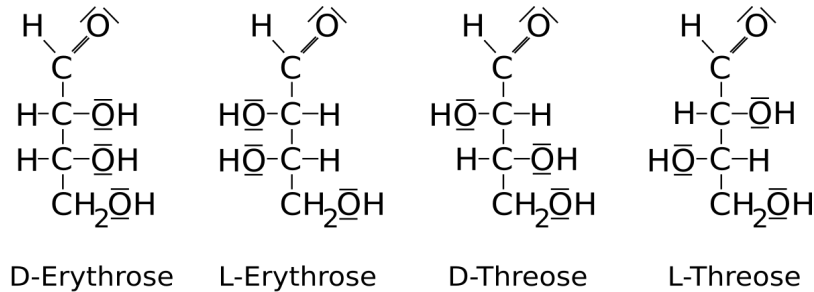
D-Glycerinaldehyd kann sich von selbst über eine Zwischenstufe in Dihydroxyaceton umlagern. Eine solche Umlagerung nennt man Keto-En(di)ol-Tautomerie. Kannst Du nachvollziehen, was dort passiert? Beschreibe!



Tetrosen

Tetrosen sind Zucker, welche 4 Kohlenstoffe haben. Sie werden als Aldotetrosen bezeichnet, wenn sie am höchst oxidierten Kohlenstoff eine Aldehydgruppe haben.

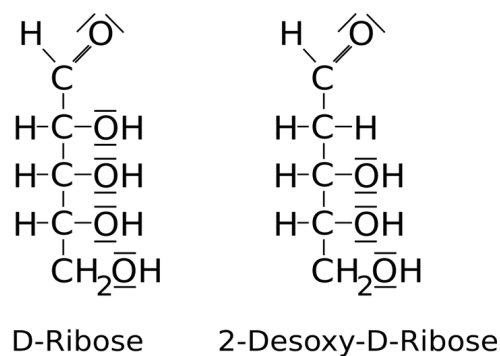
Aldotetrosen besitzen zwei chirale C-Atome! Folglich existieren vier verschiedene Isomere, also zwei Enantiomerenpaare: D-/L-Erythrose und D-/L-Threose.



Pentosen

Auch von den Pentosen sind durch die Stereoisomerie mehrere Isomere möglich.

Eine Pentose, die Ribose, hat besondere Bedeutung, da sie im Erbgut des Menschen und jeden anderen Lebewesens millionenfach zu finden ist:



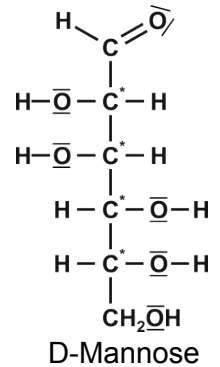
Beide Pentosen kommen im Erbgut jedes Lebewesens vor:

- D-Ribose in der RNA (Ribonucleinsäure)
- Desoxyribose in der DNA (Desoxyribonucleinsäure).

Hexosen

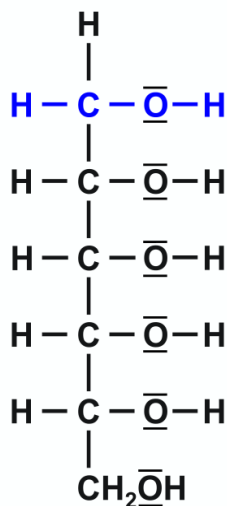
Monosaccharide (=Einfachzucker):

- Glucose (=Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$ - eine Hexose). Vorkommen in Honig, Obst, Süßigkeiten.
- Fructose (=Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$ - eine Hexose). Vorkommen in Obst.
- Galactose (=Schleimzucker, $C_6H_{12}O_6$ - eine Hexose). Wichtig für das Immunsystem. Bestandteil von Muttermilch).
- Mannose ($C_6H_{12}O_6$ - eine Hexose), Baustein vieler pflanzlicher Polysaccharide

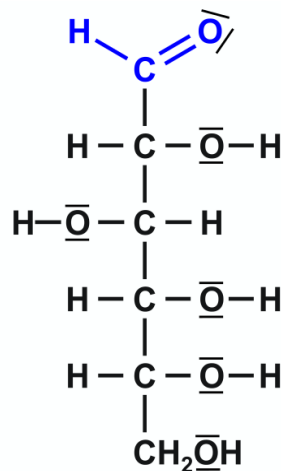


Vergleiche und lerne die Formeln der drei Aldosen und von Fructose auswendig!

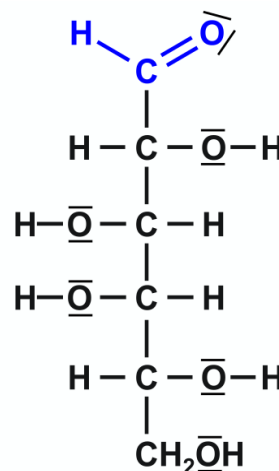
(Mindestvoraussetzung für alle kommenden Klausuren!)



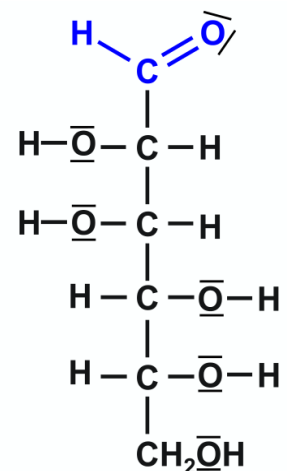
Sorbit: $C_6H_{14}O_6$



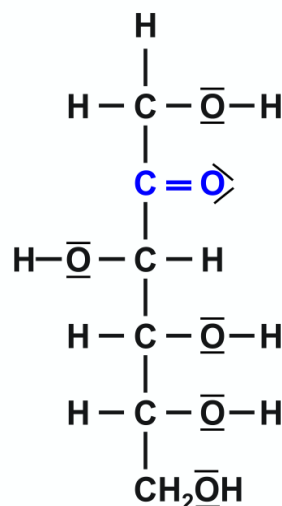
Glucose: $C_6H_{12}O_6$



Galactose: $C_6H_{12}O_6$



Manose: $C_6H_{12}O_6$



Fructose: $C_6H_{12}O_6$

Alle Zucker der Grafik liegen in der D-Form vor.

Monosaccharide, Disaccharide, Polysaccharide

Du kennst nun Zucker mit 3,4,5 oder 6 Kohlenstoffen. Man nennt sie Monosaccharide (=Einfachzucker). Aber das ist noch nicht alles. Die Kohlenhydrate sind eine weit umfangreichere Gruppe. Unter anderem kommt dies durch eine Verkettung der einzelnen Monosaccharide.

Monosaccharide (=Einfachzucker):

- Hexosen: Glucose, Fructose, Galactose, Mannose
- Pentosen: Ribose $C_5H_{10}O_5$
Desoxyribose $C_5H_{10}O_4$
Ribulose $C_5H_{10}O_5$ } bei Nukleinsäuren
- Triosen: Glycerinaldehyd $C_3H_6O_3$

Disaccharide (=Zweifachzucker)¹:

- Saccharose (=Rohrzucker): Vorkommen in Rüben und Zuckerrohr, Süßigkeiten, (Haushaltszucker)
- Lactose (=Milchzucker): Vorkommen in Milch und Milchprodukten, Süßigkeiten, Medikamenten, uvm.)
- Maltose (=Malzzucker): Vorkommen in Bier, Brot

Polysaccharide (=Vielfachzucker):

- Amylose (=Stärke): Vorkommen in fast jeder Pflanze, Getreide (Mehl), Kartoffeln, Gemüsen
- Glycogen: Zwischenenergiespeicher beim Menschen.
- Cellulose: Aufbaustoff für Pflanzen. Vor allem im Holz enthalten (Papierherstellung)
- Pektin: Aufbaustoff für Pflanzen. Vorkommen in Getreide (nur Vollkornmehl!), Gemüse, Hülsenfrüchten und Obst.
- Chitin: Bestandteil von Zellwänden bei allen Pilzen sowie dem Exoskelett bei Insekten, Spinnen und Krebsen.



In Backwaren sind viele Kohlenhydrate enthalten

¹ Oft auch Oligosaccharide (=Mehrfachzucker) aus 2-8 Monomeren genannt. V.a. kennt man aber die Disaccharide wie Maltose und Saccharose

Verdauung von Kohlenhydraten

Fast alle Kohlenhydrate können vom Menschen verdaut werden. Einige Polysaccharide allerdings nicht. Damit sie durch die Mundschleimhaut, die Magenwand sowie die Darmwand in das Blut gelangen, müssen sie immer erst in Einfachzucker umgewandelt werden. Dazu gibt es Spaltungsenzyme in den jeweiligen Organen. Fehlen diese Enzyme, so liegt eine Unverträglichkeit vor. Der entsprechende Zucker kann nicht verdaut werden.

Bei Polysacchariden dauert dieser Vorgang etwas länger, da sie in mehreren Schritten zu Monosacchariden abgebaut werden. Ihre Sättigungswirkung dauert demzufolge länger an.

Cellulose und Pektin sind nicht vom Menschen verdaubar. Die notwendigen Enzyme fehlen. Sie gelangen unverdaut in den Enddarm und werden dort von Bakterien verdaut. Dies ist gut für das menschliche Immunsystem (der Darm ist mit seinem Mikrobiom (auch „Darmflora“ genannt, eine Art „Trainingslager“). Sie werden deshalb auch als Ballaststoffe bezeichnet.

Aufgaben:

1. Woran kann man erkennen, dass die Reaktion von H_2SO_4 mit Zucker nicht allein auf die Wasser entziehende Wirkung der Schwefelsäure zurückzuführen ist?
2. Worauf ist die besonders schnelle Aufnahme von Traubenzucker in das Blut zurückzuführen?
3. Definiere den Begriff Kohlenhydrat

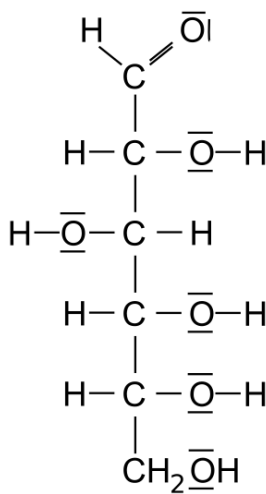
Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Zucker>

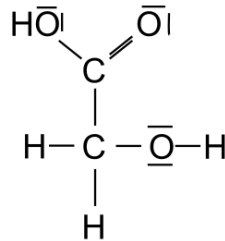
<https://de.wikipedia.org/wiki/Pektin>

Anwendung des Gelernten: Welche Verbindungen sind Kohlenhydrate?

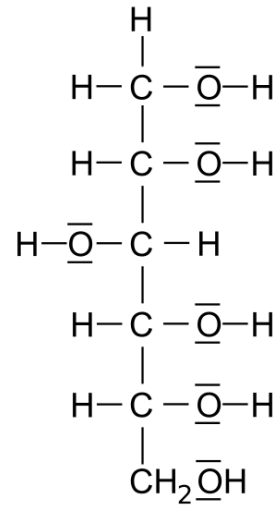
Welche der Verbindungen sind Kohlenhydrate? Welche werden eine süße Wirkung haben und welche kannst Du benennen?



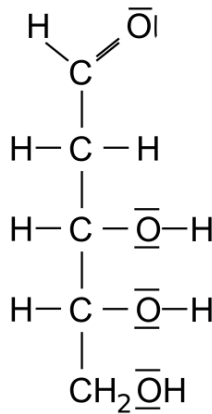
1.



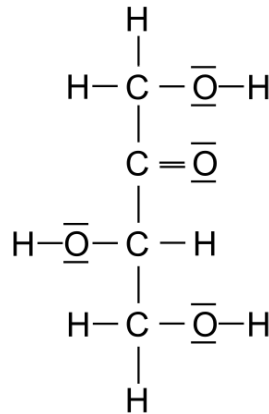
2.



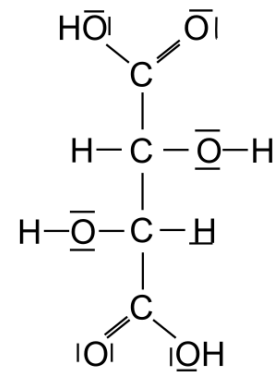
3.



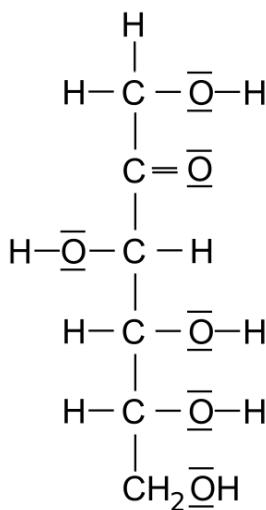
4.



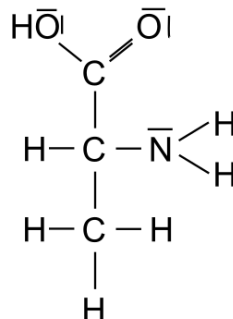
5.



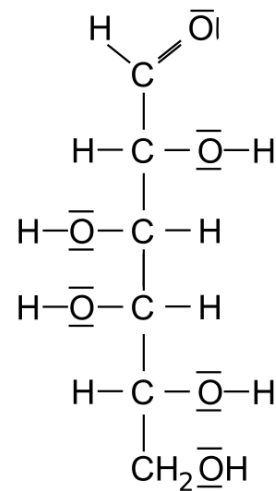
6.



7.



8.



9.

Lösung:

1. Glucose, 2. 2-Hydroxy-Essigsäure, 3. Sorbit (Zuckerersatzstoff), 4. Desoxyribose, 5. Treose, 6. Weinsäure, 7. Fructose, 8. Alanin (Aminosäure), 9. Galactose

Traubenzucker - Glucose - C₆H₁₂O₆ - eine Hexose

Vorkommen in Früchten, Honig, Blut d. Wirbeltiere (beim Mensch: Blutzuckerspiegel 100 mg/l)

Eigenschaften

- Glucose (=Traubenzucker) wurde früher Dextrose genannt. Nicht verwirren lassen ;-)
- weißer, leicht wasserlöslicher, süß schmeckender Feststoff
- positive Fehlingprobe => Aldehydgruppe => Aldohexose
- Ermittlung von Summen und Strukturformel ergibt:
 Elementaranalyse: C_xH_{2x}O_x
 Molekülmasse: 180u
 => **Summenformel:** C₆H₁₂O₆

Löslichkeit in Wasser
gut

Löslichkeit in Methanol
gering

Löslichkeit in Chloroform (HCCl₃)
keine

Löslichkeit in Hexan oder Benzin
keine

Verwendung:

- zum Süßen
- zur Konservierung (Marmelade)
- als Zuckercoleur z.B. in Cola (E150) (ist im Grunde verbrannter Zucker!)

Entstehung:

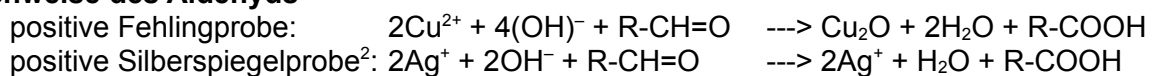
- in grünen Pflanzen durch Photosynthese

Bedeutung

- Energieträger und -speicher: Stärke, Glycogen
- dient zum Aufbau der Saccharose
- Baustoff: Cellulose

Nomenklatur

Es wird nur der Trivialname Glucose verwendet. Die genauere Bezeichnung 2,3,4,5,6 Pentahydroxy-1-Aldehyd habe ich ehrlich gesagt bisher nirgends gefunden ;-)

Reaktionen von Glucose**a) Nachweise des Aldehyds**

=> **Glucose ist ein Aldehyd**

Die Schiff'sche Probe fällt dennoch negativ aus, da sie im sauren Milieu abläuft und so eine Ringöffnung nicht möglich ist.

b) Reduktionseigenschaften

Glucose ist eine Polyhydroxyverbindung (tiefblauer Komplex mit Kupfer(II)Ionen), welche als Aldehyd seinen Reaktionspartner reduzieren kann (siehe z.B. bei der Fehlingprobe). Glucose selbst wird dabei oxidiert.

² = Tollensreaktion

Konstitutionsisomerie bei Kohlenhydraten: Stereoisomere - Enantiomere

Wenn Kohlenstoffe vier verschiedene Substituenten (auch Liganden genannt) haben, liegt optische Aktivität vor. Vergleicht man zwei solcher Verbindungen, die sich nur in der Anordnung ihrer vier Substituenten unterscheiden, so sind sie spiegelbildlich. Man nennt sie auch Stereoisomere.

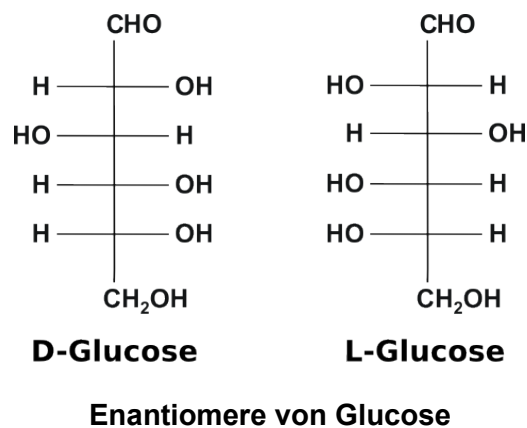
Stereoisomere haben immer die gleiche Summenformel und die gleiche Struktur (Konstitution). Aber sie unterscheiden sich durch ihre räumliche Anordnung (Konfiguration) der Atome.

Liegen nun mehrere solcher spiegelbildlichen Kohlenstoffen vor (=chirale Zentren), so gibt es den Sonderfall der Enantiomere! Hierbei handelt es sich um eine Form der Konfigurationsisomerie!

Chiralität (=Händigkeit) bezeichnet diese Art der Isomerie. Ein alltägliches Beispiel für ein Paar von Enantiomeren sind linke und rechte Schuhe.

Diese sind Konfigurationsisomere, die sich exakt Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, da alle spiegelbildlichen Kohlenstoffe entgegengesetzt sind. In enantiomeren Molekülen gibt es keine Symmetrieebene innerhalb des Moleküls.

Wie unterscheiden sich D-Glucose und L-Glucose?



Warum sind beide Moleküle nicht gleich? Weil in dieser Darstellung die Seitenketten nach vorne ragen, wenn man versucht die D-Form durch drehen in die L-Form zu bringen, dann zeigen die OH-Gruppen nach hinten!

Enantiomere sind Stereoisomere chemischer Verbindungen, die in ihrer Konstitution übereinstimmen.

=> D- und L-Glucose sind Enantiomere. Enantiomere unterscheiden sich in allen Stereozentren.

Enantiomere besitzen die gleiche Summenformel und die Verknüpfung der Atome ist in gleicher Weise vorhanden. Sie besitzen nur an den chiralen Kohlenstoffen eine entgegengesetzte Konfiguration. Die Strukturformeln eines Enantiomerenpaares verhalten sich zueinander wie Bild und Spiegelbild. Daher nennt man sie auch Spiegelbildisomere.

Enantiomere sind Stereoisomere chemischer Verbindungen, die sich in ihrer Konstitution decken und sich in den räumlichen Strukturen zu einem Gegenstück verhalten wie dessen (nicht-deckungsgleiches) Spiegelbild. Man nennt sie aufgrund dieser Tatsache auch Spiegelbildisomere.

Verfügt ein Kohlenstoff über vier verschiedene Substituenten, so handelt es sich um ein Chiralitätszentrum. Stereoisomere, welche sich in ihrer Konstitution nur in den Chiralitätszentren unterscheiden, heißen Enantiomere.

Verfügt ein Molekül über mehrere Chiralitätszentren, so spricht man von einem Diastereomer.

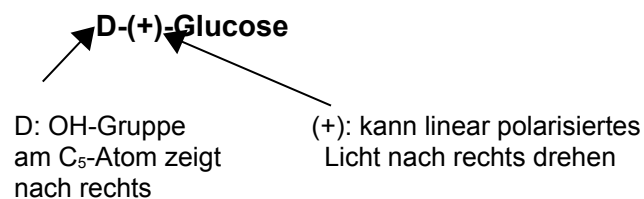
Chiralität = Händigkeit

- Oberstes Prinzip: Bei vier verschiedenen Substituenten liegt eine Asymmetrie bezüglich der Substituenten vor => diese Verbindung ist (zu 99%) optisch aktiv.
- Licht einer Polarisationsebene (z.B. aus einem Polarimeter) wird durch eine D-Glucose-Lösung gedreht. Je nach Drehrichtung wird der Zucker dann D-(+)- oder D-(-)- Glucose genannt. Auch von der L-Glucose gibt es eine + und eine - Form.
- Also Obacht: Drehung des Lichts nach + oder - ist nicht gleich D oder L!
- Ein Gemisch aus D- und L-Glucose (1:1) wird Racemat genannt. Es ist nicht mehr optisch aktiv.

**Zwei verschiedene Formen eines Moleküls (L-, D-Glucose) stehen sich wie Bild und Spiegelbild gegenüber und können also nie deckungsgleich sein.
(Vergleichbar mit linker und rechter Hand => chiral = Hand)**

In der Medizin wird der sogenannte GOD-Test (Glucose-Oxidase Test) eingesetzt. Durch ihn wird durch ein Enzym die D-Glucose nachgewiesen (Teststäbchen).

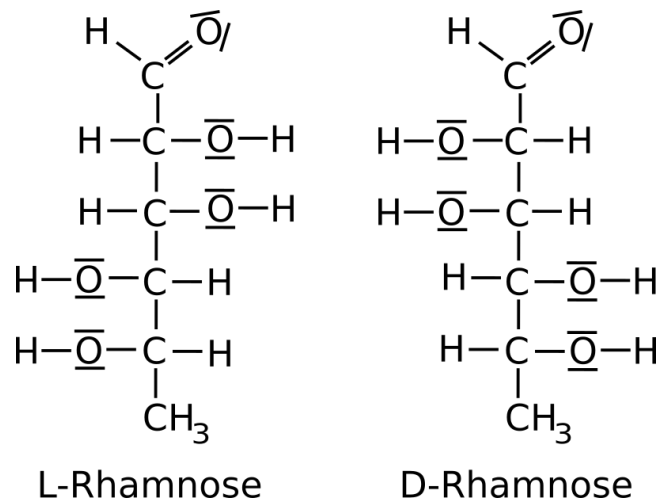
D-(+)-Glucose = Dexter - (+) – Glucose (*natürliche Glucose*)



Merke: D= Dexter = rechts; L = Levus = Links

In der Natur kommt in der Regel immer nur eine Form vor:

- L- und D-Glucose sind Enantiomere => sie sind chiral!
- Bei Kohlenhydraten kommt fast immer nur die D-Form vor.
Die bekannteste Ausnahme von dieser Regel ist die natürlich vorkommende L-Rhamnose:

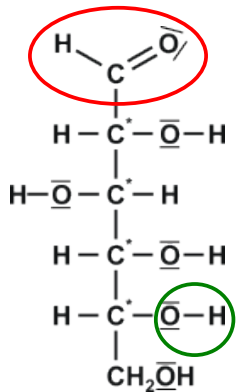


- bei Aminosäuren kommt immer nur die L- Form vor.

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Rhamnose>

Glucose in der Fischer-Projektion



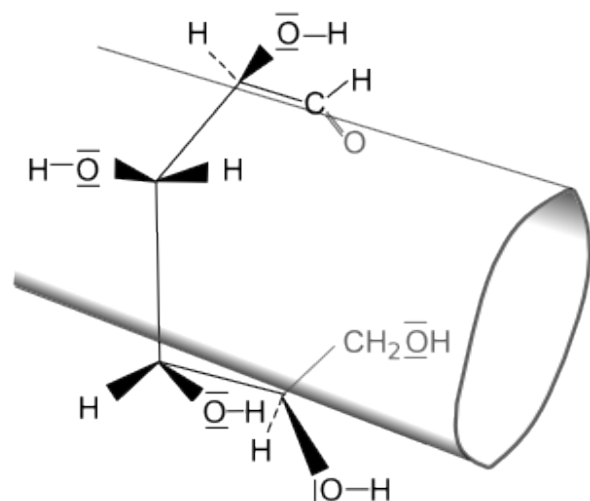
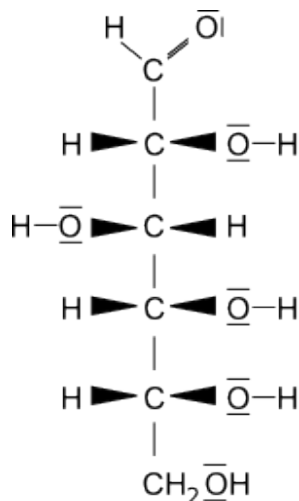
=> **Aldose** (=> **Glucose ist eine Aldohexose**)

=> Polyhydroxyalkohol

=> Merke: Anordnung der Hydroxidgruppen: „Tatütata“

=> OH-Gruppe rechts => **D-Glucose** (die untere OH-Gruppe bestimmt ob D oder L vorliegt)

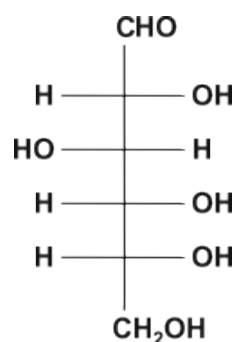
Vorstellung für die Fischerprojektion: Die Kohlenstoffkette (hier am Beispiel von D-Glucose) wird um eine Rolle gewickelt, dabei zeigen die Substituenten nach vorn, von der Rolle weg.



Zum Erstellen der Fischerprojektion (nach Emil Fischer, 1891):

- Ordnet man die Kohlenstoffe senkrecht an und zwar so, dass der am höchsten oxidierte Kohlenstoff (also der mit der höchsten Oxidationszahl!) oben steht. Das muss nicht zwangsweise das C am Ende der Kette sein!
- Die weiteren Substituenten werden an das Ende von waagerechten Linien gezeichnet. Die waagerechten Bindungen stehen horizontal und zeigen immer zum Betrachter hin (deshalb verwendet man auch manchmal die Keilform, wie oben).

Die Kohlenstoffatome werden übrigens oft gar nicht gezeichnet (siehe rechts). Sie befinden sich logischerweise an den Schnittpunkten der vertikalen und horizontalen Linien.



Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Fischer-Projektion>

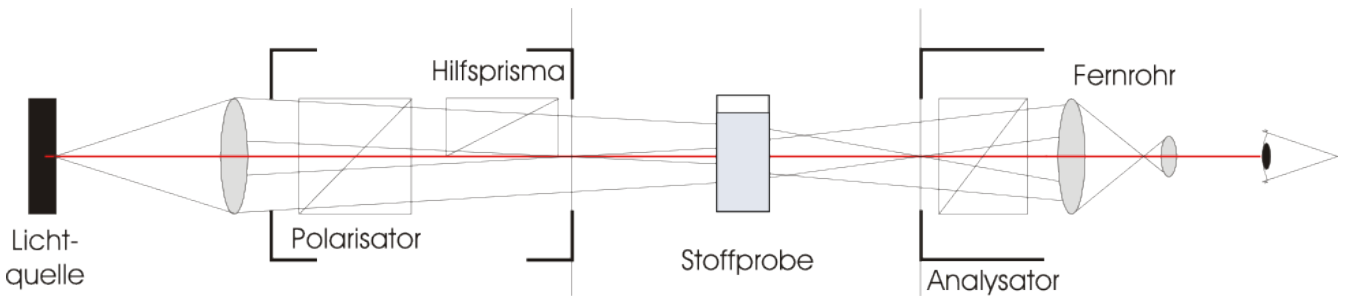
Zum Erstellen der Fischerprojektion (nach Emil Fischer, 1891):

- Ordnet man die Kohlenstoffe senkrecht an, und zwar so, dass der am höchsten oxidierte Kohlenstoff (also der mit der höchsten Oxidationszahl!) oben steht. Das muss nicht zwangsweise das C am Ende der Kette sein!
- Die weiteren Substituenten werden an das Ende von waagerechten Linien gezeichnet. Die waagerechten Bindungen stehen horizontal und zeigen immer zum Betrachter hin (deshalb verwendet man auch manchmal die Keilform, wie oben).

Die Kohlenstoffatome werden übrigens oft gar nicht gezeichnet (siehe rechts). Sie befinden sich logischerweise an den Schnittpunkten der vertikalen und horizontalen Linien.

Optische Eigenschaften von Glucose - Polarimetermessung des Drehwinkels von Glucose

V: Eine D-Glucoselösung wird in einen Polarimeter gehalten.



Quelle Bild: Public Domain von Wikicommonsuser Magnus Manske - Danke <https://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Halbschattenpolarimeter.svg>

B: Man kann beobachten, dass die Polarisation (Schwingungsebene) des Lichts gedreht wird.

S: Die Glucoselösung ist offensichtlich optisch aktiv. Liegt eine reine Lösung vor, so dreht sie die Ebene des Lichts.

=> Informiere Dich, was polarisiertes Licht ist (siehe auch die Links unten).

Vergleiche mit dem einfachsten Zucker (Glycerinaldehyd)

Stäbchenmodell

=> Fischer Projektion

=> Spiegelbildisomer, Enantiomere liegen vor

Zusatzinformation:

https://de.wikipedia.org/wiki/Polarisiertes_Licht

<https://de.wikipedia.org/wiki/Polarimeter>

Die Fehling'sche Lösung als Aldehydnachweis bei Glucose

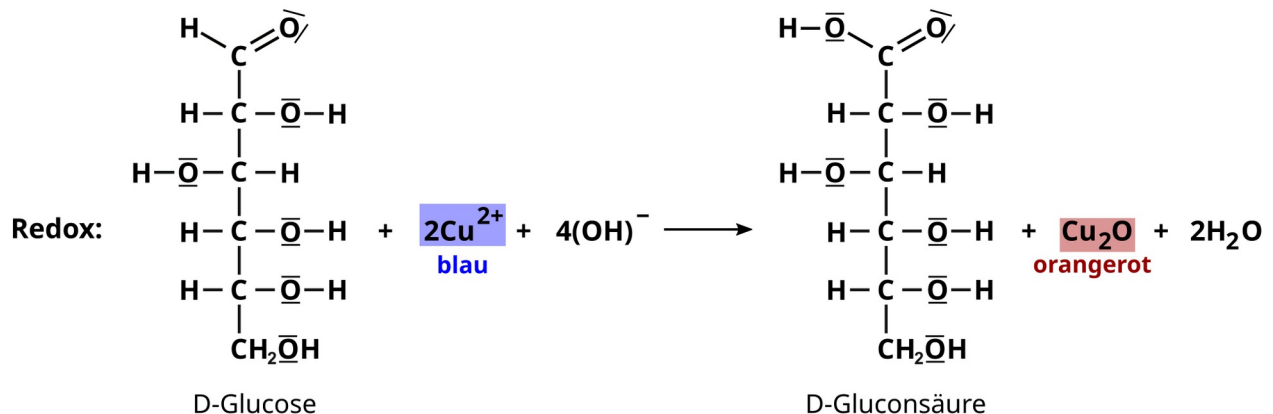
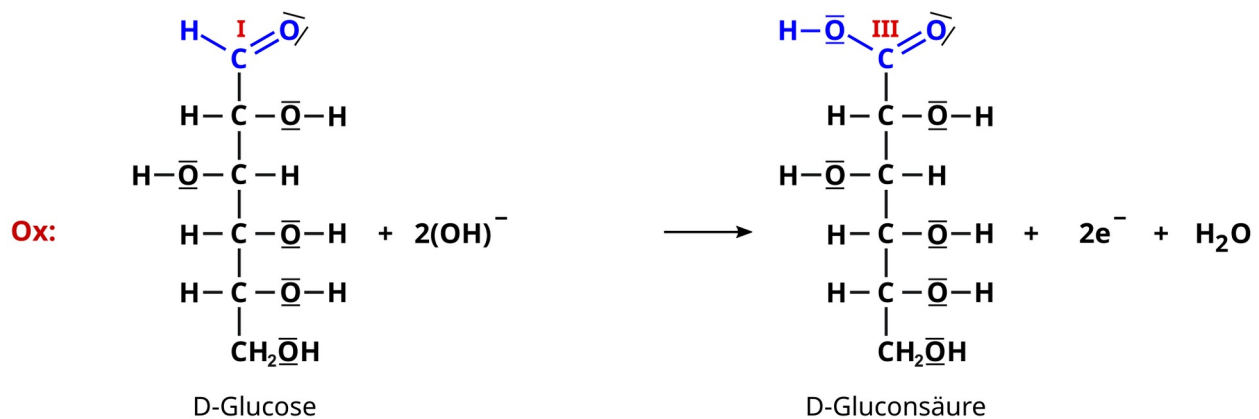
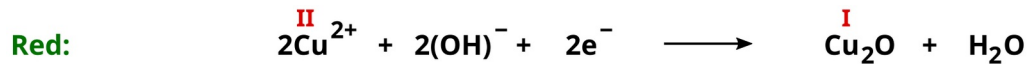
Der Chemiker Hermann von Fehling bemerkte beim Erhitzen von Aldehyden einen orangerot gefärbten Niederschlag, wenn diese vorher mit seiner nach ihm benannten Fehling Lösung (alkalische Lösung eines Kupfer(II)-tartrat-Komplexes) versetzt wurden.

V: Zu Glucose wird Fehling Lösung zugefügt und vorsichtig erhitzt.

Fehlinglösung I = Kupfer(II)-sulfatlösung; Fehlinglösung II = Kaliumnatriumtartratlösung.

B: Orangeroter Niederschlag.

S: Glucose ist eine Aldose (ein Aldehyd!). Sie reagiert mit der Fehlinglösung in einer Redoxreaktion und oxidiert dabei zur Gluconsäure. Gleichzeitig wird das Cu^{2+} -Ionen zu Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) reduziert.



Tipp: Schau Dir bei Redoxreaktionen von Aldosen in Aufgaben nur den Kohlenstoff der Aldehydgruppe an. Alle anderen können zwar auch oxidieren, aber man betrachtet diese Kohlenstoffe in der Regel nicht!

Merke:

- Oxidation des Aldehyds zur Carbonsäure (z.B. Glucose zur Gluconsäure)
- Reduktion von blauen Kupfer(II)-Ionen zu rotem Kupfer(I)-oxid.
- Glucose ermöglicht die Reduktion des Partners durch ihre eigene Oxidation. Glucose ist somit ein Reduktionsmittel (Merke: Das Reduktionsmittel wird selbst oxidiert).

Glucose ist ein Zucker mit reduzierenden Eigenschaften!

Die Kupfer-(II)-Ionen werden selbst reduziert und ermöglichen durch die Aufnahme der Elektronen die Elektronenabgabe durch Glucose. Cu^{2+} ist also das Oxidationsmittel (Merke: Das Oxidationsmittel wird selbst reduziert).

Reduzierende Eigenschaften von Glucose

Durch die Oxidation der Glucose wird den Kupferionen also die Reduktion ermöglicht. Man spricht von den „reduzierenden Eigenschaften“ der Glucose (Nachweis durch positive **Silberspiegelprobe** oder **Fehlingprobe**). Die Schiff'sche Probe hingegen verläuft negativ, da in wässrigen Lösungen die Glucose überwiegend in Ringform vorliegt und somit die Kettenform blockiert ist => es ist kaum Aldehyd vorhanden.

Da die Fehlingprobe chemisch sensibler ist, kann sie die geringen Mengen dennoch nachweisen. Die Schiff'sche Probe hingegen ist vergleichsweise „unsensibel“. Vorliegende geringe Aldehydmengen reichen also nicht für eine positive Schiff'sche Probe aus.

Glucose ist für viele Tiere der Hauptenergieträger schlechthin. Er wird von Pflanzen bei der Photosynthese produziert und dient in der Natur als Ausgangsstoff für viele weitere Produkte, wie z.B. Stärke oder Cellulose. Viele dieser Produkte werden im Laufe der Verdauung beim Menschen zuerst wieder in Glucose umgewandelt, dann ins Blut aufgenommen und letztlich von den Zellen in der Zellatmung wieder zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert.

Zusatzinformationen:

Eindeutige (also spezifische) Nachweise für Glucose (bzw. Fructose liefert für Glucose der Glucoseoxidaseteststreifen, für Fructose die Seliwanoff-Probe).

Aufgaben:

1. Erstelle die Reaktionsgleichung für eine positive Fehlingreaktion mit Ethanal, Propanal, Aceton.
2. Welches Ergebnis erwartest Du für die Fehlingreaktion mit Fructose? Überprüfe es im Labor!



Versuche zu den reduktiven Eigenschaften

a) Blaues Wunder (Methylenblau und Glucose)

In einem Erlenmeyerkolben oder einem Rundkolben werden 20g Glucose in 100 ml Wasser aufgelöst. Dann wird so lange Methylenblau hinzugefügt, bis die Lösung tintenblau ist.

Dann wird etwas Natronlauge hinzugefügt (10-20ml einer ca. 1molaren NaOH oder einfach 3 Pastillen festes Natriumhydroxid). Das Gefäß wird mit einem Stopfen leicht (!) verschlossen.

Achtung, den Stopfen nicht fest reindrücken!

Nun wird alles auf ca. 40°C mit dem Brenner vorsichtig erhitzt.

B: Die Blaufärbung verschwindet beim Erwärmen - kehrt aber beim kräftigen Schütteln oder Rühren der Lösung zurück.

S: Der Farbstoff Methylenblau ist in seiner oxidierten Form blau. Wird er von Glucose (zu einer farblosen Leukoform) reduziert, verliert er die blaue Farbe (aus Glucose entsteht dabei Gluconsäure). Diese Redoxreaktion läuft im alkalischen Milieu ab.

Wird die farblose reduzierte Form gerührt, kommt er erneut zur Oxidation durch den eintretenden Luftsauerstoff, sodass wieder Methylenblau entsteht.

Der Vorgang ist so lange wiederholbar, bis keine reduzierende Glucose in der Lösung mehr vorliegt.

b) Reduktion von KMnO_4 durch Glucose

V: Eine Spatelspitze Glucose wird mit 2ml Wasser und mit einigen Tropfen KMnO_4 -Lösung versetzt und geschüttelt.

B: Die violette Lösung verfärbt sich braun.

S: Glucose reduziert das violette KMnO_4 zu braunem MnO_2 . Aus Glucose bildet sich Gluconat.

c) Farben beim Kippen ;-)

V: In einem Becherglas werden genau 6,0g NaOH werden in 200ml Wasser aufgelöst.

In einem zweiten Becherglas werden 700ml 36°C warmes Wasser gefüllt und dann 14,0g Glucose aufgelöst. Beide Lösungen werden zusammen geschüttet und abschließend werden 0,06g Indigokarmin hinzugegeben. Nun kann man das Gemisch in ein anderes Gefäß (z.B. einen Eimer) schütten.

B: Die Farbe verändert sich bei Sauerstoffkontakt. Nach einiger Zeit stellt sich die ursprüngliche Farbe wieder ein (grün -> rot)

S: Glucose reduziert das rote Indigokarmin, welches sich dadurch grün färbt. Erneuter Sauerstoffkontakt führt zu erneuter Oxidation (=> Rotfärbung).

Eine Besonderheit der Zucker in Wasser - Ringschluss durch Halbacetalbildung

V: Zu Glucoselösung wird Fuchsin-schweflige Säure zugefügt (Fuchsin-schweflige Säure ist ein nicht ganz so empfindlicher Aldehydnachweis. In Gegenwart eines Aldehyds färbt sie sich violett).

B: Kein Farbumschlag!

S: Da Glucose eine Aldose ist, wie mit der positiven Fehlingreaktion ja auch bewiesen wurde, müsste der Nachweis mit fuchsin-schwefliger Säure auch positiv verlaufen. Tut er aber nicht!

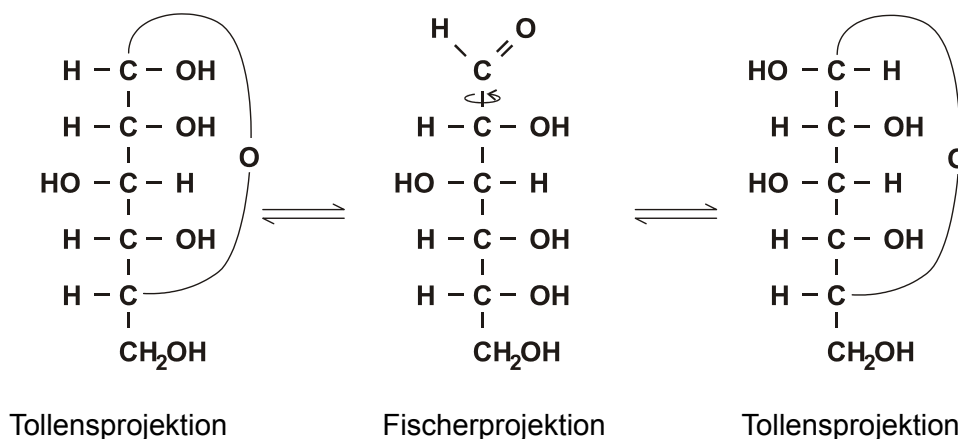
=> Die Aldehydgruppe wurde verändert!

Die offenkettige (und dir bisher bekannte) Form der Glucose kommt in Wasser nur mit ca. 0,003% tatsächlich vor! 99,997% der Glucosemoleküle kommen in einer Ringform vor. Sie entsteht durch die innermolekulare (=intramolekulare) Reaktion von Alkoholgruppe und Aldehydgruppe (=Halbacetalbildung). Es findet ein Ringschluss über eine Sauerstoffbrücke statt. Da bei diesem Ringschluss die Aldehydgruppe angegriffen wird (und das Aldehyd C oxidiert wird), liegt zu 99,997% kein Aldehyd vor. Die verbleibenden 0,003% reichen für einen Nachweis der (sensibleren) Fehlingreaktion aus, aber nicht für den Nachweis mit fuchsin-schwefliger Säure.

Eine weitere Besonderheit kommt nun durch den Ringschluss zutage:

Da der Kohlenstoff der Aldehydgruppe frei drehbar ist, kann der Ringschluss stattfinden, während das O links oder rechts ist. Demzufolge zeigt es im Ring nach oben oder unten! Man unterscheidet deshalb zwischen einer α - und eine β -Form (**bei der α -Form zeigt das OH am ersten C nach unten, bei der β -Form zeigt es nach oben**).

Der Sechsring wird auch Pyranring genannt (=> bei Glucose: Glucopyranose).



Bitte nicht verwechseln:

Die α - und β -Form sind nicht zu verwechseln mit der D und L-Form! Es gibt eine α - und eine β -D-Glucose sowie eine α - und eine β -L-Glucose.

Das Vorliegen in der Ringform in wässrigen Lösungen erklärt auch das Versagen der Schiff'schen Probe. Es liegt zu über 99,9% kein Aldehyd vor!³

Die Schiff'sche Probe ist für derart geringe Mengen (0,003% Aldehyd) nicht empfindlich genug.

³ Im Grunde sind nur Aldehydnachweise möglich, bei denen die Aldehydform aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

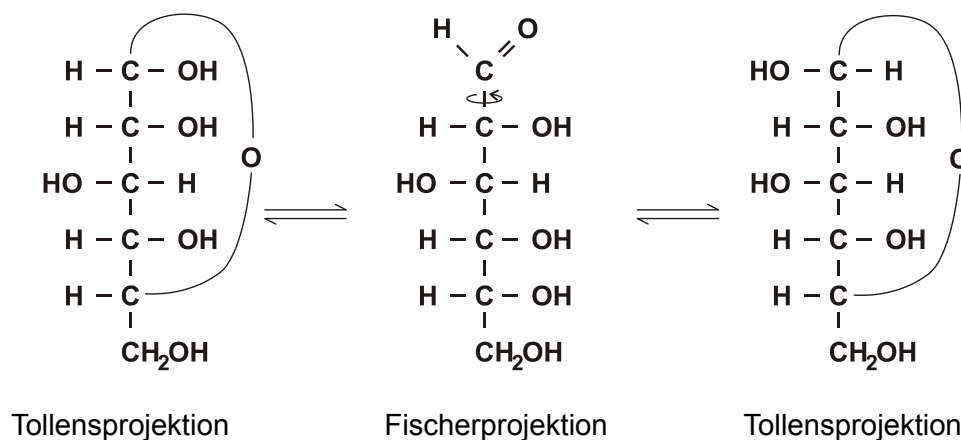
AB: Eine Besonderheit der Zucker in Wasser - Ringschluss durch Halbacetalbildung

Die offenkettige (und dir bisher bekannte) Form der Glucose kommt in Wasser nur mit ca. 0,003% tatsächlich vor! 99,997% der Glucosemoleküle kommen in einer Ringform vor. Sie entsteht durch die innermolekulare (=intramolekulare) Reaktion von Alkoholgruppe und Aldehydgruppe (=Halbacetalbildung). Es findet ein Ringschluss über eine Sauerstoffbrücke statt. Da bei diesem Ringschluss die Aldehydgruppe angegriffen wird (und das Aldehyd C oxidiert wird), liegt zu 99,997% kein Aldehyd vor. Die verbleibenden 0,003% reichen für einen Nachweis der (sensibleren) Fehlingreaktion aus, aber nicht für den Nachweis mit fuchsin-schwefliger Säure.

Eine weitere Besonderheit kommt nun durch den Ringschluss zustage:

Da der Kohlenstoff der Aldehydgruppe frei drehbar ist, kann der Ringschluss stattfinden, während das O links oder rechts ist. Demzufolge zeigt es im Ring nach oben oder unten! Man unterscheidet deshalb zwischen einer α - und eine β - Form (**bei der α -Form zeigt das OH am ersten C nach unten, bei der β -Form zeigt es nach oben**).

Der Sechsring wird auch Pyranring genannt (=> bei Glucose: Glucopyranose).

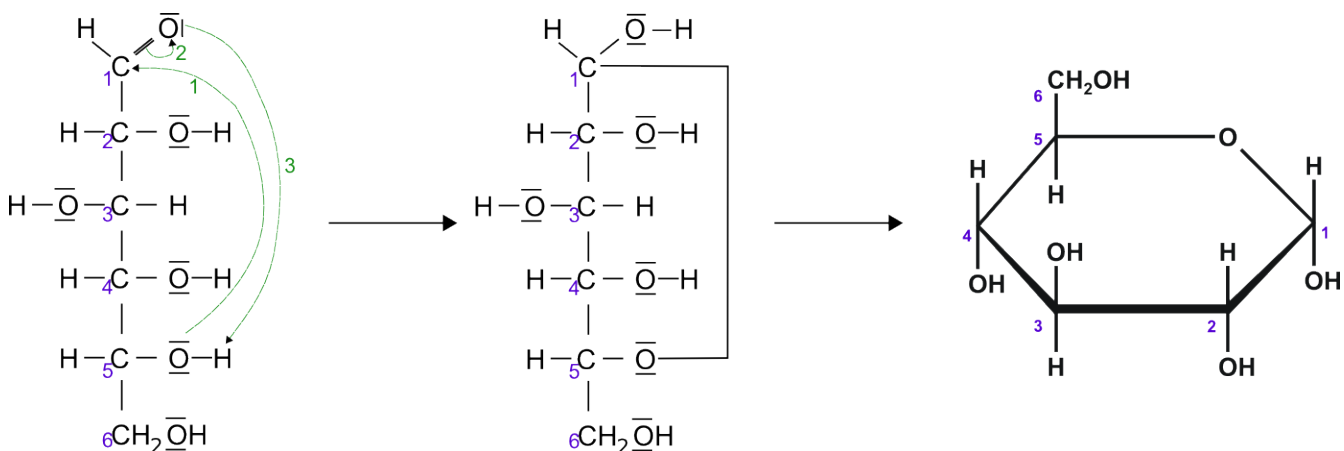


Bitte nicht verwechseln:

Die α - und β -Form sind nicht zu verwechseln mit der D und L-Form! Es gibt eine α - und eine β -D-Glucose sowie eine α - und eine β -L-Glucose.

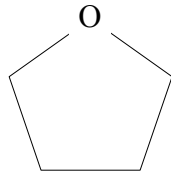
Der Mechanismus der Ringbildung

Beschreibe mit Deinen Worten den ablaufenden Mechanismus genau!

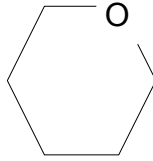


Siehe auch:

https://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Glucose_Fisher_to_Haworth.gif

Tipp zum Merken der Begriffe Furanose und Pyranose:

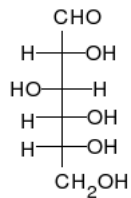
Furan



Pyran

Siehe auch:

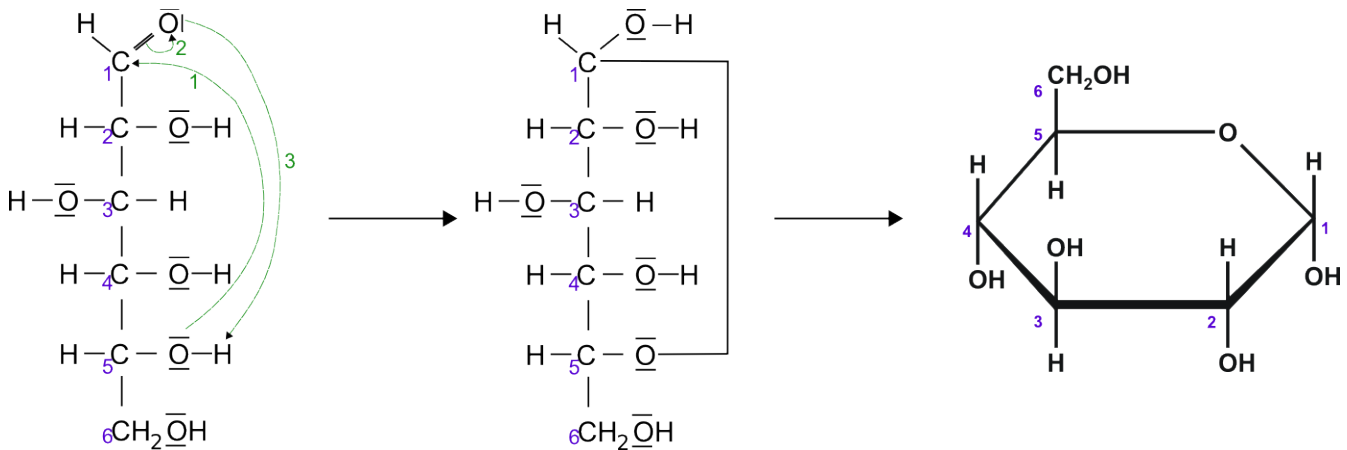
https://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Glucose_Fisher_to_Haworth.gif

Ringbildung als Animation:

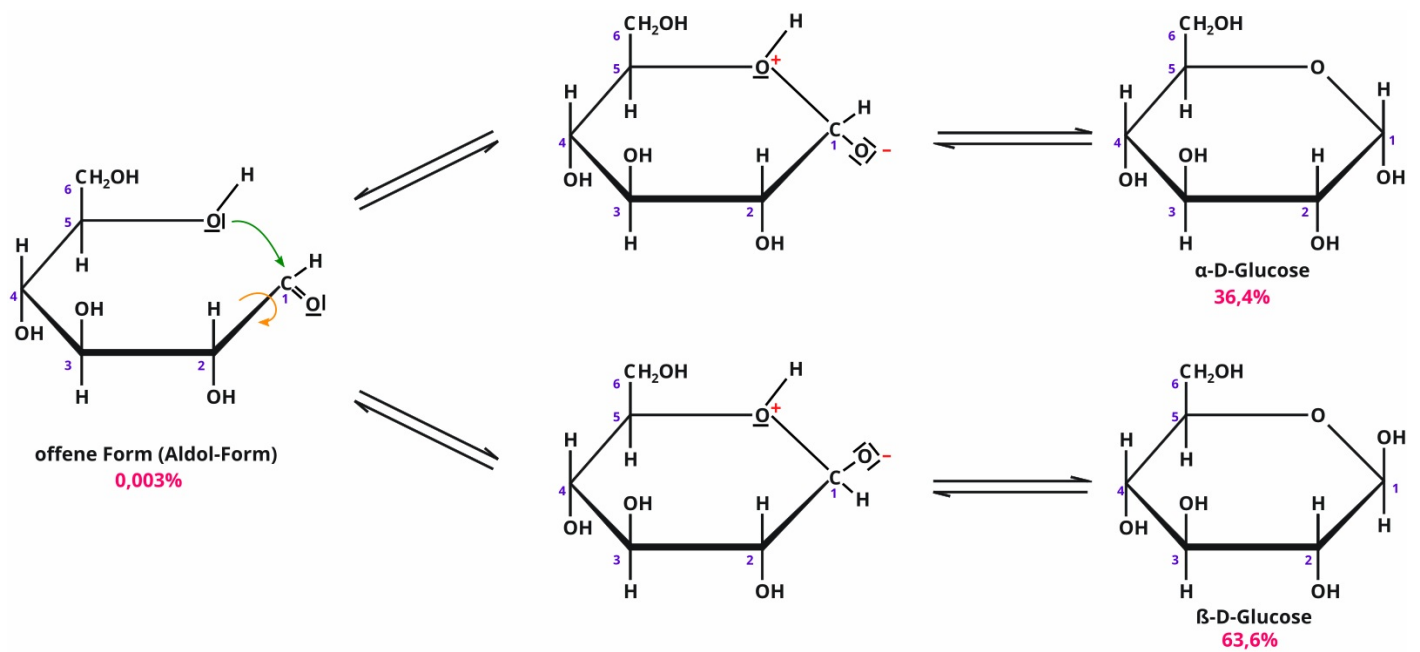
Quelle Bild: [GNU-Lizenz für freie Dokumentation](#), Version 1.2 & [Creative-Commons-Lizenz „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“](#) by Wikicommonsuser Wikimuzg; https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Glucose_Fisher_to_Haworth.gif

Der Mechanismus der Ringbildung

Beschreibe mit Deinen Worten den ablaufenden Mechanismus genau!



Wenn man die kettenförmige Glucose gleich in Haworth-Projektion zeichnet, sieht es so aus:

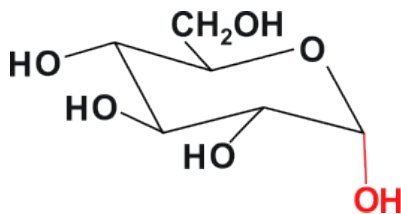


Das anomere Kohlenstoffatom - die Besonderheit beim Ringschluss

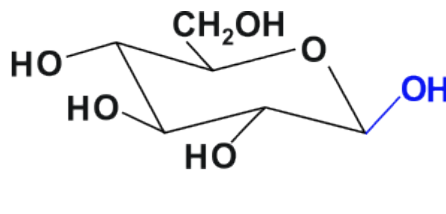
Durch den Ringschluss kommt es zu einer weiteren Besonderheit: Ein zusätzliches chirales Kohlenstoffatom entsteht. Dieses wird als anomeres C-Atom bezeichnet. Die an ihm befindliche alkoholische Gruppe wird als anomere Hydroxidgruppe bezeichnet.

=> Es gibt durch den Ringschluss immer zwei Formen, welche mit α und β bezeichnet werden.

Eine weitere Möglichkeit: Perspektivische Darstellung von Zuckerringen



α -D-Glucose



β -D-Glucose

Als anomeres Kohlenstoffatom wird bei Kohlenhydraten eine besondere Art von Isomerie bezeichnet. Es entstehen dabei Diastereomere, die sich jeweils nur in der Konfiguration am anomeren Zentrum unterscheiden. Das anomere Kohlenstoffatom ist ein dabei durch den Ringschluss neu gebildetes Chiralitätszentrum.

Das anomere Kohlenstoffatom ist jenes, an dem es zum Ringschluss kommt. Es war in der Fischerprojektion das am höchsten oxidierte Kohlenstoffatom (also der Aldehyd- oder Ketonkohlenstoff), der später Teil des Ringes wurde. Da die Bindung dieses Kohlenstoffes in der offenen Form frei drehbar ist, aber in der geschlossenen eben nicht mehr, kann es nach dem Ringschluss zu zwei verschiedenen Formen, der Alpha- und der Betaform kommen. In der Alphaform zeigt die Hydroxidgruppe in der Haworthprojektion nach unten, die Betaform nach oben.

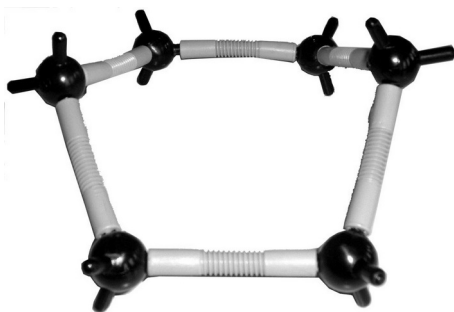
Beachte, das Molekül ist nicht eben oder planar, wie z.B. das Benzol!

Zusatzinformationen:

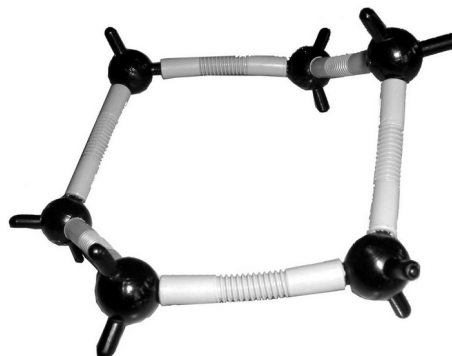
<https://de.wikipedia.org/wiki/Anomere>

Sessel oder Wanne?

Cyclische Sechsringe unterscheiden sich in ihrer Form. Man kennt die Sesselform und die Wannenform. Das Glucosemolekül liegt v.a. in der Sesselform vor.



Wannenkonformation



Sesselkonformation

Das Phänomen der Mutarotation

Wenn man je reine wässrigen Lösungen von α -D-Glucose und β -D-Glucose im Polarimeter untersucht misst man für α -D-Glucose: $+112^\circ$ Drehwinkel, für β -D-Glucose: $+19^\circ$ Drehwinkel.

Wartet man nun einige Zeit nach dem Lösen in Wasser von α - bzw. β -Glucose, verändert sich der Drehwinkel bis zu einem konstanten Wert von 53° verändert. Es liegt also kein 1:1-Gemisch beider Formen vor.

=> Es liegt eine Umwandlung der α - in die β -Form vor.
Dieses Phänomen nennt man Mutarotation.

=> α - bzw. β -Glucose wandeln sich von der Kettenform in die Ringform um, bis sich ein Gleichgewicht einstellt.

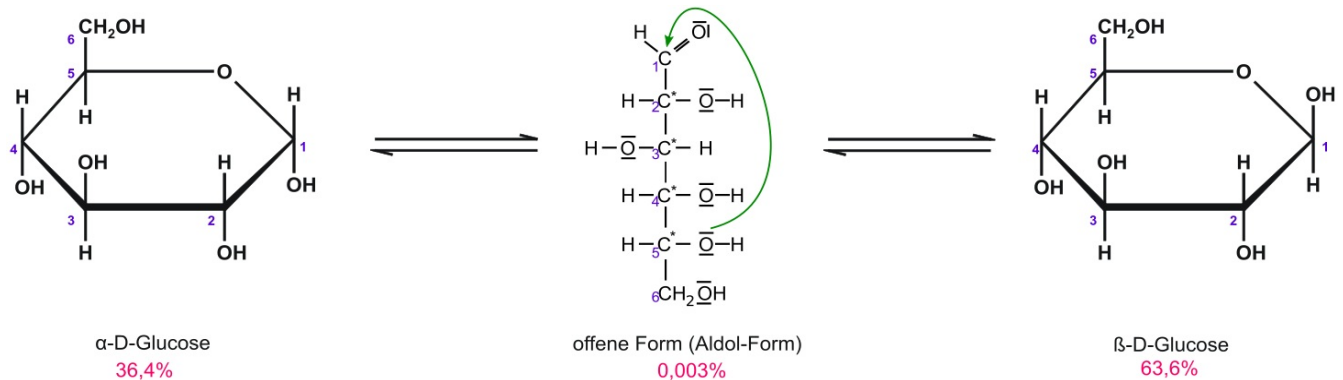


Abbildung: Das Gleichgewicht der offenen Form mit den beiden Ringformen

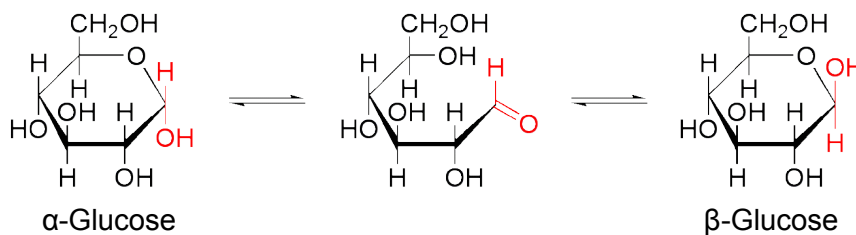


Abbildung: Ablauf der Mutarotation

- Durch den Ringschluss entsteht ein neues, (5.) Asymmetriezentrum. Es entstehen 2 Isomere mit unterschiedlicher Stellung der Hydroxygruppe am C1-Atom.
- Keine Spiegelbildisomere, also Diastereomere (nicht Enantiomere).
- Diastereomere, die sich nur durch die Konfiguration am C1 unterscheiden => Anomere.
- Cyclische Zucker-6-Ringe bezeichnet man als Pyranosen.

In wässriger Lösung und in Verbindungen kommt Glucose in Ringform vor. Da das C₁-Atom asymmetrisch ist, gibt es zwei unterschiedliche Formen, man bezeichnet sie aber nicht als Stereoisomere, sondern als Anomere.

(Liegt die OH-Gruppe des C₁ wie die des C₂, so ist es α -Glucose, liegt sie entgegengesetzt, ist es β -Glucose)

Die offene Kettenform und die beiden Ringformen stehen miteinander im chemischen Gleichgewicht. Die Umwandlung der Formen ineinander, bezeichnet man als Mutarotation.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Die Umwandlung der beiden Glucoseformen kann im Polarimeter beobachtet werden:

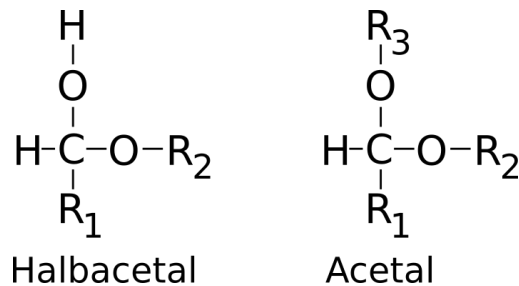
- Reine α -D-Glucose hat einen spezifischen Drehwinkel von $+112^\circ$.
- Reine β -D-Glucose hat einen spezifischen Drehwinkel von $+18,7^\circ$.

Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein $\Rightarrow$ der neue Drehwinkel beträgt $+52,7^\circ$.

Die Zugabe von Säure oder Base beschleunigt diesen Vorgang, da die Gleichgewichtseinstellung dann über die offenkettige Aldehyd-Form abläuft.

Wie kommt die Ringbildung genau zustande?

Die Aldehydgruppe am C_1 reagiert mit der Hydroxygruppe am C_5 unter Ausbildung eines innermolekularen Halbacetals⁴ $\Rightarrow$ Ringschluss. Wie man leicht erkennt, liegt keine Aldehydgruppe mehr vor!



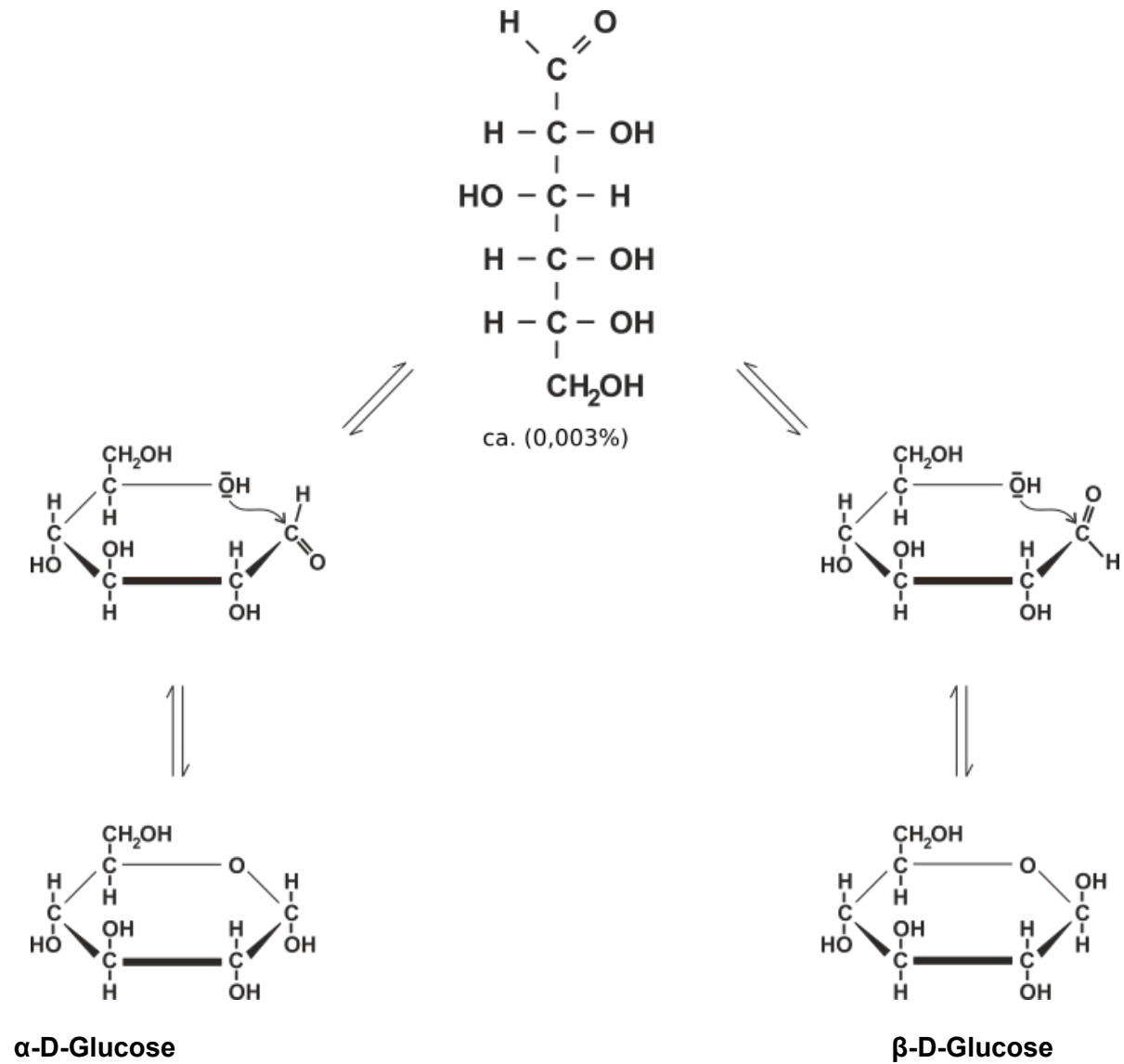
Aufgabe:

1. Warum zeigt die Schiff'sche Probe keinen positiven Nachweis? (Warum funktionieren aber die anderen Nachweise?)

Der Nachweis bei der Schiff'sche Probe erfolgt nur über offene Aldehydform! Die Halbacetalgruppe am C_1 ist aber sehr reaktiv und kann deshalb zumindest von Ag^+ und Cu^{2+} Ionen oxidiert werden.

$\Rightarrow$ Silberspiegelprobe positiv

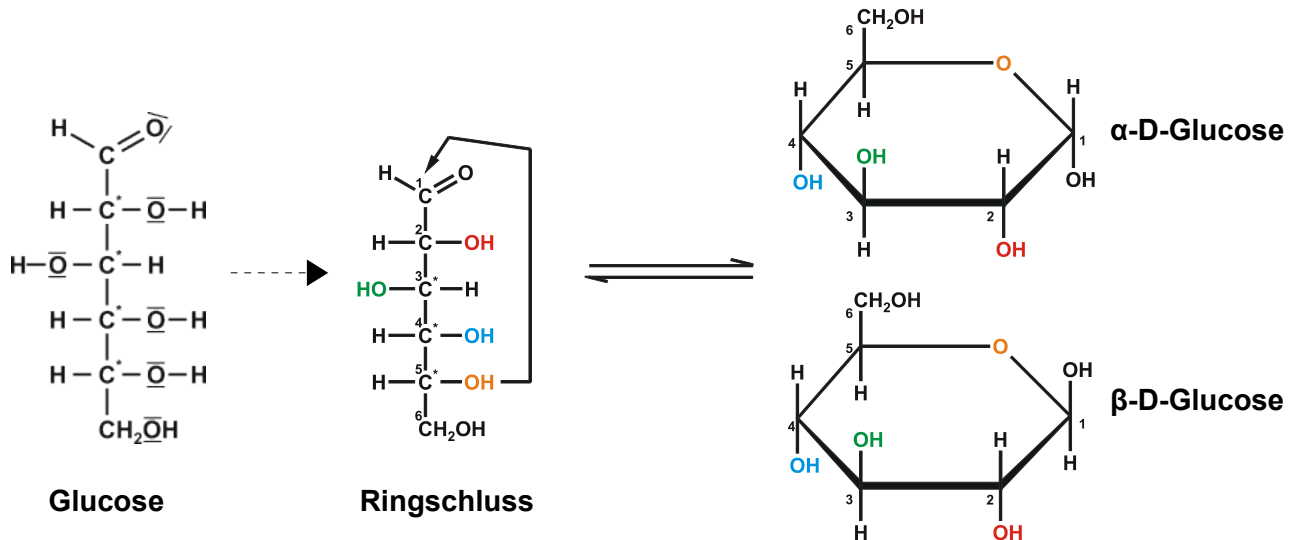
⁴ Halbacetale bilden sich bei der Reaktion von Aldehyden mit Alkoholen.

Mutarotation: Halbacetalbildung bei Glucose im Detail

Die Haworth-Projektion zur Darstellung von ringförmigen Zuckern

Ringförmige komplexe organische Moleküle können sehr übersichtlich nach der Haworth-Formel dargestellt werden (benannt nach dem Chemiker Walter Norman Haworth).

Regeln für die Umwandlung der Fischer in die Haworthprojektion:



Regeln zur Erstellung der Haworth-Projektion:

- Das Molekül wird als ebenes Sechseck (bzw. Fünfeck) gezeichnet.
- Ein im Ring enthaltenes Sauerstoffatom wird so eingezeichnet, dass es bei Fünfringen vom Betrachter weg zeigt, bei Sechsringen kommt es in die hintere rechte Ecke.
- Die Kohlenstoffatome werden im Uhrzeigersinn nummeriert.
- Substituenten werden mit einer senkrechten Linie ober- bzw. unterhalb des Rings gezeichnet.
- Substituenten, die in der Fischer-Projektion nach rechts zeigen, werden in der Haworth-Projektion nach unten eingezeichnet, Substituenten, welche nach Links zeigen entsprechend nach oben.

In der Haworth-Projektion kommt der gewinkelte Bau des 6-Ringes nicht zum Ausdruck!

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Haworth-Projektion>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Haworth-Formel>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Glucose>

Behalte den Überblick: Begriffsdefinitionen

Chiralität:

Zwei verschiedene Formen eines Moleküls (L-, D-Glucose) stehen sich wie Bild und Spiegelbild gegenüber und können also nie deckungsgleich sein (Vergleichbar mit linker und rechter Hand => chiral = Hand). Voraussetzung sind chirale Kohlenstoffe, welche vier unterschiedliche Substituenten haben.

Enantiomere:

- Enantiomere sind Isomere, die sich nicht in der Summenformel, aber im Aufbau dadurch unterscheiden, dass sie chirale Kohlenstoffe haben. Sie sind optisch aktiv.
- Zwei Enantiomere kann man nicht durch Drehung an Einfachbindungen ineinander überführen, man kann sie also nicht zur Deckung bringen. Die beiden Formen werden mit „D“ oder „L“ gekennzeichnet.
- In der Natur kommt meistens nur eines der beiden Enantiomere vor. Bei Zuckern ist es oft die D-Form, bei Aminosäuren oft die L-Form.
- Verschiedene Enantiomere haben von der optischen Aktivität abgesehen sonst die gleichen physikalischen Eigenschaften (also Schmelz- und Siedepunkte, Dichte, Löslichkeit usw.)
- Enantiomere sind optisch aktiv. Polarisiertes Licht wird entweder im Uhrzeigersinn (rechtsdrehend, (+)-Form oder gegen den Uhrzeigersinn (linksdrehend, (-)-Form).

Diastereo(iso)mere:

Diastereomere sind Isomere, die keine Enantiomere sind. Dies äußert sich unter anderem darin, dass sie sich in ihren chemischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit) unterscheiden, aber nicht im Drehwert.

Diastereomere werden unterteilt:

- a) cis-trans-Isomerie an unsymmetrisch substituierten Doppelbindungen. (z.B. bei Maleinsäure (cis-Form) und Fumarsäure (trans-Form).
- b) Epimere sind Moleküle mit mehreren chiralen Kohlenstoffen, die sich in bei einem unterscheiden (z.B. Glucose und Galactose), in den anderen jedoch gleich sind.
- c) Bei Kohlenhydraten liegen anomere Kohlenstoffe vor (am C1!). Diese Anomere sind ein Spezialfall der Epimere.

Enantiomere haben immer an sämtlichen chiralen Kohlenstoffen die entgegengesetzte Konfiguration. Diastereomere haben immer mindestens einen chiralen Kohlenstoffen identisch und einen unterschiedlich konfiguriert.

Racemat

Ein Racemat ist ein 1:1-Gemisch der (+)-Form und der (-)-Form eines Stoffes. Dadurch wird die optische Aktivität ausgeglichen. Man bezeichnet diese Stoffe oft als „(±)“-Form.

Racemate sind optisch nicht aktiv. Der Drehwinkel beträgt 0°. (+)-Form und der (-)-Form löschen sich gegenseitig aus.

Interessanterweise haben Racemate oft einen anderen Schmelzpunkt als die beiden Enantiomere.

Optische Aktivität:

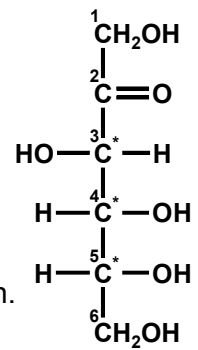
Optisch aktive Stoffe verändern beim Durchleuchten mit polarisiertem Licht (Licht mit nur einer Schwingungsebene, horizontal oder vertikal) den Schwingungswinkel des Lichts.

Um polarisiertes Licht zu erhalten, lässt man Licht durch einen Polarisationsfilter (=Polfilter) scheinen.

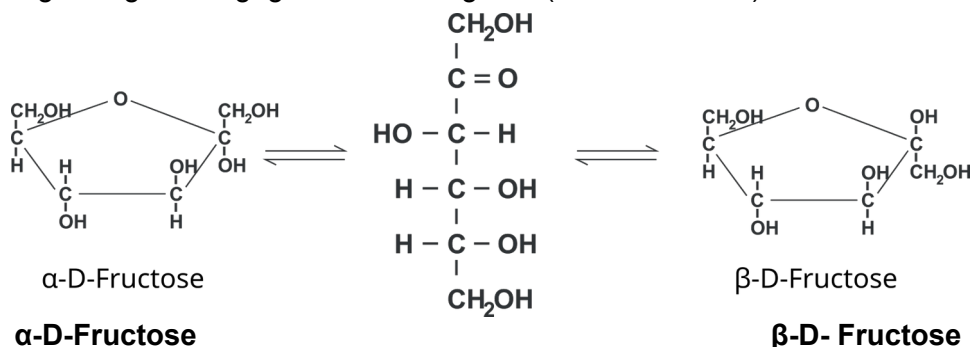
Fructozucker - Fructose - $C_6H_{12}O_6$ - eine Hexose**Vorkommen von Fructose:**

- vor allem in süßen Früchten und Honig
- in Lebensmittel, welche Fructose, gewonnen aus Maisstärke, enthalten
- Pollen mancher Pflanzen

Aufgabe: Fructose ist eine 2-Ketohexose. Sie besitzt eine glucoseähnliche Konfiguration. Stelle die Fischer-Projektion auf! Wie viele asymmetrische C-Atome sind vorhanden?

**Eigenschaften**

- Fructose ist schlecht auskristallisierbar. Sie bildet statt Kristallen eher sirupartige Flüssigkeiten.
- Aus der Literatur kann man entnehmen, dass Fructose einen positiven Ketosen Nachweis zeigt => Seliwanow-Reaktion positiv.
- D-Fructose dreht die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichts nach links => D-(-)-Fructose
- am C2-Atom ist eine Ketogruppe => Fructose ist eine Ketose => Aldehydnachweise sollten eigentlich unwirksam sein
- Fructozucker besitzt eine höhere Süßkraft als Glucose
- Aufnahme im Darm ist langsamer als bei Glucose => Fructose wird nie vollständig aus der Nahrung aufgenommen (meist gut für Diabetiker) => beeinflusst den Blutzuckerspiegel kaum
- Wird vom menschlichen Organismus insgesamt schneller abgebaut als Glucose.
- Abbau durch das Leberenzym Fructokinase erst in Fructose-1-phosphat und dann zu Glycerinaldehyd und Dihydroxyacetonphosphat (es folgt eine Phosphorylierung und anschließend steht sie der Glykolyse zur Verfügung (siehe Biologie)
=> Es wird zur Aufnahme kein Insulin benötigt!
=> zum Süßen für Diabetiker geeigneter als Glucose
- Fructose in großen Mengen steigert u.U. den Cholesterinspiegel im Blut
- Es sind zwei verschiedene Ringschlüsse möglich: In wässrigen Lösungen liegt Fructose als Sechsring vor (Fructopyranose)⁵
- In Verbindungen liegt es hingegen als Fünfring⁶ vor (Fructofuranose)



Eselsbrücke zum Aufbau der D-Form: "o-tü-ta-ta => Fructose"

Aufgaben

1. Stelle die Strukturformeln der Halbacetale für die α - und β -D-Fructose auf. Gehe dabei von einem Sechsring aus.

Tipps:

- Stelle zunächst die Fischer-Projektionsformel auf und entwickle dann die Haworth-Projektion.
- Welches C-Atom stellt seine OH-Gruppe für die Halbacetalbildung zur Verfügung?
- Wie steht die OH-Gruppe in der α -Konfiguration?
- Welches ist das anomere C-Atom?

⁵ Sechsring = Pyranose; Fünfring = Furanose

⁶ Fünfringe werden auch als Furan bezeichnet

Keto-En(di)ol-Tautomerie bei Fructose

Im Labor stehen im Regal Kohlenhydrate zwei Lösungen. Eine mit Fructose eine mit Glucose. Leider ist die Beschriftung nicht mehr eindeutig, da das Etikett schlecht klebte und von beiden Fläschchen abgefallen ist. So ein Pech aber auch ;-)

Wie kann man beide Substanzen unterscheiden?

=> Die Fehling-Probe kann eindeutig Aldehyde nachweisen, zeigt aber bei Fructose keine Reaktion. Eine Unterscheidung könnte möglich sein, oder?

V: Fehling Probe jeweils mit Glucose und mit Fructose.

B: Die Fehling Probe ist in beiden Fällen positiv! (gleiches gilt für die Silberspiegelprobe!)

Warum reagiert eine Fructoselösung positiv auf die Fehling-Probe?

Für welche Substanzklassen ist die Fehling-Probe eine Nachweisreaktion?

=> Aldehyde

Was muss mit der Fructose-Lösung geschehen sein, damit sie trotzdem eine positive Fehling-Probe zeigt?

=> Fructose muss sich zur Glucose umgelagert haben.

Geben Sie die Strukturformeln von Fructose und des neu entstandenen Stoffes in der D-Form an.

Benennen Sie diesen. Wie heißt diese Art der Umlagerung?

=> Der neue Stoff ist Glucose.

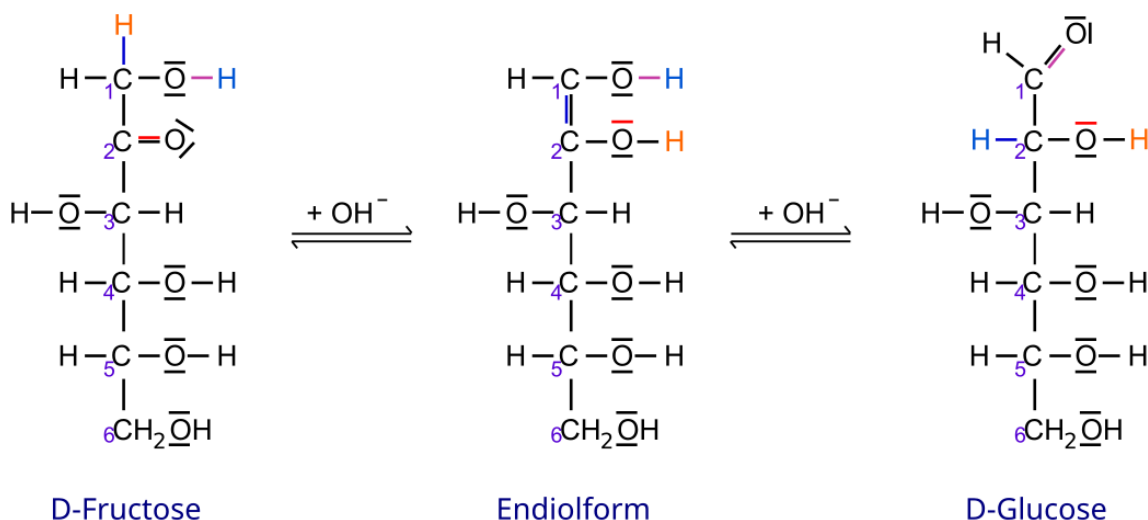
Durch Keto-Endiol-Tautomerie findet eine Umlagerung von Fructose zur Glucose statt.

Schlussfolgerung: Fructose ist eine Ketohehexose. Glucose ist eine Aldohehexose. Beide besitzen die gleiche Summenformel. Lediglich die Position des gebundenen Sauerstoffs und die Art der Bindung sind verschieden.

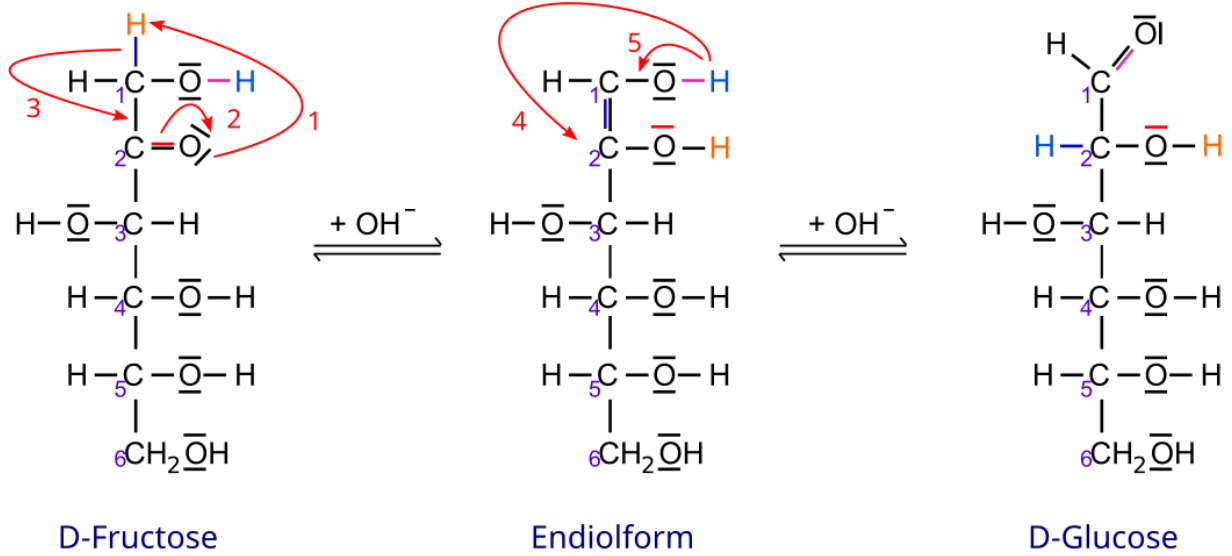
Fructose kann sich in der Kettenform intramolekular über eine Endiol-Form zu Glucose umlagern. Begünstigt wird dieser Prozess durch ein alkalisches Milieu (Katalysatorwirkung). Da es eine Gleichgewichtsreaktion ist, findet auch eine Rückreaktion statt, sodass immer etwas Fructose und immer deutlich mehr Glucose vorliegen. Diese Reaktion kommt niemals zum Stillstand.

Da diese Reaktion vor allem im alkalischen Milieu abläuft, besteht für Diabetiker keine Gefahr, Fructose als Saccharoseersatz zu essen, da viele Lebensmittel leicht sauer sind und durch die Magensäure sowieso ein saures Milieu vorliegt.

Kennzeichne den Mechanismus durch Pfeile und nummeriere diese in der richtigen Reihenfolge:

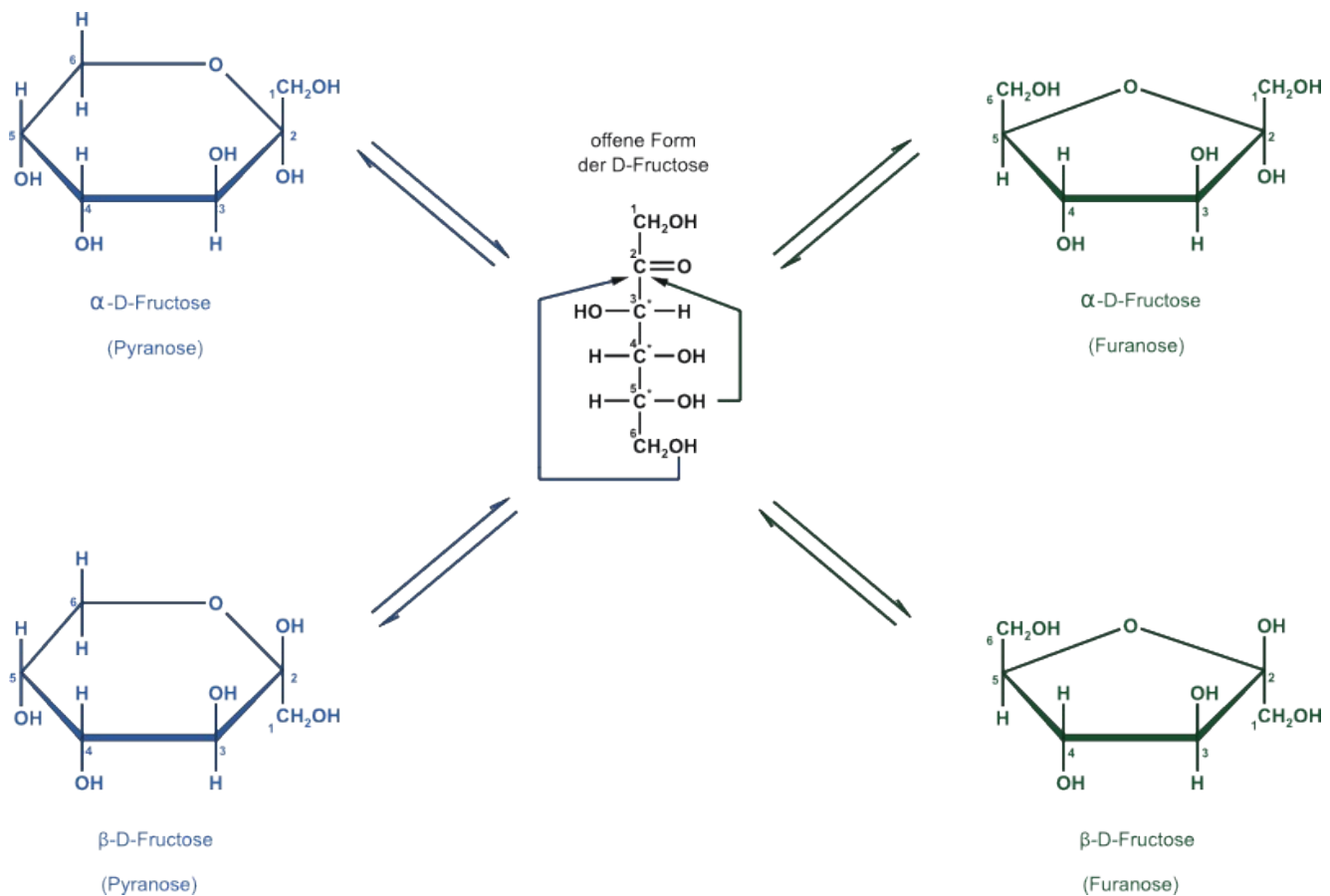


Lösung:



Vergleich der beiden Fructoseformen (Fructopyranose - Fructofuranose) in ihrer α und β -Form

Fructose kann neben dem rechts (grün) gezeigtem Weg nicht nur einen 5er Ring bilden, sondern auch über das 6. Kohlenstoffatom den links (blau) gezeigten Weg, einen 6er Ring bilden.



Aufgaben?

1. Mit welchem Dir bekanntem Nachweis, kann man Glucose und Fructose voneinander unterscheiden?

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Fructose>

Unterscheidung von Aldosen und Ketosen

Die Seliwanowprobe dient dem Nachweis von Ketonen. Somit ist sie auch zum Nachweis von Ketosen möglich (dunkelrote Färbung).

Eine mögliche Anwendung wäre die Unterscheidung von Glucose und Fructose im sauren Milieu. Der Nachweis selbst findet immer im Sauren statt (saure Resorcinlösung).

Das Interessante daran ist, dass im alkalischen Milieu ja immer Keto-Endiol-Tautomerie stattfindet, und somit im alkalischen eine Glucose/Fructose-Unterscheidung nicht möglich ist.

Die Keto-Endiol-Tautomerie findet im sauren nicht statt, aber da funktioniert die Fehlingprobe nicht!

Die Lösung dieses Dilemmas ist ein anderer Nachweis, also die Seliwanowprobe.

	Fehlingprobe (alkalisches Milieu)	Seliwanowprobe (saures Milieu)
Glucose	Positiv Nachweis der Aldehydruppe.	Negativ, Keine Ketose vorhanden.
Fructose	Positiv Nachweis der Aldehydruppe, da diese durch Keto-Endiol-Tautomerie entsteht.	Positiv, Ketose vorhanden.

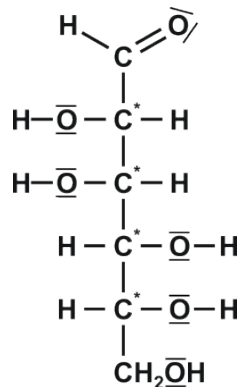
Was vermutest Du, wie Saccharose mit Seliwanow mit reagiert?

Der Nachweis ist positiv, da im sauren Milieu die saure Hydrolyse des Dissaccharids bewirkt und somit Fructose entsteht.

Im sauren Milieu ist eine Unterscheidung von Ketosen und Aldosen durch die Seliwanowprobe möglich.

Weitere Monosaccharide: Mannose (C₆H₁₂O₆)

In Lebewesen kommen immer nur die Enantiomere der D-Reihe vor. Ein weniger bekannter Einfachzucker ist die Mannose. Sie ist ein Hauptbestandteil von biologischen Membranen. Außerdem kommt sie als Baustein in vielen biologischen Polysacchariden vor.



Eselsbrücke für die Anordnung: mü-mü-o-se => Mannose

Information:

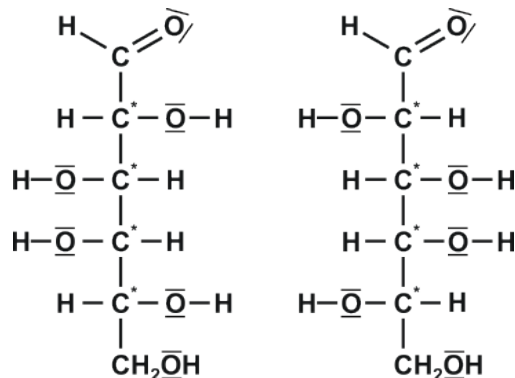
- Mit verdünnter Natronlauge werden Mannose, Glucose und Fructose ineinander umgewandelt (durch Keto-Endiol-Tautomerie). Die führt zu einem Gleichgewicht dieser Isomeren. Dies reicht aus, um eine positive Fehlingprobe zu erreichen. Im Grunde wird aber nur Glucose nachgewiesen.
- Nachweis über die Seliwanow-Probe durch Kochen in HCl und Resorcin Zugabe. Dieser Nachweis für Ketohexosen in der Furanose-Ringform findet im leicht sauren Milieu statt, sodass es nicht zu einer Keto-Endiol-Tautomerie kommt. Folglich kann keine Glucose nachgewiesen werden.
- Der Nachweis mit Fehling sollte nicht funktionieren, aber durch Keto-Endiol-Tautomerie erfolgt in geringem Maße eine innermolekulare Umlagerung (über eine nicht isolierbare Endiol-Form) zur Aldehydform (es entsteht also Glucose!).
=> die Fehlingprobe ist positiv.

Zusatzinformation:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Mannose>

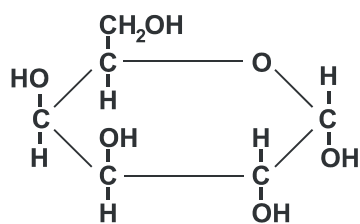
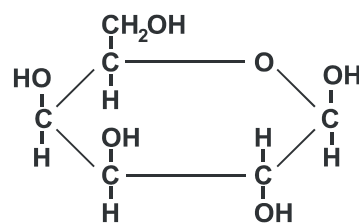
Weitere Monosaccharide: Galactose (=Schleimzucker) (C₆H₁₂O₆)

Galactose kommt v.a. in den Schleimhäuten vor. Sie ist entzündungshemmend und hat somit eine heilende (sowie beruhigende) Wirkung.

Fischer Projektion:

D-Galactose

L-Galactose

Haworth-Projektion der Ringform: α -D-Galactose β -D-Galactose**Wissenswertes**

- Galactose gehört zur den Aldohexosen.
- Es existieren wieder vier Formen (vergleichbar der Fructose), jeweils α - und β -Pyranosen und α - und β -Furanosen (also je zwei Sechs- und zwei Fünfringe).
- Es gibt spezifische Drehwerte $\Rightarrow$ α -D-Galactopyranose und β -D-Galactopyranose.
- Galactose ist als Baustein in Lactose und anderen biochemischen Stoffen zu finden.
- Galactose ist als Bestandteil in der Muttermilch enthalten.
- Im Dünndarm aufgenommen, wird sie durch das Leberenzym Galactosinase abgebaut.
- Eine Erbkrankheit existiert, bei der die Betroffenen Galactose aufgrund eines Enzymmangels nicht verdauen können. Dies kommt sofort nach der Geburt zum Tragen.

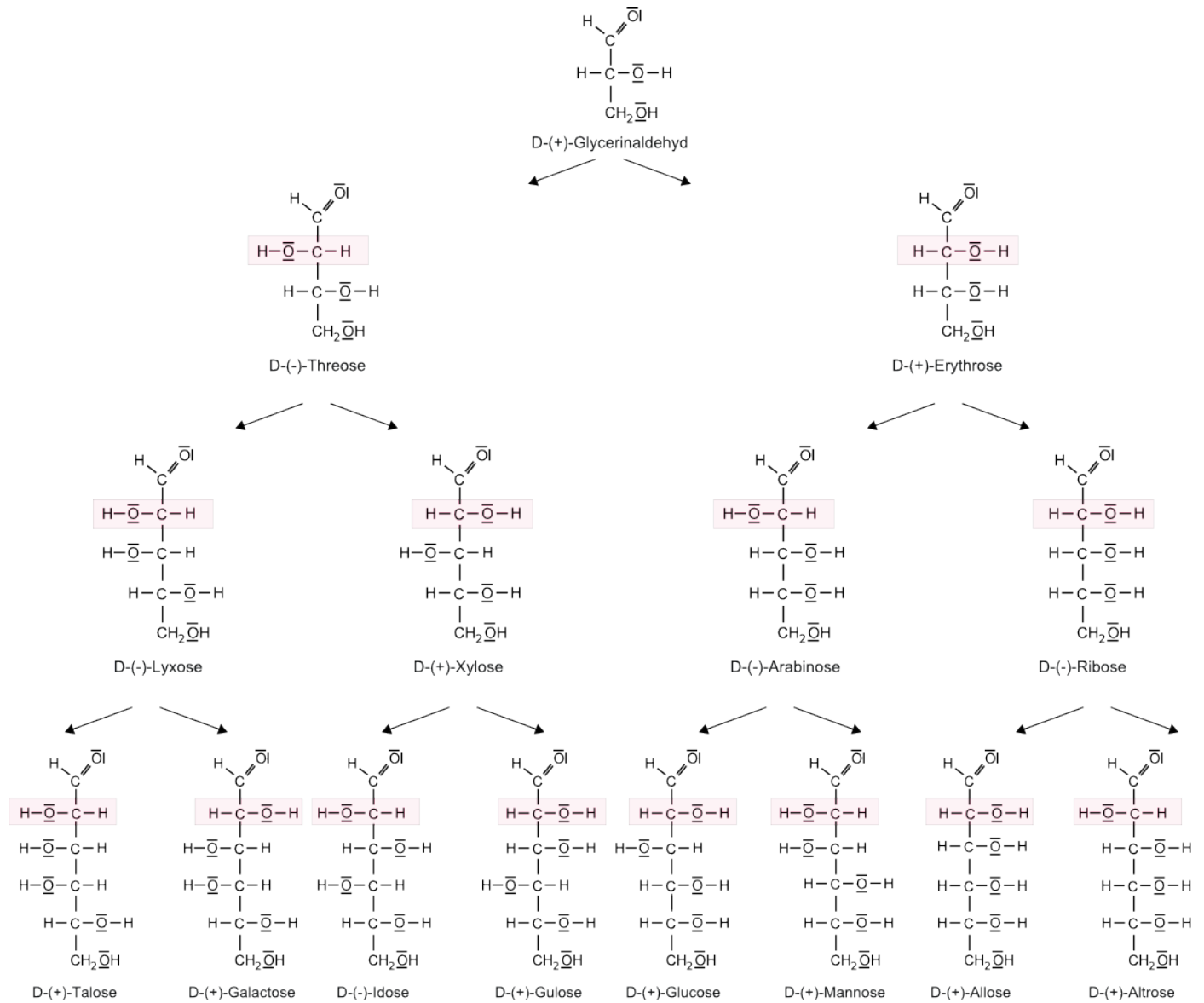
Tipp: Für Klausuren, Prüfungen usw. sind die auswendig gelernten Ringstrukturen von Glucose, Fructose und Galactose eine Minimalanforderung!

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Galactose>

Der Stammbaum der D-Aldosen

Hexosen verfügen über vier chirale Kohlenstoffatome => es gibt 16 verschiedene Aldohexosen!
 Zur D-Glucose existieren also 15 Stereoisomere (ein Enantiomer und 14 Diastereomere).
 In der folgenden Grafik sind alle acht D-Aldohexosen aufgeführt.

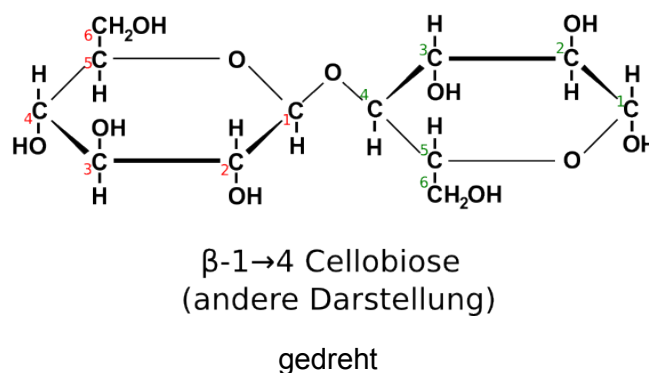
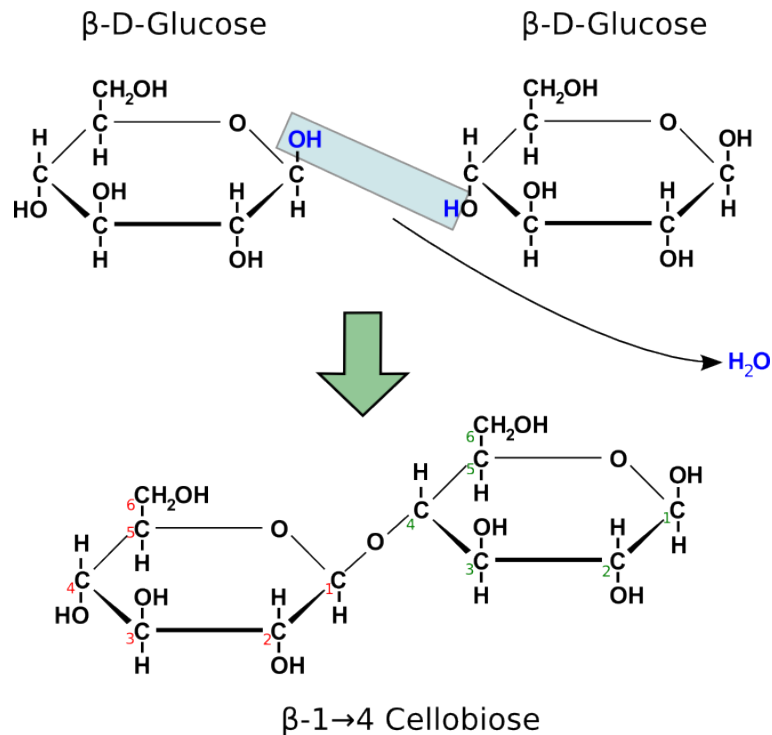


Disaccharide (Zweifachzucker)

Viele natürliche Zucker sind keine Monosaccharide! Sie bestehen aus zwei miteinander verbundenen Monosacchariden, den Disacchariden.

Durch die Reaktion einer anomeren OH-Gruppe (also der α , β -OH-Gruppe) mit anderen Alkoholen entstehen unter Wasserabspaltung eine Verbindung zwischen zwei Monosacchariden. Rein chemisch gesehen sind dies Acetale. Sie werden auch Glycoside genannt.

Ein einfaches Beispiel ist die Cellobiose. Sie ist ein Disaccharid aus zwei Glucosemolekülen. Diese sind miteinander **β -1,4-glycosidisch** verknüpft. Cellobiose entsteht als Verdauungsprodukt der Pflanzenfresser, z.B. bei Kühen, aus Cellulose, deren Grundbaustein sie darstellt.



=> Zweifachzucker (Disaccharide) bestehen aus zwei miteinander verbundenen Monosaccharideinheiten. Die Verbindung zwischen den beteiligten Einfachzuckern kann an verschiedenen Stellen sein, dabei sind zwei Monosaccharide durch eine glycosidische Bindung miteinander verknüpft.

Beachte: Das „ β “ im Namen der Bindung „ β -1,4-glycosidisch“ bezieht sich nach wie vor nur auf das anomere Kohlenstoffatom, nicht auf die anderen!

Saure Hydrolyse

V: Zu 2 g Haushaltszucker werden in 6 ml destilliertes Wasser gegeben und die Lösung dann auf zwei Reagenzgläser verteilt.

RG1: Erhitzen im Wasserbad und Zugabe von je 1ml der Fehling-Reagenzien.

RG2: Erhitzen im Wasserbad und Zugabe von konzentrierter Salzsäure. Nach kurzem Erhitzen lässt man die Lösung abkühlen. Die Lösung muss nun mit NaOH neutralisiert werden und dann kann mit Fehling-Reagenz getestet (entsprechend wie bei RG1) werden.

B: Die Fehling-Probe ist nur im zweiten Fall positiv!

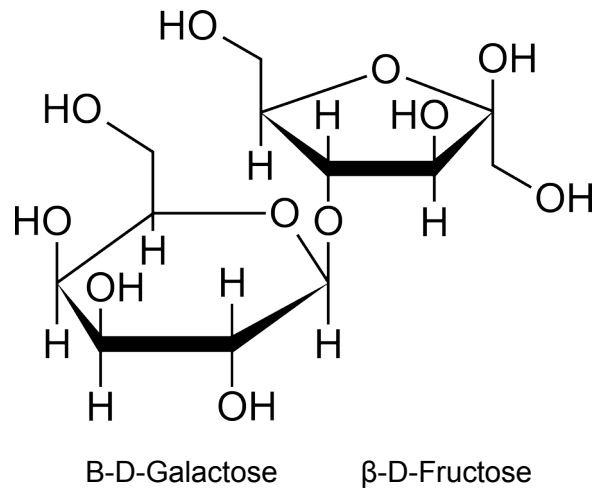
S: Saccharose besteht als Disaccharid aus einem Glucose- und einem Fructosemolekül. Durch die Reaktion mit Wasser wird sie in die beiden Monosaccharide Glucose und Fructose gespalten. Die Säure wirkt dabei als Katalysator.

Durch die entstehende Glucose liegt ein Aldehyd vor, sodass die Fehling-Probe positiv verläuft. Die gleiche Spaltung kann durch das Enzym Invertase stattfinden.

Lactulose

Lactulose kann durch Umwandlung des Glucoseanteils der Lactose in Fructose auf natürlichem Wege entstehen. In der Natur findet man sie allerdings nur selten. Für den Einsatz als Medikament ist sie jedoch sehr wichtig, sodass sie vor allem als synthetisches Disaccharid hergestellt wird.

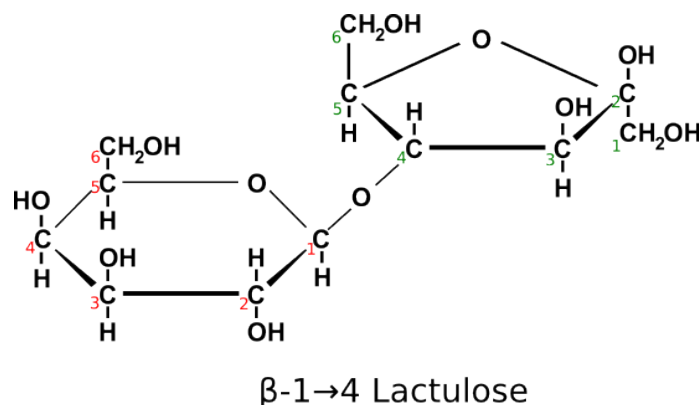
Da diese Reaktion bei hohen Temperaturen besser abläuft, kann die Lactulosekonzentration in Milch ein Indikator für behandelte und ultrahoherhitzte Milch sein (bis 50mg/kg bei pasteurisierter und 100mg/kg - 400mg/kg bei ultrahoherhitzter Milch). In Rohmilch kommt Lactulose nicht vor.



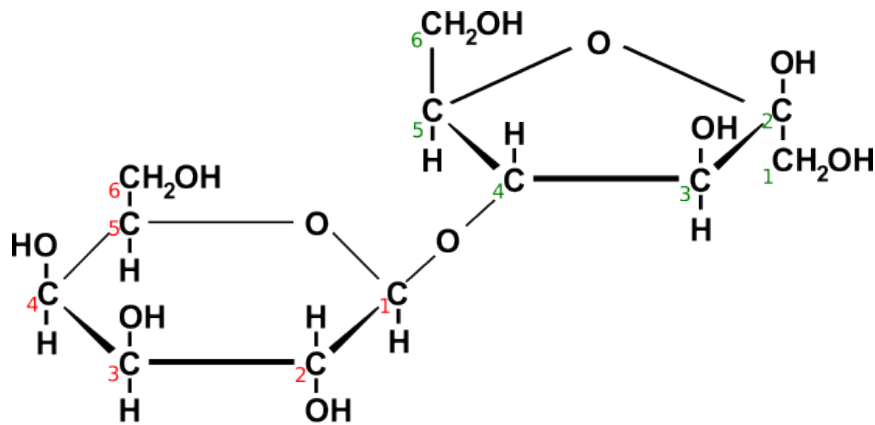
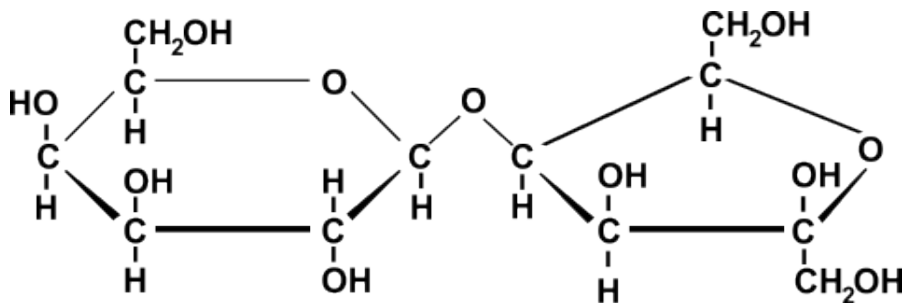
Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser Fvasconcellos - thank you; <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lactulose.svg>

Es liegt eine β -1,4-glycosidische Bindung (auch wenn es wie eine β -1,3-glycosidische Bindung aussieht!). Für den Abbau von Lactulose hat der Mensch keine Enzymem, sodass sie nicht vom menschlichen Körper verwertet werden kann. Demzufolge wird Lactulose im Darm von den Bakterien der Darmflora abgebaut.

Da sie für den menschlichen Körper aber nicht natürlich vorkommt, reagiert dieser bei Einnahme oft mit einem Schutzmechanismus (schnell wieder raus ;-) => Verwendung der Lactulose als Abführmittel



Neben der Verwendung als Abführmittel kann sie zum Aufbau und zur Stärkung der Darmflora verwendet werden, da Lactulose die Darmflora in der Weise beeinflusst, dass milchsäurebildende Darmbakterien begünstigt werden. Unerwünschte ammoniakbildende Darmbakterien werden hingegen zurückgedrängt.

Zwei Darstellungen der Lactulose: β -1 $\rightarrow$ 4 LactuloseLactulose - aufgebaut aus β -D- Galactose und β -D- Fructose

Beachte: in der zweiten Darstellung ist das O rechts!

Zusatzinformationen:<https://de.wikipedia.org/wiki/Lactulose>**Beachte:**

- Je nachdem, ob die α - oder β -Form eines Zuckers reagiert, entstehen auch zwei verschiedene Glycoside - einmal mit der glycosidische Bindung nach oben und einmal nach unten gezeichnet.
- Da die anomere OH-Gruppe des Zuckers nun fest gebunden ist, können die α - und die β -Form nicht mehr durch Mutarotation ineinander umgewandelt werden.

Einige Disaccharide zeigen eine positive Fehlingprobe**Man unterscheidet folgende Typen von Disacchariden:****a) Zweifachzucker aus Glucosemolekülen:**

- Cellobiose,
- Laminaribiose,
- Trehalose,
- Maltose (Malzzucker)
- Gentiobiose

b) Zweifachzucker aus je einem Glucose- und Fructosemolekül:

- Saccharose (Rohrzucker)

c) Zweifachzucker aus je einem Glucose- und Galactosemolekül:

- Lactose (Milchzucker)

d) Zweifachzucker aus je einem Fructose- und Galactosemolekül:

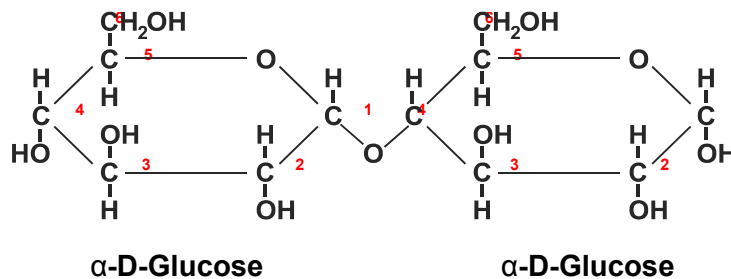
- Lactulose (synthetischer Stoff, aus Lactose gewonnen)

Disaccharide sind vor allem in Pflanzen zu finden.

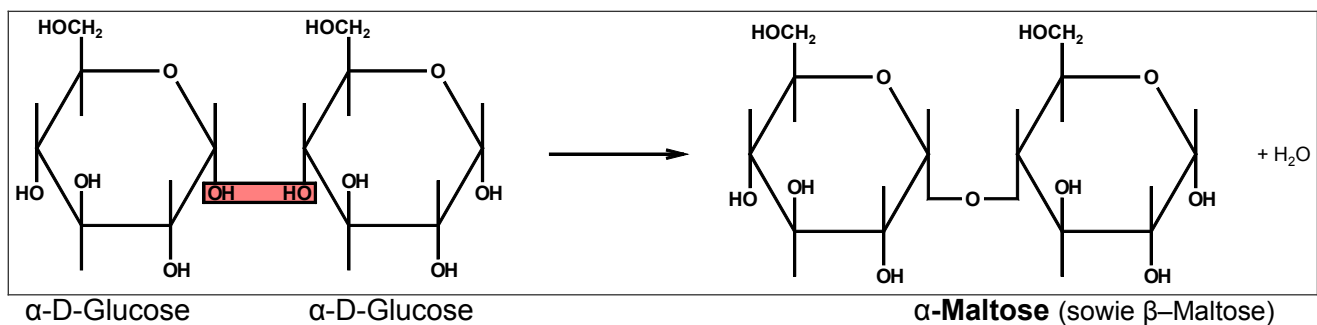
Maltose (=Malzzucker): Doppelzucker aus 2 α -D-Glucosemolekülen ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

Maltose entsteht z.B. bei der enzymatischen Spaltung von Stärke auf der Zunge bei der sofortigen Verdauung von Stärke bzw. beim Keimungsvorgang vieler stärkehaltiger Getreidekörner sowie Kartoffeln (durch das Enzym α -Amylase). Maltose ist also ein Abbauprodukt von Stärke.

Der erste Schritt der Bierherstellung ist ein Keimen von Gerstenkörnern, welche dann kurz geröstet werden, um den Keimungsvorgang zu beenden. Das Produkt wird Malz genannt. Bei der Keimung ist Malzzucker entstanden.



Wie man sieht, ist Maltose ein Zweifachzucker aus zwei α -D-Glucosemolekülen. Die Verknüpfung findet über eine glykosidische Bindung zweier Glucosemoleküle (α -1,4-glykosidische Bindung) mithilfe einer alkoholischen OH-Gruppe statt. Dabei wird ein Wassermolekül abgespalten (=1,4- α -glykosidische Bindung).



α 1 $\rightarrow$ 4 -glycosidische Bindung

Maltose hat aufgrund der freien OH-Gruppe am C₁-Atom eine reduzierende Wirkung.
=> Fehling-Probe ist positiv

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Maltose>

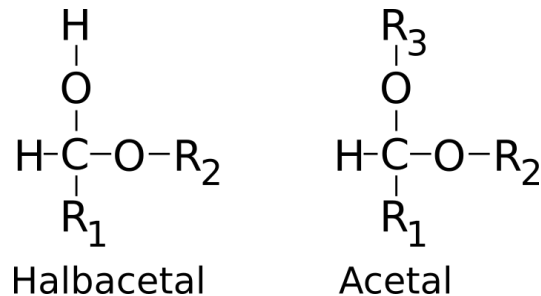
<https://de.wikipedia.org/wiki/Zweifachzucker>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Glykosid>

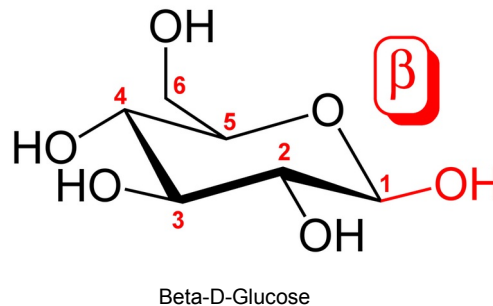
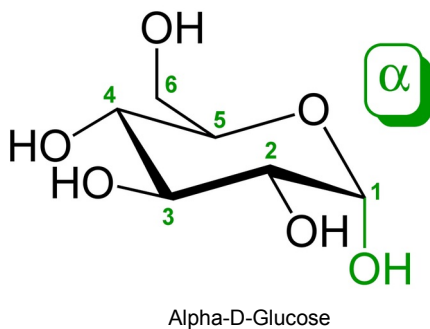
Die glykosidische Bindung

Durch die glykosidische Bindung liegt die Aldehydgruppe der Aldosen (z.B. Bei Glucose) oder die Ketofunktion der Ketosen (z.B. Fruktose) als cyclisches Vollacetal vor.

Ein Acetal entsteht durch Reaktion von einem Aldehyd oder Keton und einem Alkohol (=Halbacetal) oder zwei Alkoholen (=Vollacetal). Dabei wird immer Wasser frei (=Kondensationsreaktion)



Da die Zucker in ihren OH-Gruppen in α oder β Stellung vorliegen können, können demzufolge auch α - oder β -glykosidische Bindungen entstehen:



Quelle Bilder: Public domain by Wikicommonsuser Benjah-bmm27 - thank you; <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beta-D-glucopyranose-2D-skeletal.png> <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Alpha-D-glucopyranose-2D-skeletal.png>

Glucose-Moleküle können beispielsweise unterschiedlich miteinander verknüpft sein:

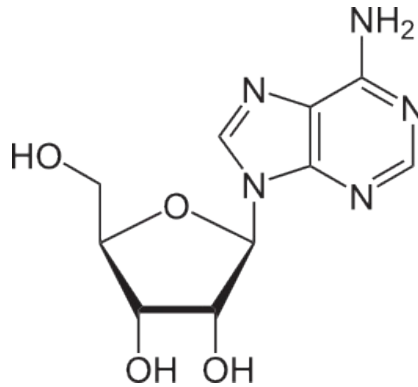
- In Cellobiose und Cellulose liegt eine **β -1,4-glykosidische Bindung** vor.
- Bei Maltose und Amylose (dem wasserlöslichen Stärkeanteil) liegen dagegen **α -1,4-glykosidische Bindung** vor.
- Amylopektin (die wasserunlösliche Stärke) und auch Glycogen haben zusätzlich zu den **α -1,4-glykosidische Bindung** auch noch **α -1,6-glykosidische Bindungen**.
- Cellulose hat vor allem **β -1,4-glykosidische Bindungen**.

Das ist insofern auch von praktischer Bedeutung, da die menschlichen Verdauungsenzyme nur α -1,4-glykosidische Bindungen aufspalten können. Produkte, welche α -1,6-glykosidische Bindungen enthalten, können nicht komplett verdaut werden (aber zum Großteil!).

So kann Vollkorn, welches beide Arten von Stärke enthält, nicht komplett verdaut werden, da es neben Amylopektin (unverdaubar, wegen der α -1,6-glykosidische Bindungen) auch Cellulose enthält, welche β -1,4-glykosidische Bindungen hat und somit auch unverdaubar ist.

Das unverdaubare wird auch als Ballaststoff bezeichnet. Diese Ballaststoffe werden im Darm von Mikroorganismen (oder auch z.B. im Pansen der Kuh!) verdaut und helfen so eine stabile Darmbakterienflora aufzubauen.

Auch in den Dir bekannten Basen der DNA liegen glycosidische Bindungen vor. Das Nucleosid Adenosin hat eine 1-N- β -glycosidischen Bindung:



Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser NEUROtiker - Danke; <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Adenosin.svg>

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Glykosid>

https://de.wikipedia.org/wiki/Glycosidische_Bindung

Saccharose (=Rübenzucker) - das wichtigste Disaccharid

Saccharose ist vor allem als Haushalts- bzw. Kristallzucker bekannt. Sie wird aus Zuckerrüben oder aus Zuckerrohr hergestellt. Andere Bezeichnungen für Saccharose sind Rohrzucker, Rübenzucker, Raffinadezucker oder raffinierter Zucker oder brauner Zucker.

Gewinnung:

6000 t Rüben => 800 t Zucker

a) Reinigung, Zerkleinerung

b) Auslaugtürme: auslaugen des Zuckers durch heißes Wasser => Rohsaft: 12-15 %

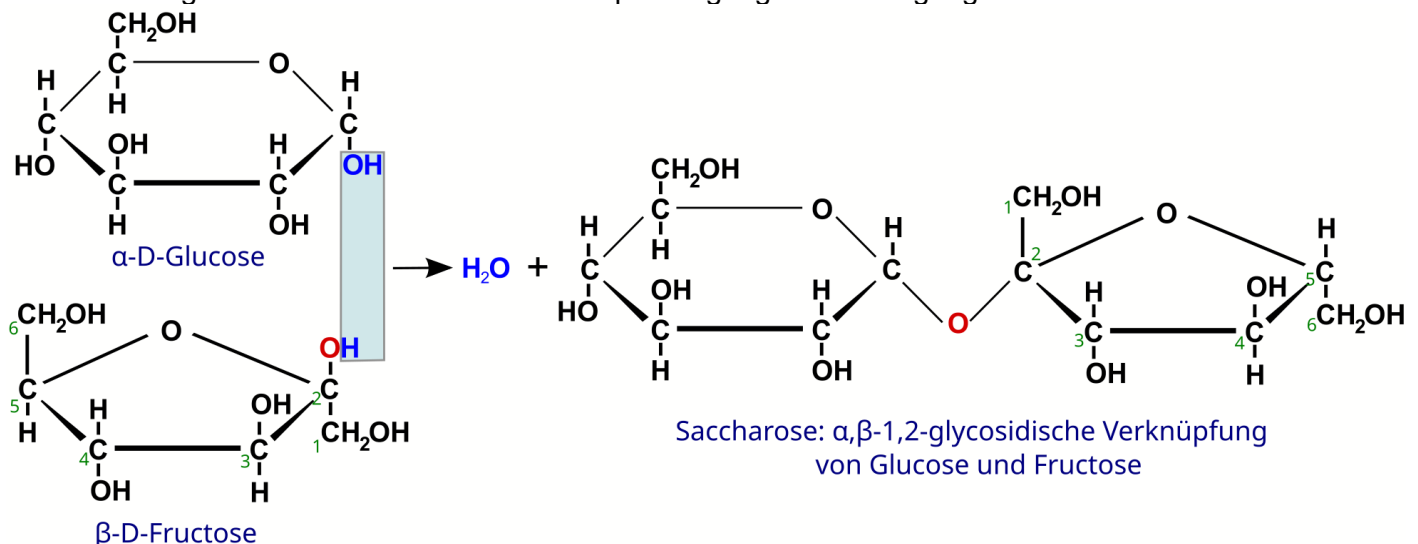
c) Reinigung mittels Kalkmilch (Oxalsäure, Citronensäure, Phosphate, Eiweiß, Farbstoffe)

Eindicken: 55-65 % Zucker

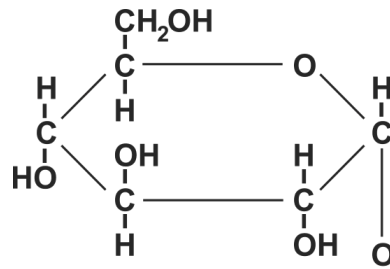
=> Rohrzucker (braun) => Entfärbungsfilter notwendig

Eigenschaften:

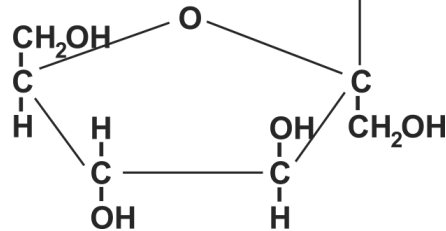
- Aufgebaut aus je einem Molekül α -D-Glucose und β -D-Fructose.
- => Verknüpfung über eine α,β -1,2-glycosidische Bindung (bzw. α -1 β ,2-glycosidische Bindung). Dabei wird Wasser frei.
- Saccharose ist ein nicht reduzierendes Disaccharid => Fehling-Probe negativ (da die Ringe über zwei anomere Kohlenstoffatome eng miteinander verknüpft sind, sodass keine Aldehydgruppe (unter Ringöffnung) gebildet werden kann. Siehe auch „Regel zu den reduzierenden Zuckern“.)
- erst durch Säurezugabe wird die Bindung der beide Zuckermoleküle gelöst.
- Smp. 185°C => die Schmelze ist braun und wird auch Karamell genannt. Wird sie weiter erhitzt, verbrennt sie zu „Zuckerkohle“ (auch Zuckercouleur genannt). In dieser Form färbt sie Cola prima-spitzenmäßig-lecker-lecker-gesundundyummy-schwarz)
- Saccharose ist gut in Wasser löslich
- Bildung in einigen Pflanzen als Sekundärprodukt der Photosynthese
- 80 Mio t Weltzuckerproduktion (Hut ab!)
- bis zum 19. Jh wird Saccharose ausschließlich aus Zuckerrohr gewonnen. Heute verwendet man in Deutschland aber die leichter anbaubare Zuckerrübe. Sie hatte ursprünglich nur einen Saccharose Gehalt von 5% (=Runkelrübe). Durch Züchtungen konnte dieser auf 20% gesteigert werden.
- Saccharose ist die Transportform für Zucker in der Pflanze! Dazu wird die bei der Photosynthese entstehende Glucose an ein Fructosemolekül gebunden. Am Ende des Transportes wird die Fructose wieder abgelöst und steht für weitere Transportvorgänge zur Verfügung.



Beachte: in dieser Darstellungsform ist die Fructose um 180° gedreht und demzufolge zeigen alle Substituenten entsprechend in in andere Richtung.

Darstellungsformen der Saccharose: α -D-Glucose:

B-D-Fructose:



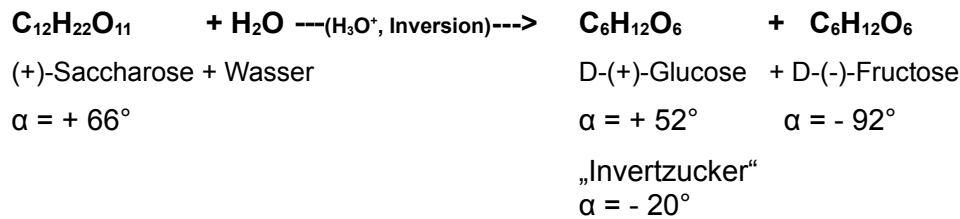
Alternativ kann man auch den ganzen Fructose Ring kippen, dann zeigt der Sauerstoff nach unten!

Warum spricht man bei Saccharose von einer α,β -glycosidische Bindung, bei vielen anderen Kohlenhydraten hingegen nur von α - oder β -glycosidische Bindungen?

Ganz einfach, die Position der Hydroxidgruppe in α - oder β -Stellung wird nur am anomeren Kohlenstoffatom (C_1 bei Pyranosen, C_2 bei Furanosen) verwendet. Verküpft man also den ersten (anomeren) Kohlenstoff mit einem anderen, dann verwendet man beide Bezeichnungen. Findet die Verknüpfung zwischen dem ersten und dem vierten Kohlenstoff statt, so wird nur vom C_1 der griechische Buchstabe verwendet.

Inversion der Saccharose

Saccharose dreht im Polarimeter polarisiertes Licht nach rechts, das aus Saccharose nach hydrolytischer Spaltung entstandene Produkt links:



Das äquimolare Gemisch aus Aldohexose und Ketohexose nennt man „Invertzucker“. Der Drehwinkel beträgt $- 20^\circ$.

Bedeutung der Inversion:

- Bei Bienen produziert das Enzym „Invertase“ im Bienenmagen so Honig.
- Industriell: Kunsthonigherstellung (Spaltung mit Wein- oder Citronensäure)

Reaktionsverhalten der Saccharose:

Saccharose ist nicht reduzierend => Fehlingsche Probe verläuft negativ.

Erklärung: Beide anomeren C-Atome (C_1 der Glucose, C_2 der Fructose) sind durch die Glycosidbindung blockiert => keiner der beiden Bausteine kann reduzierend wirken.

Regel zu den reduzierenden Zuckern:

Disaccharide, wie Saccharose, bei denen die glycosidische Bindung zwischen beiden anomeren C-Atomen liegt sind nichtreduzierende Disaccharide (Fehling Probe negativ.). Sie zeigen auch keine Mutarotation.

Disaccharide, wie z.B. Maltose, Galactose oder Cellobiose, bei denen die Glycosidbindung zwischen einem anomeren und einem nicht-anomeren C-Atom (vollacetalisch) ausgebildet wird (z.B. bei der 1,4 Verknüpfung), sind reduzierende Disaccharide. Das zweite (halbacetalische) Kohlenstoffatom kann noch in seine Kettenform übergehen und somit liegt kurzzeitig eine Aldehydgruppe vor! Diese ist für den positiven Nachweis der Fehleingprobe notwendig. Aus dem Aldehyd entsteht eine Carbonsäure. Die ablaufende Öffnung der Ringstruktur ist identisch mit der bei der Mutarotation!

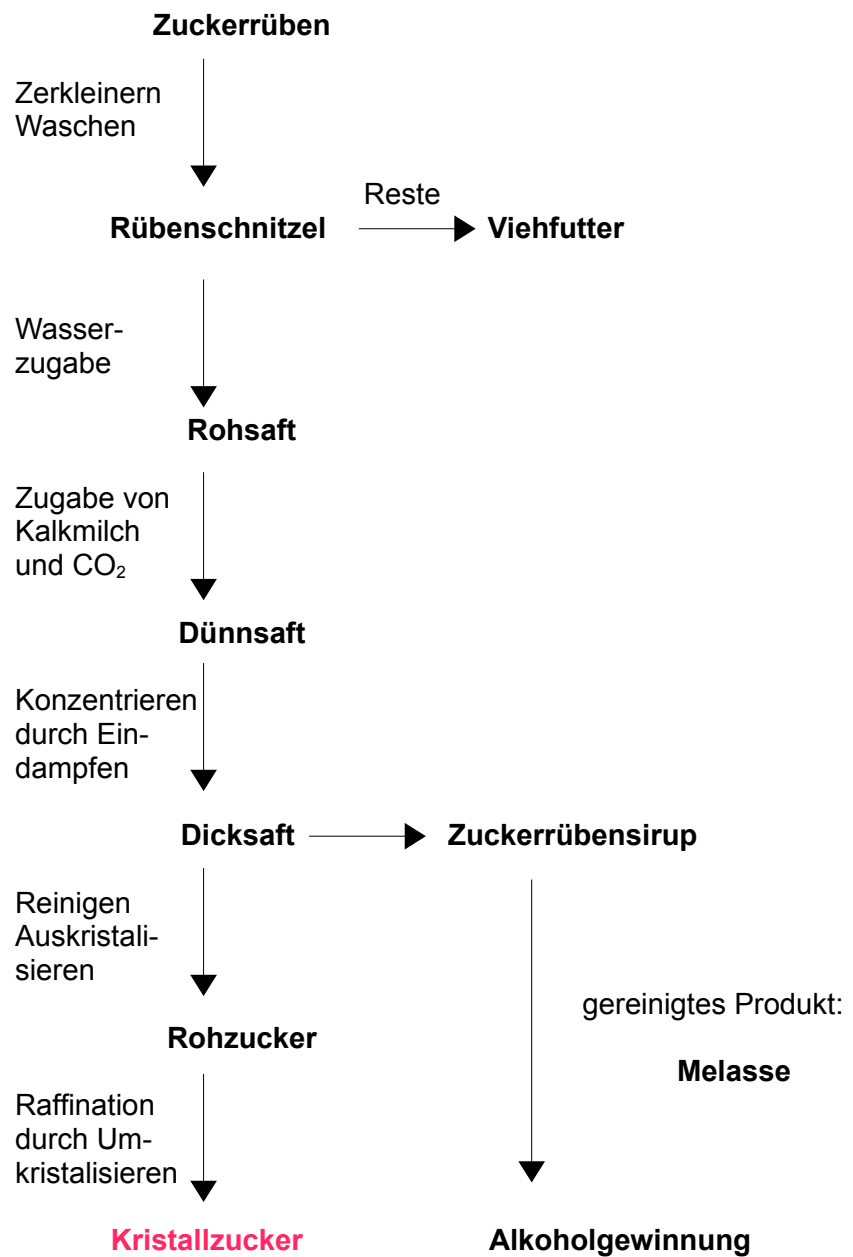
Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Saccharose>

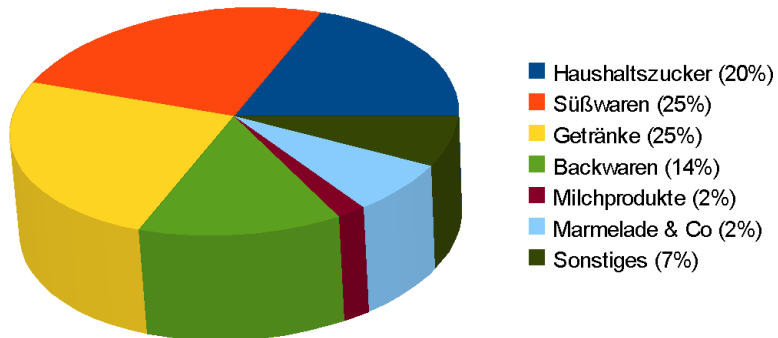
<https://de.wikipedia.org/wiki/Mutarotation>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Anomer>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Glycosid> (auch glykosidische Bindung)

Zucker-/ Saccharosegewinnung für den Haushalt

Zuckerverwendung in Deutschland



Haushaltszucker	20%
Süßwaren	25%
Getränke	25%
Backwaren	14%
Milcherzeugnisse	2%
Marmelade & Co	7%
Sonstiges	7%



süße Backwaren

Kohlenhydratgehalt in verschiedenen Pflanzen (in g/100 g)

Nahrungsmittel	Kohlenhydrate (inkl. Ballaststoffe)	Gesamtzucker	Fructose	Glucose	Saccharose	Saccharose in % des Gesamtzuckers
Früchte:						
Apfel	13,8	10,4	5,9	2,4	2,1	19,9
Aprikose	11,1	9,2	0,9	2,4	5,9	63,5
Banane	22,8	12,2	4,9	5,0	2,4	20,0
Feige	63,9	47,9	22,9	24,8	0,9	0,15
Trauben	18,1	15,5	8,1	7,2	0,2	1
Orange	12,5	8,5	2,25	2,0	4,3	50,4
Pfirsich	9,5	8,4	1,5	2,0	4,8	56,7
Birne	15,5	9,8	6,2	2,8	0,8	8,0
Ananas	13,1	9,9	2,1	1,7	6,0	60,8
Pflaume	11,4	9,9	3,1	5,1	1,6	16,2
Gemüse:						
Rote Beete	9,6	6,8	0,1	0,1	6,5	96,2
Karotte	9,6	4,7	0,6	0,6	3,6	77
Paprika	6,0	4,2	2,3	1,9	0,0	0,0
Zwiebel	7,6	5,0	2,0	2,3	0,7	14,3
Süßkartoffel	20,1	4,2	0,7	1,0	2,5	60,3
Yamswurzel	27,9	0,5	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Zuckerrohr		13–18	0,2 – 1,0	0,2 – 1,0	11 – 16	hoch
Zuckerrübe		17–18	0,1 – 0,5	0,1 – 0,5	16 – 17	hoch
Getreide:						
Mais	19,0	6,2	1,9	3,4	0,9	15,0

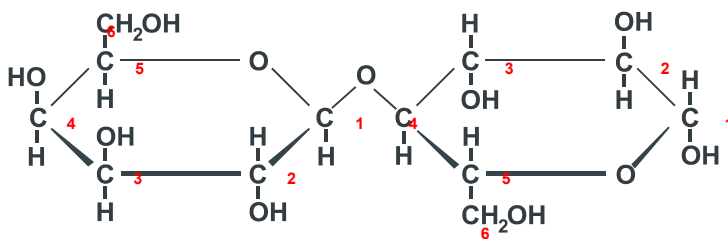
Lactose (Milchzucker) (C₁₂H₂₂O₁₁)**Eigenschaften**

- zu 5% in Milch enthalten
- wird von Milchsäurebakterien in Milchsäure oxidiert
- reduzierend
- β-1,4-glycosidische Bindung
- optisch aktiv
- kristallin
- weniger wasserlöslich als andere Zucker
- farblos
- Unterstützt die Calciumionenaufnahme ins Blut.
- Hemmt Fäulnisbakterien im Darm des Menschen.
- Wirkt abführend.

Lactose ist ein Bestandteil der Muttermilch und somit für Säuglinge sehr wichtig.

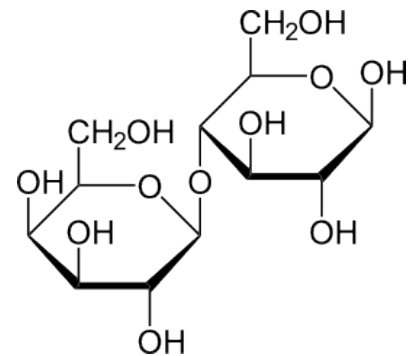
Das Enzym Lactase spaltet Milchzucker bei der Verdauung in die beiden Einfachzucker Galactose und Glucose. Dies funktioniert nicht bei allen Menschen gleich gut. Die Enzymbildung ist auch altersabhängig - nur in Europa und bei einigen afrikanischen Völkern hat sich eine Mutation durchgesetzt, durch die auch erwachsene Menschen Lactose aufspalten können.

Der Enzymmangel wird als Lactoseintoleranz bezeichnet.

Die Formel der Lactose kann man auf zwei Weisen zeichnen:

β-D-Galactose

β-D-Glucose



β-D-Galactose

β-D-Glucose

Um eine übliche β-glykosidische Bindung zu zeichnen, muss man das Molekül zeichnerisch drehen, sodass das O der Glucoseeinheit nach vorn ragt (Bild 1). Wenn man das nicht möchte, muss man die Moleküle versetzt zeichnen (Bild 2).

Lactose kommt als fast alleiniges Kohlenhydrat in der Milch der Säugetiere und somit auch in allen Milchprodukten vor.

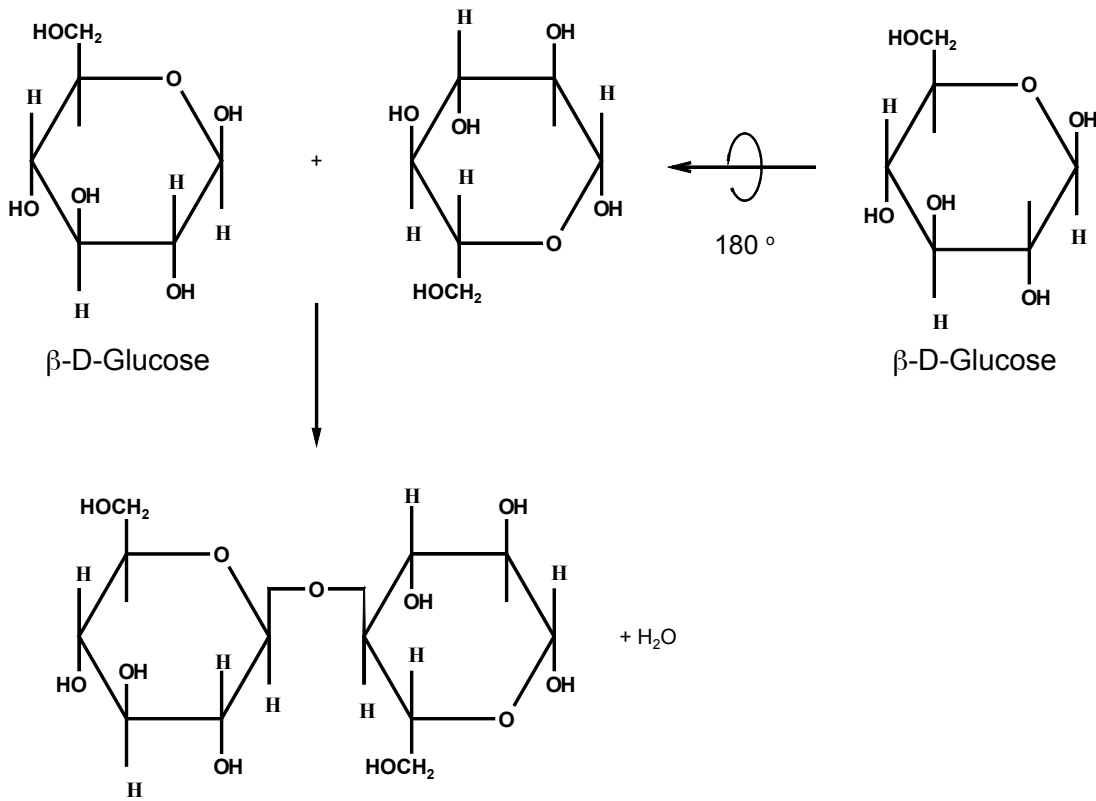
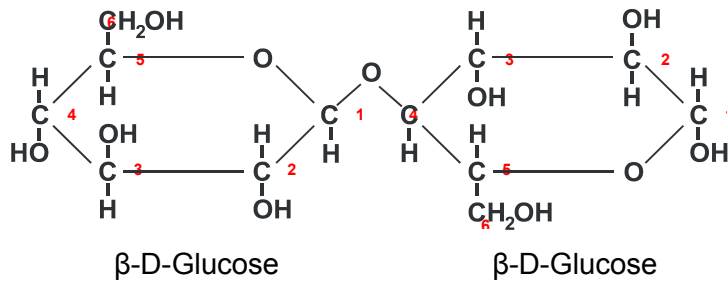
Säugetier	Anteil Kohlenhydrate
Esel	7,4%
Mensch	7,1%
Pferd	6,2%
Kamel	5,0%
Büffel	4,8%
Katze	4,8%
Schaf	4,8%
Kuh	4,6%
Yak	4,6%
Ziege	4,3%
Rentier	2,8%

Cellobiose (C₁₂H₂₂O₁₁)

Die Cellobiose ist die Baueinheit der Cellulose. Zwei β -Glucosemoleküle sind über eine β -1-4-glycosidische Bindung verknüpft.

Sie entsteht beim Abbau von Cellulose

- reduzierend ($\Rightarrow$ Fehling Probe positiv.)
- Mutarotation
- Grund: das anomere C-Atom am „zweiten“ Glucose-Molekül ist noch frei,
 $\Rightarrow$ Umlagerung in Kettenform möglich ($\Rightarrow$ Fehling Probe positiv)
 $\Rightarrow$ kann α - und β - Form annehmen ($\Rightarrow$ Mutarotation)



Unterscheidung: reduzierende Doppelzucker: Maltose, Cellobiose
 nichtreduzierende Doppelzucker: Trehalose (1 $\rightarrow$ 1 α -), Saccharose

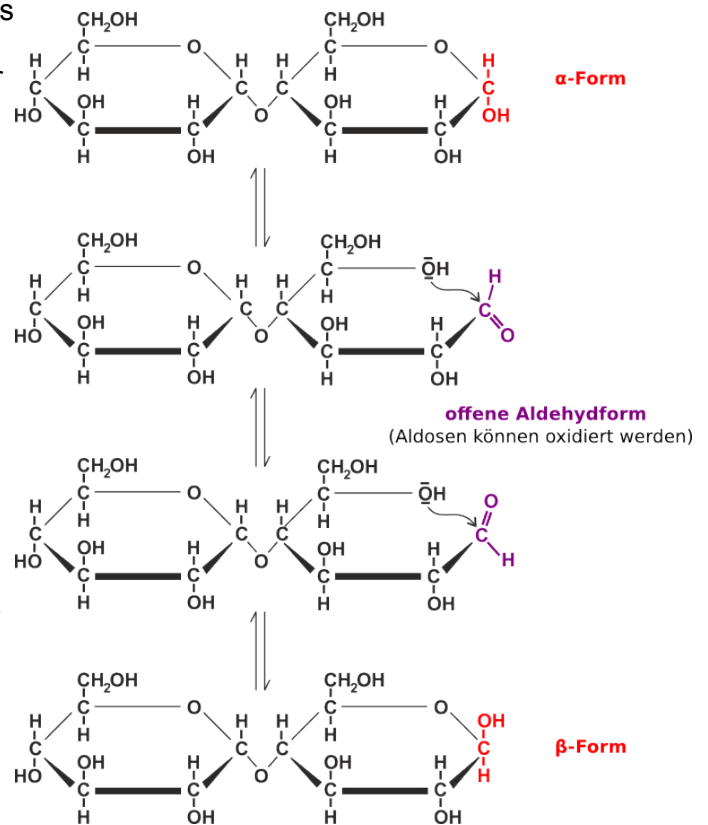
Bei nichtreduzierenden Zuckern ist die OH-Gruppe an C₁ blockiert.
 $\Rightarrow$ keine freie Aldehydform mehr möglich

Übersicht Zucker und ihre reduzierende Wirkung

Einige Zucker können selbst leicht oxidiert werden. Dies sind vor allem die Aldose. Dabei wird deren Aldehydgruppe zur Carbonsäure oxidiert. Der Reaktionspartner wird entsprechend reduziert. Man spricht dadurch von den reduzierenden Eigenschaften der Zucker.

Doch wie ist es bei Disacchariden?

Sie reagieren teilweise positiv auf die Fehlingprobe. Lactose z.B. lässt sie positiv ausfallen, da an ihrer Glucoseeinheit (rechts) das anomere Kohlenstoffatom nicht an der glycosidischen Bindung beteiligt ist. Es kann sich also durch Mutarotation von der α -D-Form in die β -D-Form umwandeln. Zwischen beiden Formen liegt kurzzeitig die offene Aldehydform vor, welche jederzeit oxidiert werden kann (und somit reduzierend wirkt). Die Grafik rechts zeigt die offenkettige Aldehydform der Maltose.



Manchmal ist die Aldehydgruppe nicht sichtbar und der Zucker hat dennoch eine reduzierende Wirkung. Dann sind innermolekulare Umlagerungen (Keto-Endiol-Tautomerie oder Mutorotation dafür verantwortlich).

Ketosen können im Allgemeinen nicht reduzieren!

Bei Disacchariden liegt nur dann eine reduzierende Wirkung vor, wenn eine Aldose vorliegt, die noch Mutarotation betreiben kann. Dies ist vor allem dann gesichert, wenn eine β -1,4-glycosidische Bindung vorliegt. => Saccharose ist beispielsweise kein reduzierender Zucker

Zucker	Fehlingp/ Silberspp.	reduzierende Wirkung	Grund
Glucose	+	+	Aldose => reduzierend
Fructose	+	+	Macht in Lösung zu einem geringen Anteil eine Umwandlung in Glucose durch. => reduzierend, obwohl eigentlich keine Aldose vorliegt.
Galactose	+	+	Aldose => reduzierend
Lactose	+	+	Lactose hat eine β -1,4-glycosidische Bindung welche dadurch das anomere C-Atom nicht bindet. So steht dieses anomere C für weitere Reduktionen zur Verfügung, da deren C1 nicht glycosidisch gebunden ist und sich so in die offene Kettenform umwandeln kann und damit für Oxidationen zur Verfügung steht. Der Reaktionspartner wird entsprechend reduziert.
Lactulose	+	+	- Galactose ist über die funktionelle Aldehydgruppe verbunden. Es kann keine offene Kette entstehen. - Fructose ist eigentlich eine Ketose, aber durch Keto-Endiol-Tautomerie ist eine Umlagerung möglich => reduzierend.
Maltose	+	+	• reduzierend!
Cellobiose	+	+	• reduzierend

Liegt bei Mono- und Disacchariden eine Halbacetalgruppe am C1 vor, so kann diese leicht zumindest von Ag^+ und Cu^{2+} Ionen oxidiert werden. => **Silberspiegelprobe positiv!**

Zusatzinformation:

https://de.wikipedia.org/wiki/Reduzierende_Zucker

<https://de.wikipedia.org/wiki/Zweifachzucker>

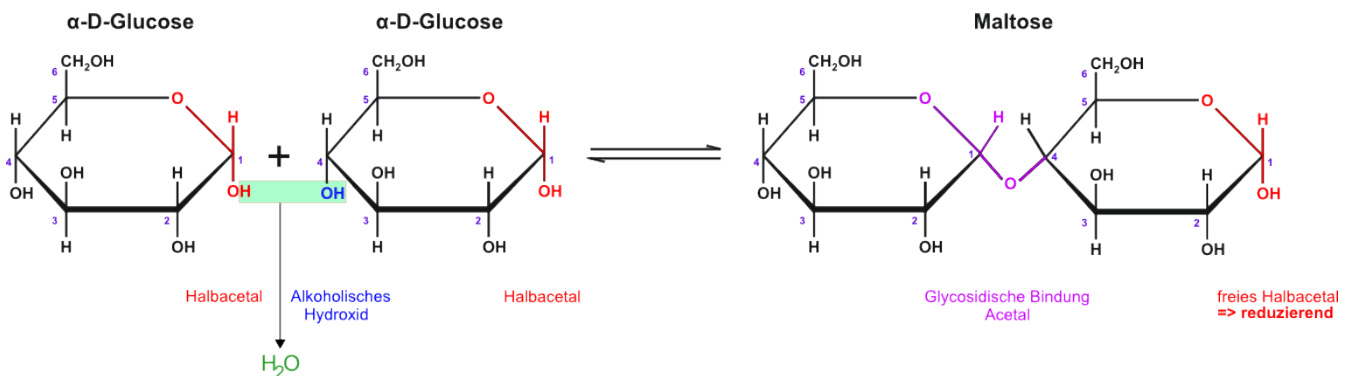
Wie erkennt man reduzierende Disaccharide?

a) Reduzierende Disaccharide

Am Beispiel des reduzierenden Disaccharids Maltose erkennt man, dass bei dessen Bildung eine 1,4 glykosidische Bindung entsteht. Die Konsequenz ist, dass am rechten Zucker noch ein freies Halbacetal vorliegt. Immer, wenn das der Fall ist, dann ist ein Zucker reduzierend.

Dies kann man immer dann voraussetzen, wenn eine 1,4 glykosidische Bindung vorliegt.

=> reduzierende Zucker haben das Halbacetal behalten.



Bei Maltose sind zwei α -D-Glucose-Moleküle über eine Halbacetal- und OH-Gruppe unter Wasserabspaltung acetalartig miteinander verknüpft (1,4- α -glycosidische Bindung).

=> Alle Disaccharide, welche die 1,4-glycosidische Bindung behalten sind reduzierend.

Bei reduzierenden Disacchariden ist übrigens mindestens ein anomeres Kohlenstoffatom nicht an der glycosidischen Bindung beteiligt.

Was genau ist der Grund für die reduzierende Wirkung bei der Fehling-Reaktion?

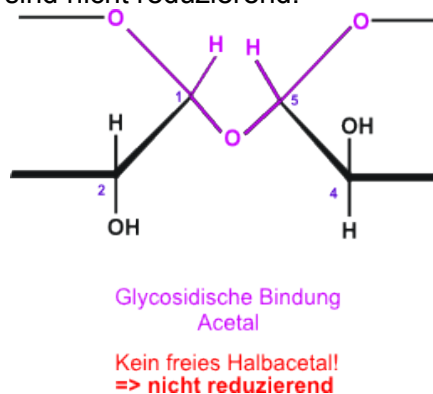
Acetale können nur durch Säure und nicht durch Laugen/ Basen gespalten werden.

Die glycosidische Bindung wird also von der Fehling'schen Lösung nicht angegriffen.

Aber, das Halbacetal der freien OH-Gruppe kann gespalten werden. Daher reagieren reduzierende Zucker mit einem freien Halbacetal mit der Fehling'schen Lösung.

b) nichtreduzierende Disaccharide

Bildet sich aber eine andere Verknüpfung, wie im folgenden Beispiel eine 1,5 glykosidische Bindung, oder wie im Falle der Saccharose eine 1,2 glykosidische Bindung, so liegt an keinem Ende des Disaccharids ein Halbacetal vor. Solche Disaccharide sind nicht reduzierend.



=> nichtreduzierende Zucker sind Acetale und haben kein freies Halbacetal mehr.

Bei nichtreduzierenden Disacchariden sind die beiden anomeren Kohlenstoffatome direkt miteinander verbunden.

Polysaccharide - Vielfachzucker ($C_6H_{10}O_5$)_n

Vielfachzucker sind biologisch bedeutsame Moleküle. Sie tauchen in vielen Lebewesen als Speicherstoff oder Aufbau- und Gerüststoff auf. Aufgrund ihrer Größe und der Tatsache, dass sie auch oft mehr als 5000 Atomen bestehen, nennt man sie auch Makromoleküle.

Da sie aus Monomeren (Einzelzuckern) und Dimeren (Zweifachzuckern) aufgebaut sind, lassen sich Polysaccharide (also Polymere) gut klassifizieren.

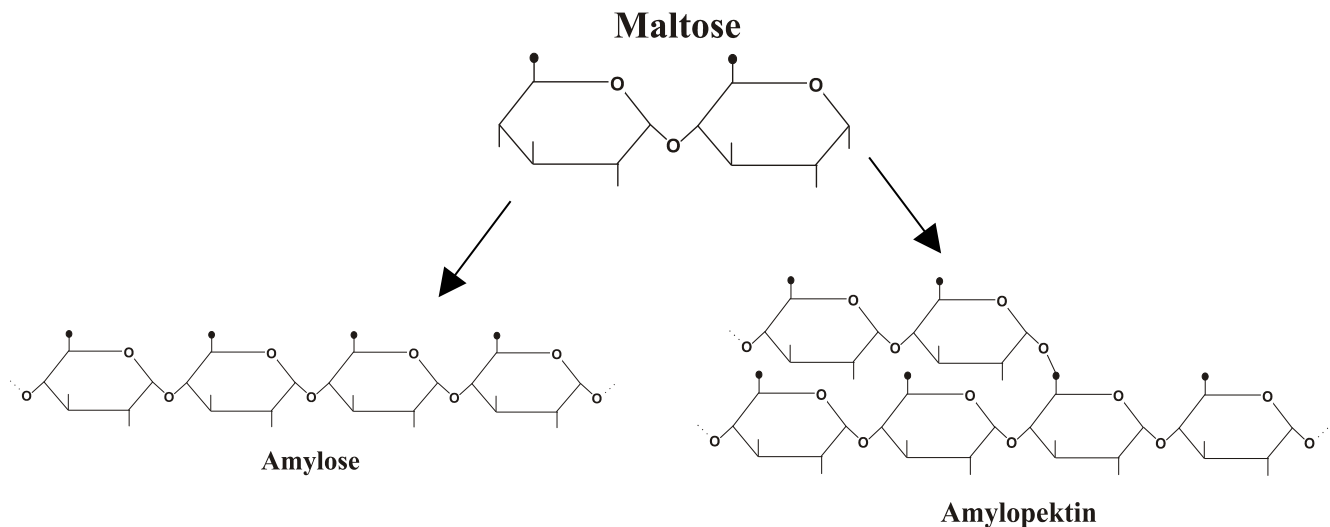
Polysaccharide sind aus 100 bis zu mehr als 10 000 Monosaccharidmolekülen zusammengesetzt.
=> Typische Zuckereigenschaften wie Wasserlöslichkeit, Reduktionsvermögen und der süße Geschmack gehen verloren.

Aufgaben:

1. Warum geht bei Polysacchariden der süße Geschmack verloren?

Stärke (C₆H₁₀O₅)_n

Wichtigster pflanzlicher Reservestoff (Speicherung in Pflanzenzellen in Leukoplasten)
 Stärke ist osmotisch unwirksam, d.h. unlöslich in H₂O => die Pflanze wandelt die in der Photosynthese entstehenden Glucose in Stärke um, sodass bei einer Speicherung nichts durch Regen- oder Bodenwasser verloren geht. Aufgebaut ist Stärke aus α-D-Glucose-Einheiten

Der Aufbau der Stärke aus ca. 20% Amylose und ca. 80% Amylopektin:**Amylose: (gr. amyllum = Stärke)**

Vorkommen in Stärke: ca. 20%
 Löslich in heißem Wasser (bildet aber in hoher Konzentration den sogenannten Stärkekleister - kolloidale Lösung)
 aufgebaut aus α-1,4 glycosidisch verknüpften α-Glucose-Einheiten (wie Maltose).

Aus 250-500 Glucosemonomeren aufgebaut.

spiralartig

Amylopektin

Vorkommen in Stärke: ca. 80%
 - wasserunlöslich

An Verzweigungsstelle zusätzlich 1,6-α-glycosidische Bindungen. (~ alle 25 Glucosemolekülen)
 Entspricht einer Amylosekette mit 20 zusätzlichen Verzweigungen aus bis zu 60 Glucose-Einheiten (hier ist die 1,6-Verknüpfung!)

Diese Seitenketten sind durch eine α-1,6 glykosidische Bindung verbunden.
 Aus mehr als 2000 α-Glucose-Einheiten aufgebaut => verzweigte Spiralen
 Durch Verzweigungen sind keine „perfekten“ Spiralen vorhanden.

Stärke“ - Nachweis mit I₂/KI-Lösung

Gibt man zu Stärke, egal ob gelöst in Wasser oder direkt auf die Stärke (z.B. auf Mehl) Iod, so färbt sich die Iodlösung schnell dunkelblau.

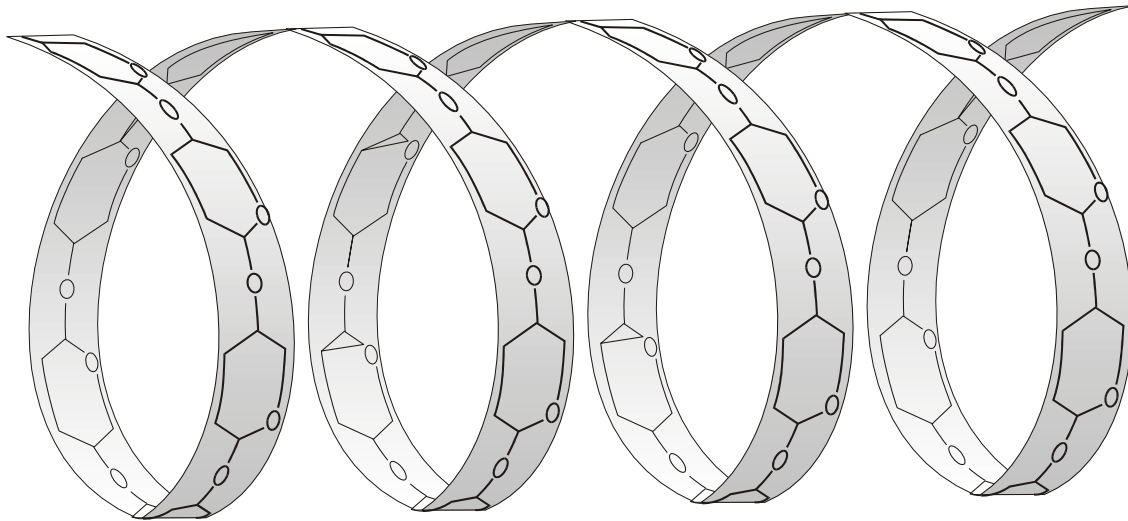
Der Grund ist, dass Iod (eigentlich I₃⁻-Ionen) eine blaue Einschlussverbindung bildet. Iodionen können sich beim Stärkenachweis in diese Schlaufen legen. Dabei entsteht ein großes, delokalisiertes π -Elektronensystem, welches für die dunkle Farbe sorgt.

=> mit Amylose entsteht eine tiefblaue Farbe

Ein Video zum Stärkenachweis findet ihr in meinem Kanal: <https://youtu.be/GRqWEvIR6bw>

Amylosekette:

Eine Schlaufe besteht aus ca. 6 Glucose Einheiten:



Abbau von Stärke

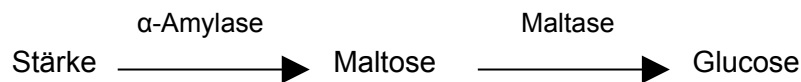
Durch Säure: => Dextrine => Maltose => Glucose

Dextrine werden auch beim Erhitzen der Stärke (backen => Brotkruste) gebildet.

Durch das Enzym Amylase:

=> Maltosebildung in Mund, Magen und Darm.

=> Im Darm spaltet das Enzym „Maltase“ dann die Maltose in Glucosemoleküle.



Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Stärke>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Amylose>

Herstellung von Stärkekleister

V: 2,5g Stärke (Es kann auch Speisestärke oder Maisstärke verwendet werden) werden mit der ca. 4 fachen Menge Wasser vermischt und verrührt. Dieser Brei wird dann in ca. 500ml kochendes Wasser geschüttet. Es kann noch kurz weiter erhitzt werden. Dabei muss ständig gerührt werden. Auch beim Abkühlen muss weiter gerührt werden.

Tipp: Zum Erstellen des Stärkekleisters ist es hilfreich lösliche Stärke zu verwenden, da diese im Gegensatz zur normalen Stärke nur aus Amylosemolekülen (weniger Glucose-Enden) besteht.

B: Es entsteht eine durchscheinende, sehr dickflüssige klebrige Lösung. (mindestens Zahnpastakonsistenz).

S: Stärke ist in kaltem Wasser kaum löslich, bei ca. 50°C setzt aber eine Quellung der Stärkekörner ein, welche einen viskosen Stärkekleister bildet, der eine kolloidale Lösung der Stärke ist.

Die Klebwirkung kommt zustande, indem sich die Stärkemoleküle durch das Wasser sehr gut in die in jeder Oberfläche vorhandenen Oberflächenfugen legen. Verdunstet dieses Wasser, hält der Kleister die Oberflächen gut zusammen. Dies klappt besonders gut bei Papier. Weizenstärkekleister war nicht ohne Grund über Jahrhunderte der bevorzugte Leim, um Buchrücken, beim Buchbinden zu leimen.

Stärkekleister und Jod

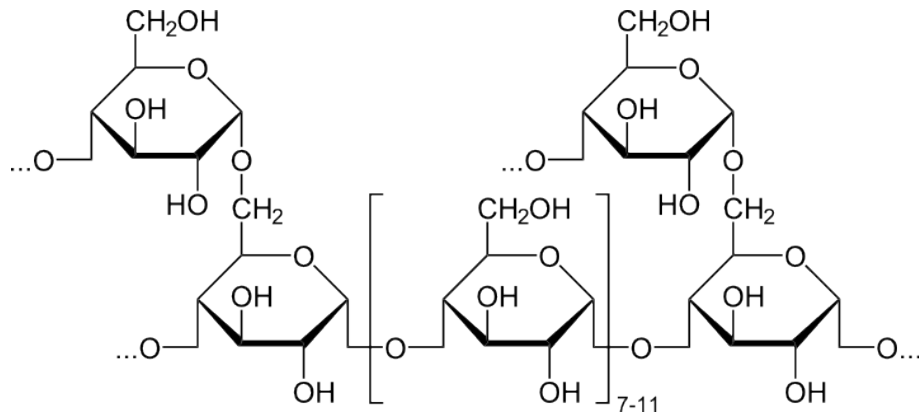
V: 10ml des weiter verdünnten Stärkekleisters werden im Reagenzglas mit etwas I₂/KI-Lösung versetzt und dabei leicht erwärmt. Beim Eintritt der Farbreaktion lässt man alles sofort abkühlen.

B: Beim Erwärmen verblasst die Blaufärbung, bei Abkühlen tritt sie wieder auf (es sei denn, es wurde zu stark erwärmt).

S: Ursache ist, dass die Blaufärbung des Stärkekleisters-Iodkomplexes nur bei Raumtemperatur beständig ist. Bei höheren Temperaturen liegt z.T. aufgrund der stärkeren Molekülbewegung keine Einschlussverbindung mehr vor, dass keine Farbreaktion mehr möglich ist.

Glykogen (die sogenannte „Tierische Stärke“)

Glykogen ist ein (ähnlich dem Amylopektin) verzweigtes Polysaccharid. Es besteht aus 25 000 - 90 000 Glucoseeinheiten. Es liegt wie beim Amylopektin eine α -1,4-glykosidischen Bindung mit weiteren α -1,6-glykosidische Verknüpfung vor.



Quelle Bild: Public Domain von Wikicommonsuser Neurotiker- Danke <https://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Glykogen.svg>

Es gibt aber einige Unterschiede:

- Die Seitenketten sind stärker verzweigt.
- Die Ketten bestehen aus 12-18 Glucoseeinheiten.
- Im Zentrum ist ein Protein (nicht eingezeichnet!) (Glykogenin), von dem Seiten Ketten abgehen, die wiederum verzweigen, wodurch das Molekül baumartig verzweigt.
- Diese kugelförmige Gestalt kann also bei Glucosebedarf im Körper schnell an vielen Stellen abgebaut werden.

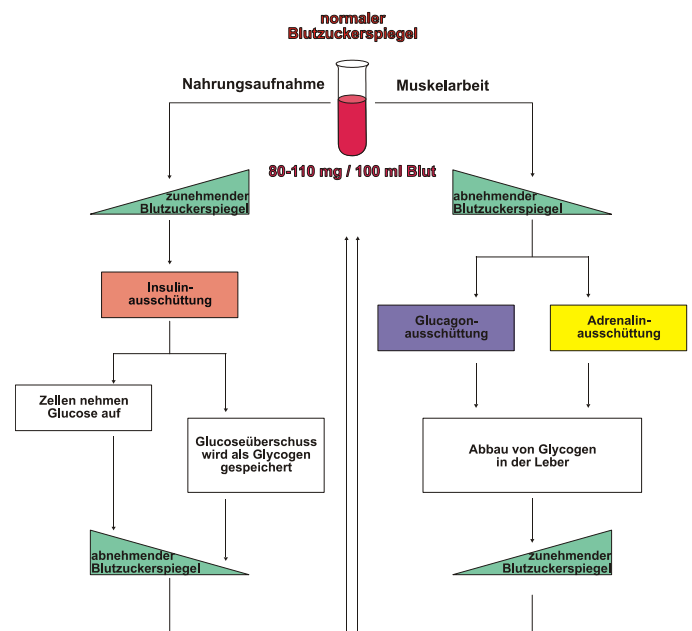
Es dient bei Mensch und Tier der Speicherung von Kohlenhydraten. Glykogen ist die Speicherform der Kohlenhydrate in Mensch und Tier und dient der kurz- bis mittelfristigen Speicherung und Bereitstellung des Energieträgers Glucose. In der Leber und in der Muskulatur wird bei einem Überangebot von Kohlenhydraten (hoher Blutzucker-Spiegel) Glykogen aufgebaut.

Bei Hunger, also niedrigem Blutzucker-Spiegel, wird gespeichertes Glycogen abgebaut und in Zucker umgewandelt. Diese Aufspaltung des Glycogens bei vermehrtem Energiebedarf findet in der Leber statt. Der Auf- und der Abbau geschieht durch Hormone. Adrenalin und Glucagon bauen Glykogen ab, Insulin steuert den Glykogenaufbau, also die Umwandlung von Glucose in Glykogen.

Muskelzellen bauen Glykogen ausschließlich zur Deckung ihres eigenen Energiebedarfs ab. Dieser Vorgang wird mit Glycogenolyse bezeichnet.

Eine Säurehydrolyse von Glycogen führt zu D-Glucose.

Blutzuckerregulation



Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Glykogen>

Cellulose ($C_6H_{10}O_5$)_n

- Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellwänden (Massenanteil 50%)
- => häufigste organische Verbindung und das häufigste Kohlenhydrat der Erde.
- Gerüststoff der Pflanzen.
- stets faserige Struktur (Baumwolle, Jute, Flachs, Hanf)
- Aufbau aus 100 - 10000 β -Glucose-Molekülen (β -1,4- glykosidische Bindung)
- wasserunlöslich
- Kann durch konzentrierte Säuren gespalten werden. Dabei entsteht Glucose.
- lineares Makromolekül
- Nur von Mikroorganismen abbaubar (Bakterien, Pilze, Ciliaten), welche β -Glucosidasen als Enzym besitzen.
- Abbau: Cellulose ---> Cellubiose ---> β -Glucose
- Die Seitenketten sind durch eine β -1,6 glykosidische Bindung verbunden.

Abbau und Verdauung:

Der wesentliche Unterschied von Stärke und Cellulose ist die Verknüpfungsart der Monomere:

Stärke: α -1,4 glykosidische Bindung und α -1,6 glykosidische Bindung

Cellulose: β -1,4 glykosidische Bindung

Menschen können mithilfe ihrer Verdauungsenzyme nur α -1,4-glykosidische Bindungen spalten (also beispielsweise die Stärke in Getreide, Reis, Nudel, Kartoffeln usw.)

Die β -1,4-glykosidischen Bindungen kann nicht verdaut werden, da die Enzyme fehlen. Cellulose (enthalten in Blättern, Gras und Zellwänden von Pilzen usw.) enthält genau diese Bindungen, sodass wir bei Aufnahme dieser Stoffe keine Energie aufnehmen (Blattsalat enthält somit keine verwertbaren „Kilokalorien“)

Dieser für uns so unbedeutende Unterschied macht es aber aus, dass wir Cellulose nicht verdauen können, da wir kein Enzym haben, welches die Cellulose aufspaltet. Paarhufer (Rinder und Co sowie Unpaarhufer wie Pferde können Cellulose durch besondere Bakterien verdauen).

Die meisten Säugetiere hingegen besitzen keine Verdauungsenzyme für den Celluloseabbau. Sie wird mit der Nahrung, z.B. als Hülse von Hülsenfrüchten und Getreide sowie beim Essen von Salatblättern zwar aufgenommen, aber sie gelangt unverdaut in den Enddarm. Solche Ballaststoffe (dazu gehören auch Pektin und Lignin aus Pflanzen) werden von Darmbakterien anaerob (ohne Sauerstoff) für ihren eigenen Stoffwechsel verwendet. An diesen Bakterien „trainiert“ unser Immunsystem. Einige von Ihnen scheiden als Stoffwechselendprodukt das für Menschen wertvolle Vitamin D aus.

Wiederkäuer, Pferde und Wassergeflügel hingegen nutzen die in ihrem Pansen lebenden Bakterien zur echten Verdauung von Cellulose. Die Bakterien spalten die Bindungen. Der Wiederkäuer verdaut dann die aufgeschlossene Cellulose zusammen mit einigen Bakterien.

=> Spezielle Anpassungen zum Abbau im Tierreich:

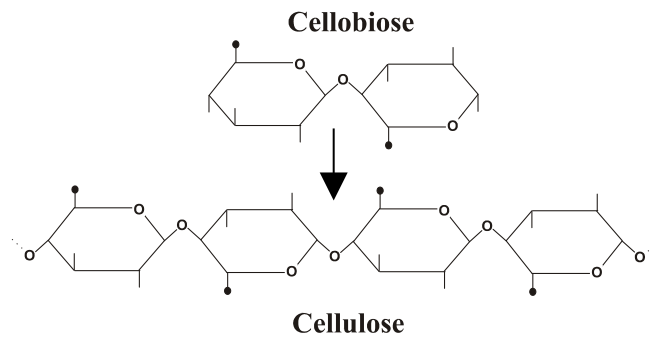
- Wiederkäuermagen
 - langer Blinddarm (Pferd) als Gärraum
- } Abbau durch Mikroorganismen

Vorkommen und Verwendung:

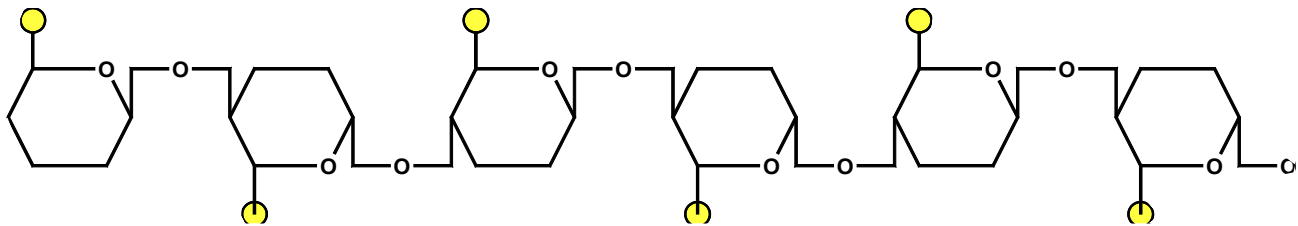
- in Holz sind bis zu 40 - 50% Cellulose, in Stroh ca. 30% Cellulose enthalten.
- Verwendung als Zellstoff für die zur Papierherstellung
- in der Textilindustrie als RegeneratCellulosefasern (Viskose), Baumwollfasern und Leinen
- in der Baustoffindustrie, als MethylCellulose sowie als Cellophan ((Verpackungs-)Kunststoff aus Cellulose) - z.B. als durchsichtiges Zigarettenpapier.

Aufbau der Cellulose:

Lange unverzweigte Ketten aus β -glycosidisch verbundenen Glucosemolekülen



Nachweis: Chlor-Zink-Iodlösung $\rightarrow$ Violettfärbung

Aufbau der Cellulose in schematischer Form

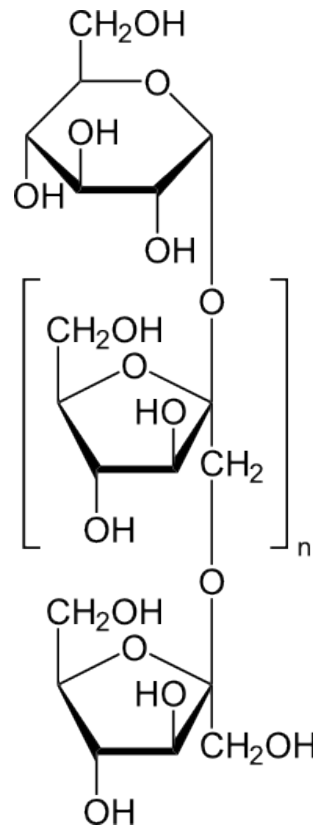
Inulin

Inulin ist ein Polysaccharid, welches aus Ketten von Fructosemolekülen aufgebaut ist. Die Kettenlänge kann dabei bis zu 100 Molekülen betragen.

Es kommt in Pflanzen vor, wo es als Speicher- und Reservestoff dient.

In der Lebensmitteltechnik wird es als z.B. in Joghurt als Fettersatz verwendet. Es gibt dem Joghurt außerdem eine cremigere Textur. Man findet es aber auch in Wurst und anderen Lebensmitteln.

Bei Diabetiskranken kann es als Stärkeersatz dienen, da es bei der Verdauung zu Fructosemolekülen reagiert, welche über einen anderen Stoffwechsel als Glucose geregelt werden (also ohne Insulin!).



Quelle Bild: Public domain by Wikicommonsuser NEUROtiker - Danke; <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Inulin.svg>

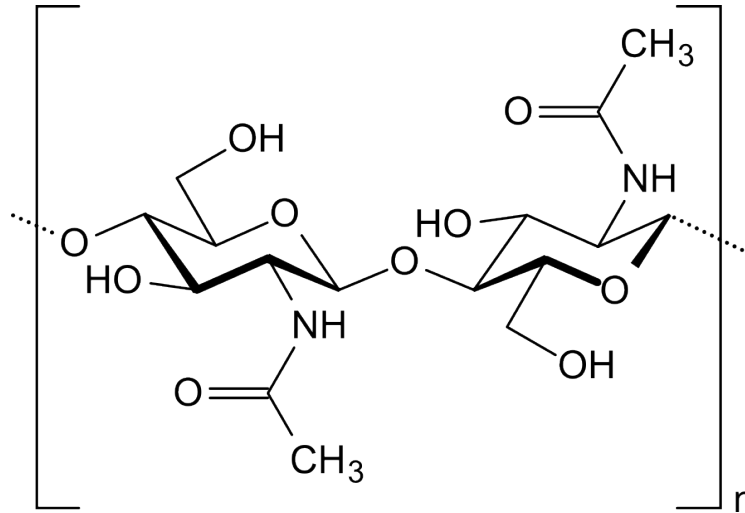
Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Inulin>

Chitin

Chitin ist ein Kohlenhydrat und als Baustoff des Insekten Exoskeletts der Cellulose sehr ähnlich. In Pilzen ist Chitin Bestandteil der Zellwand. Seine Funktion entspricht der Cellulose bei Pflanzenzellen.

Chitin besteht als Polysaccharid aus sogenannten Acetylglucosamin-Einheiten. Diese sind durch β -1,4-glycosidische Bindungen untereinander verknüpft.



Quelle Grafik: Public Domain by Wikicommonsuser: Dschanz - Thank you; <https://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Chitin.svg>

Durch die der Cellulose ähnlich Verknüpfung, kann Chitin also Derivat (Abart) der Cellulose aufgefasst werden, bei der lediglich die OH-Gruppe am C₂ durch Acetamido-Gruppen ersetzt wurden.

Diese Substitution einer OH-Gruppe durch eine Acetamido-Gruppe erhöht die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung der Polysaccharid untereinander. Deshalb ist Chitin auch wesentlich fester, härter und stabiler als Cellulose.

Natürliches Chitin liegt im Insektenpanzer aber nicht als Reinstoff vor. Es ist ein Gemisch.

Zusatzinformationen:

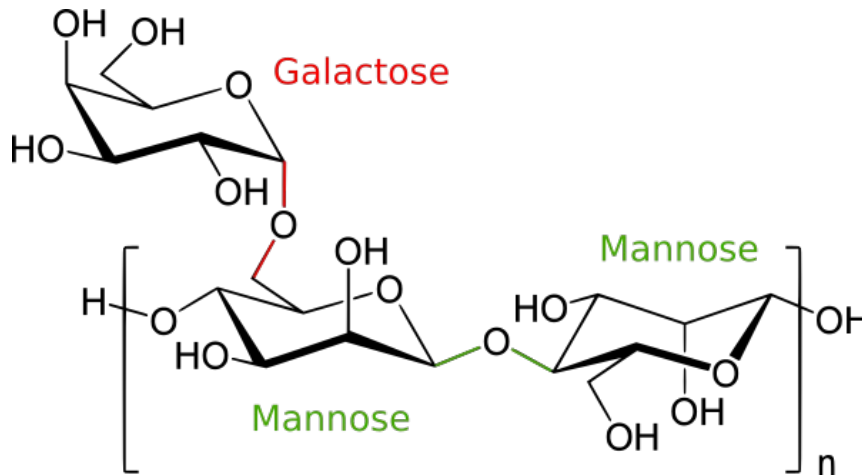
<https://de.wikipedia.org/wiki/Chitin>

Übersicht über die Verknüpfungen bei Sacchariden

Di- und Polysaccharide können auf viele Arten miteinander verknüpft werden:

- Bei Cellobiose und Cellulose liegt eine β -1,4-glycosidische Bindung vor.
- Bei Maltose und Amylose liegen α -1,4-glycosidische Bindungen vor.
- Bei Amylopektin und Glycogen sind zusätzlich auch α -1,6-glycosidische Bindungen vorhanden.

Eine Besonderheit findet man noch bei Guaran (=Guarkernmehl). Dieses pflanzliche Verdickungsmittel enthält neben β -1,4-glycosidisch verknüpfte Mannosemoleküle. Zusätzlich findet man jeweils an jedem zweiten Kettenglied eine Galactose, welche α -1,6-glycosidisch verbunden ist.



Quelle Bild: Public Domain by Wikicommonsuser Yikrazuul - thank you; <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Guaran.svg>

Weitere Versuche mit Kohlenhydraten

1. Lugolsche Probe (=Stärkenachweis mit Iod)

Je ein Reagenzglas wird jeweils mit ca. 2-3ml Wasser und einer Spatelspitze Stärke bzw. Glucose-Lösung gefüllt. Dann wird Iod/ Kaliumiodidlösung hinzugefügt.

2. Enzymatische Spaltung von Saccharose

Eine Spatelspitze Saccharose wird mit etwas Wasser und Hefe versetzt. Die Lösung wird sofort auf zwei Reagenzgläser verteilt. Im ersten RG wird sofort eine Fehling-Probe durchgeführt im zweiten nach ca. 10-15min. Was kann man beobachten? Warum?

Wiederholungsfragen

1. Wie kamen Kohlenhydrate zu ihrem Namen? Wie sind sie heutzutage definiert? Welche funktionellen Gruppen kann man antreffen? Nenne auch die allgemeine Formel (soweit möglich)
2. Wie kann man Kohlenhydrate unterteilen? Nenne je Typ mindestens drei Beispiele. Erkläre dann die dazu passenden Regeln der Nomenklatur.
3. Worauf beruht die süße Wirkung? Sind alle Kohlenhydrate süß?
4. Nenne stichwortartig die Zusammenhänge zwischen den Kohlenhydraten der Pflanze und dem menschlichen Körper
5. Was ist die Fischerprojektion? Welche Regeln gelten zur Erstellung? Warum ist sie notwendig? Was ist die Haworth-Projektion?
6. In welchen zwei Formen kann Glucose auftreten? Unterscheide dabei auch zwischen α - bzw. β -Glucose. Zeichne alle Formen auswendig!
7. Wie kann man Glucose nachweisen? Nenne mindestens einen Nachweis mit passender Formelgleichung.
8. Warum ist die Schiff'sche Probe bei Glucose negativ?
9. Was versteht man unter Sessel- und Wannenkonformation?
10. Was ist der Unterschied zwischen Ribose und Desoxyribose (Vergleich von RNA/ DNA)
11. Die Sättigungswirkung von Polysacchariden ist höher als die von Monosacchariden. Letztere gelangen allerdings schneller bei Nahrungsaufnahme ins Blut. Erkläre die Zusammenhänge.
12. Wie unterscheidet sich Fructose von Glucose? Wo sind Gemeinsamkeiten?
13. Welche Formen von Fructose gibt es?
14. Diabetiker können eher Fructose als Glucose essen. Nenne Gründe.
15. Beim längeren Kauen von Mehrkornbrot entsteht im Mund ein süßlicher Geschmack. Wie heißt der gebildete Zucker und wie heißen die beteiligten Enzyme? Wo geschieht dieser Vorgang sonst?
16. Was versteht man unter glykosidischer Bindung?
17. Einige Kohlenhydrate sind reduzierend. Das ist ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal. Was bedeutet dies und welche Zucker sind reduzierend? Nenne Beispiele.
18. Stärke ist ein Gemisch. Nenne die Bestandteile und die Unterschiede der beteiligten Stoffe
19. Wie funktioniert der Stärkenachweis?
20. Was ist die Besonderheit beim Aufbau des Glucogens? Warum ist dieser im Vergleich zur Stärke anders aufgebaut sinnvoll?
21. Cellulose kann nur von wenigen Lebewesen aufgespalten werden. Nenne Gründe.
22. Erstelle eine Tabelle in der Du Vorkommen, Aufbau, Spaltungsprodukte, reduzierende Eigenschaften, Nachweise und Verwendungszwecke von Glucose, Fructose, Saccharose, Amylose und Cellulose gegenüberstellst.
23. Beschreibe und erkläre den Versuch „blaues Wunder“.
24. Kann KMnO_4 durch Glucose reduziert werden? Wenn ja, erstelle die Reaktionsgleichung.
25. Was versteht man unter Stärkekleister? Wie stellt man ihn her und wozu wird er verwendet?
26. Zeichne D-Glucose in der Fischer-Projektion. Ändere dann die Konfiguration an C2 bzw. C4. Welche beiden Zucker erhältst Du?
 - b) Welcher Substanzklasse gehört α -D-Glucose an! Zeichne das Molekül.
 - c) Zeige in Einzelschritten die Umwandlung einer Aldose zu einer Ketose. Nenne die notwendigen Bedingungen im Labor, damit diese stattfindet (pH-Wert).
27. Zeichne die folgenden Verbindungen in der Haworth-Projektion: Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker, Schleimzucker und Fruchtzucker.
28. Welche Bindung liegt in Monosacchariden vor?
29. Erstelle die Reaktionsgleichung der Bildung eines beliebigen Disaccharids. Beachte den freiwerdenden Stoff.