

Vorlesung 46

Kohlenhydrate

Ursprünglich (Karl Schmidt, 1844) bezeichnete man als Kohlenhydrate Verbindungen der Summenformel $C_n(H_2O)_n$. Diese Definition ist nicht mehr streng gültig.

Monosaccharide: Einfache Zucker, z. B. Glucose, Fructose, Ribose

Oligosaccharide: Zwei bis sechs Monosaccharide sind acetalartig verknüpft:
Cellobiose, Maltose (Malzzucker), Saccharose (Rohrzucker), Lactose
(Milchzucker)

Polysaccharide: Zahlreiche Monosaccharide sind acetalartig verknüpft
(Cellulose, Stärke, Glycogen)

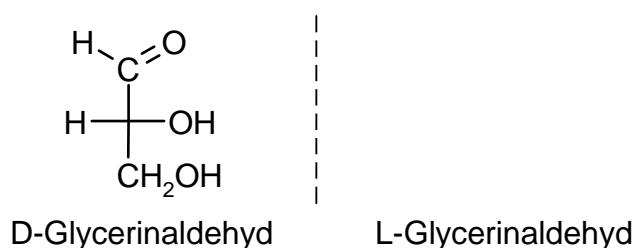
Monosaccharide: (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1182-1191, 4. Aufl. S. 1257-1269; Hart, S. 555-571; Budrus, S. 691-703)

Einteilung nach Zahl der C-Atome:

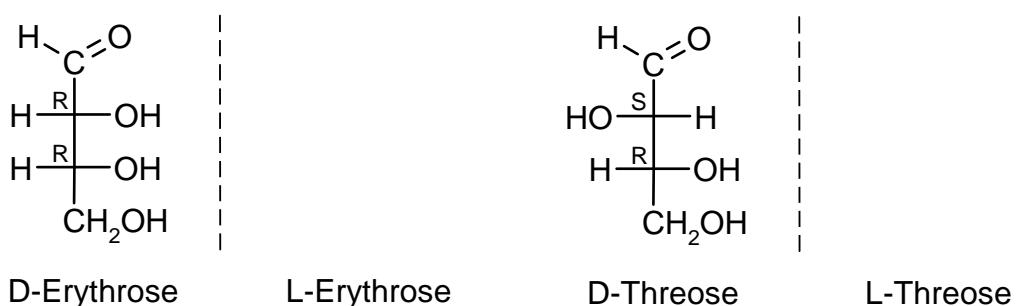
C_2	Biose
C_3	Triose
C_4	Tetrose
C_5	Pentose
C_6	Hexose

Einteilung nach Vorliegen einer Aldehyd-(Aldose) oder Ketongruppe (Ketose)

Glycerinaldehyd ist eine Aldotriose 1 Chiralitätszentrum \triangleq 2 Stereoisomere



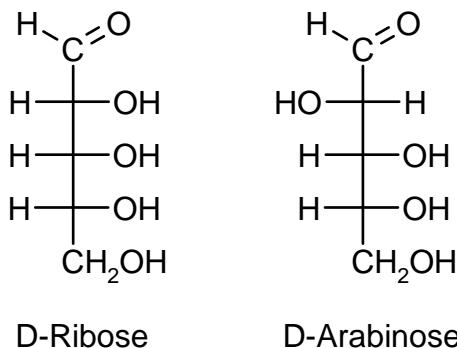
Aldotetrosen: 2 Chiralitätszentren \triangleq 4 Stereoisomere



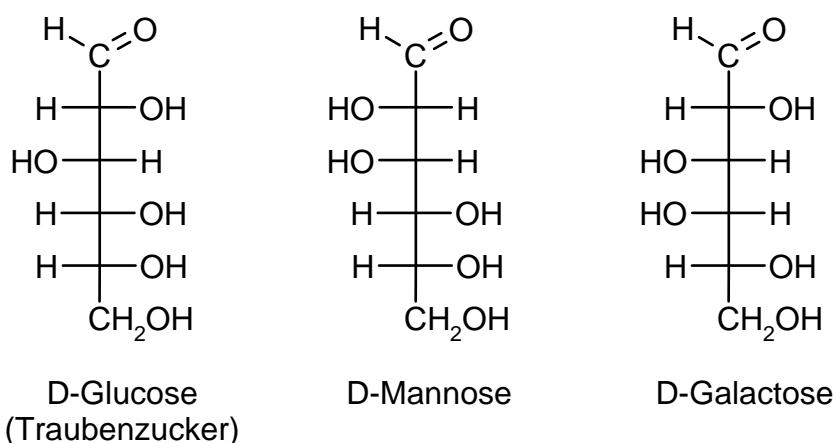
Erythrose und Threose sind Diastereomere.

Die Zugehörigkeit zur D- oder L-Reihe richtet sich nach der Konfiguration des untersten Chiralitätszentrums in der Fischer-Schreibweise. Fast alle natürlich vorkommenden Zucker haben D-Konfiguration.

Aldopentosen: 3 Chiralitätszentren \triangleq 8 Stereoisomere

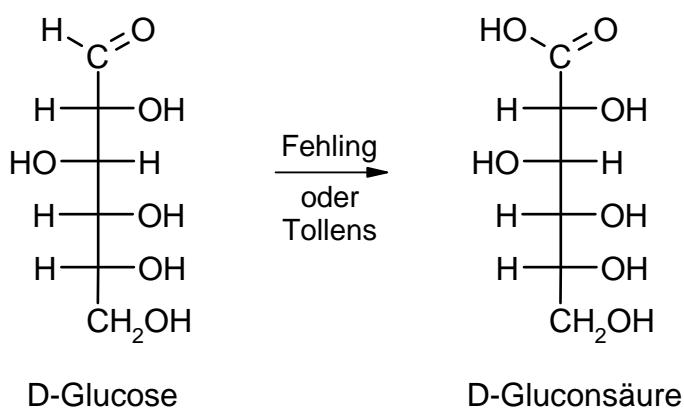


Aldohexosen: 4 Chiralitätszentren \triangleq 16 Stereoisomere

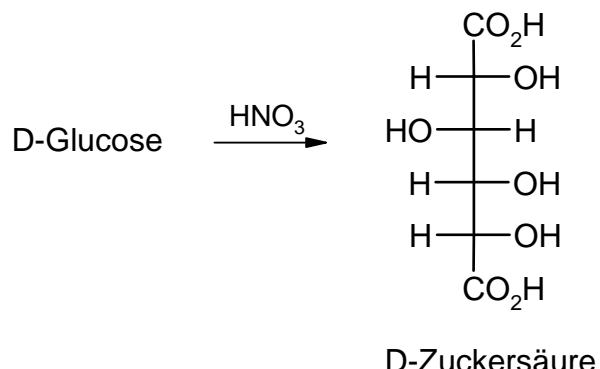


Diastereomere, die sich nur in der Konfiguration eines Stereozentrums unterscheiden, nennt man Epimere. D-Arabinose und D-Ribose sind somit C-2-Epimere. D-Mannose ist das C-2-Epimere von D-Glucose, D-Galactose das C-4-Epimere von D-Glucose (kann als Merkhilfe dienen, wenn man sich die Konfiguration von D-Glucose eingeprägt hat: ta-tü-ta-ta).

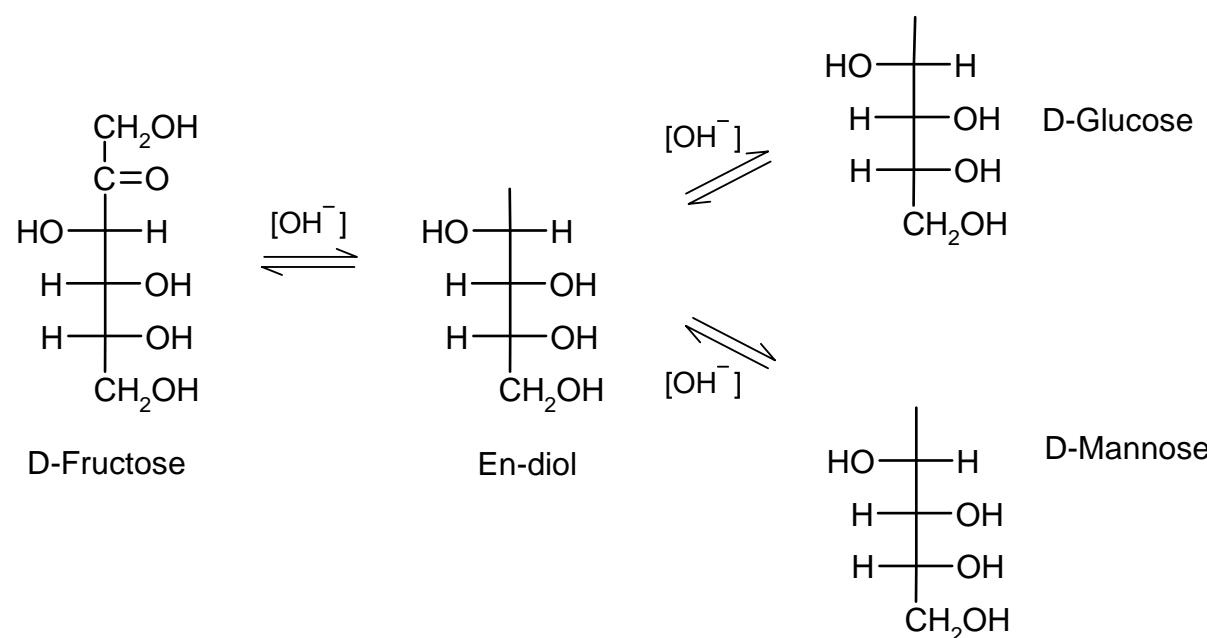
Versuch: D-Glucose wird durch Fehlingsche Lösung zu Gluconsäure oxidiert.



Mit stärkeren Oxidationsmitteln, wie Salpetersäure, wird auch die primäre Alkoholgruppe oxidiert.

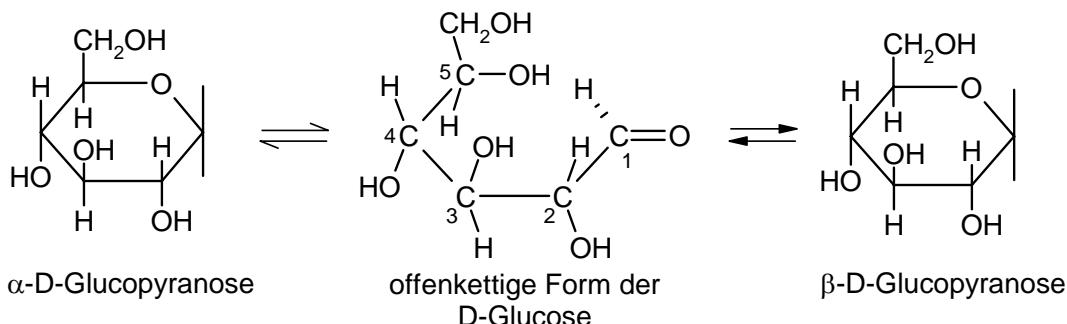


Obwohl D-Fructose eine Ketohexose ist, wird sie durch Fehlingsche Lösung oxidiert (zu Gluconsäure). Grund: Über die Endiol-Form stehen Fructose, Glucose und Mannose im Alkalischen miteinander im Gleichgewicht.



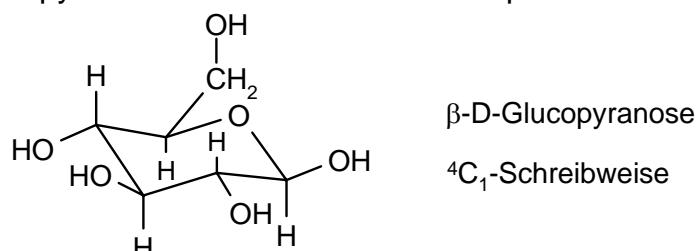
Die bei den Aldehyden besprochene Reaktion von Aldehyden mit Alkoholen zu Halbacetalen tritt bei Kohlenhydraten als intramolekulare Reaktion ein. Addition der 5-OH-Gruppe der Glucose an die Carbonylgruppe liefert Glucopyranosen.

Haworth Schreibweisen



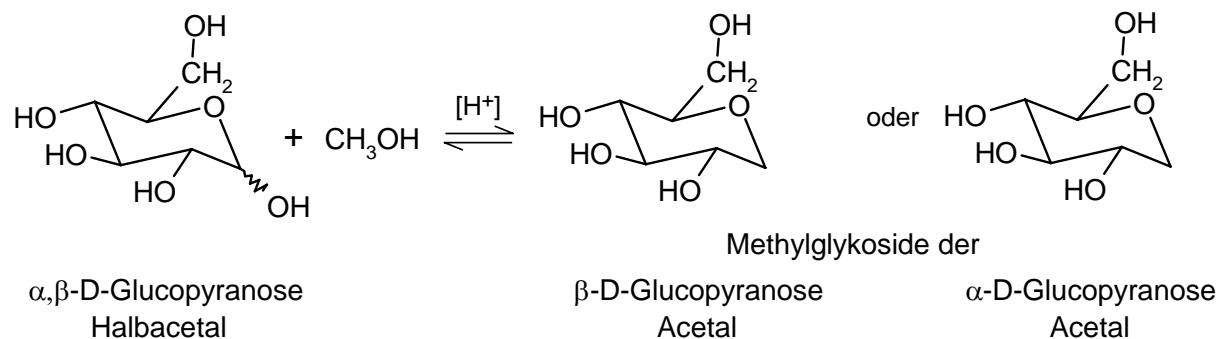
α - und β -D-Glucopyranose besitzen an C-1 ein zusätzliches Chiralitätszentrum. Merkhilfe: In der üblichen Schreibweise mit dem Ringsauerstoff rechts hinten steht in der β -D-Glucose die OH-Gruppe an C-1 (anomeres Zentrum) oben.

Schreibt man den Sechsring in der stereochemisch korrekten Sesselstruktur, befinden sich in der β -D-Glucopyranose alle Substituenten in äquatorialen Positionen.



Mutarotation: Löst man α -D-Glucose oder β -D-Glucose in Wasser, so liegen die Anfangswerte der optischen Drehung bei $[\alpha]_D = +112.2^\circ$ bzw. $+18.7^\circ$. Da sich die Halbacetale über die offenkettige Form ineinander umwandeln, stellt sich ein Drehwinkel von $[\alpha]_D = +52.7^\circ$ ein, der dem Gleichgewichtsgemisch von 36% α -D-Glucopyranose, < 0.1 % offenkettiger Form und 64% β -D-Glucopyranose entspricht.

Das mobile Gleichgewicht zwischen halbacetalischer Glucopyranose und offenkettiger Aldehyd-Form erklärt die Fehling-Reaktion der Glucose.

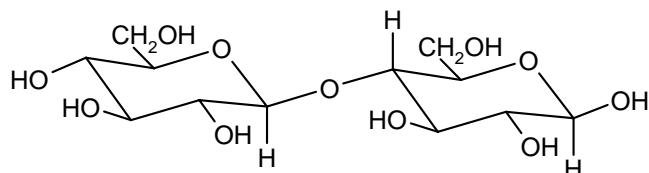


Da in den Methylglykosiden Vollacetal-Strukturen vorliegen, die im Neutralen und Alkalischen stabil sind, zeigen sie weder reduzierende Eigenschaften (Fehling-Reaktion) noch Mutarotation (Änderung der Konfiguration am anomeren Kohlenstoff-Atom).

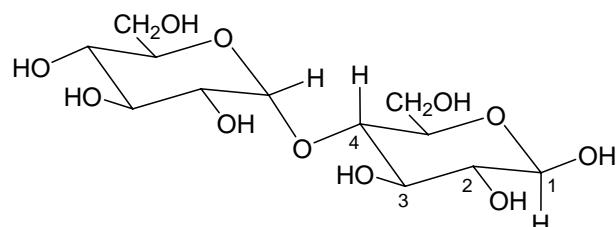
Disaccharide (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1208-1212, 4. Aufl., S. 1287-1291; Hart, S. 572-577; Buddrus, S. 704-705)

In Cellobiose liegt eine β -glycosidische 1,4-Verknüpfung vor, in Maltose eine α -glycosidische 1,4-Verknüpfung.

Merkhilfe: Cello β iose und M α ltose



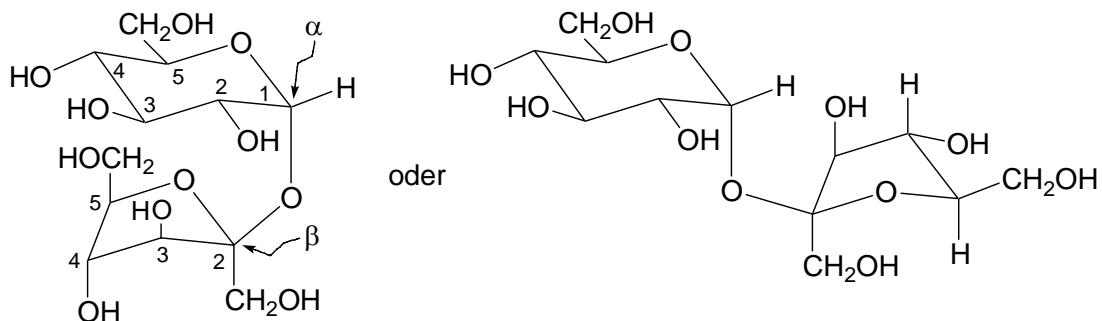
β -Cellobiose, β -D-Glucopyranosyl- β -D-glucopyranose



β -Maltose (α -D-Glucopyranosyl- β -D-glucopyranose)

In beiden Disacchariden liegt eine der beiden Glucoseeinheiten in der Halbacetalform vor, so dass beide Disaccharide reduzierende Eigenschaften zeigen (Reaktion mit Fehling).

Der gewöhnliche Haushaltszucker (**Saccharose**, engl. „sucrose“, Rohrzucker oder Rübenzucker) ist aus einer α -D-Glucopyranoseeinheit und einer β -D-Fructofuranose-Einheit aufgebaut. In der links gezeichneten Formel erkennen Sie gut, dass in der D-Glucose wie in der D-Fructose-Einheit die Konfiguration an C3-C5 gleich sind: Die Substituenten stehen an C3 oben, C4 unten und C5 oben.

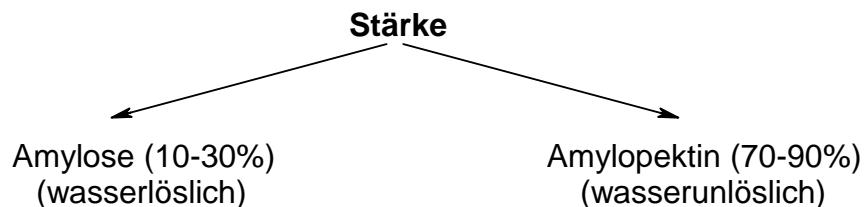


Saccharose (α -D-Glucopyranosyl- β -D-fructofuranosid)

Da hier zwei Vollacetaleinheiten vorliegen, erfolgt weder eine Reaktion mit Fehlingscher Lösung noch eine Änderung der optischen Drehung der wässrigen Lösung. Beim Behandeln mit wässriger Säure können die Acetal-Einheiten gespalten werden (Rohrzucker-Inversion).

Polysaccharide (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1212-1214, 4. Aufl., 1292-1293; Hart, S. 577-580; Buddrus, S. 706-709)

Cellulose: Mindestens 1500 β -D-Glucoseeinheiten 1,4-glykosidisch verknüpft: Polycellobiose. Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken stabilisieren die lineare Ausrichtung der Ketten. Als Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwände ist Cellulose der häufigste organische Stoff weltweit.



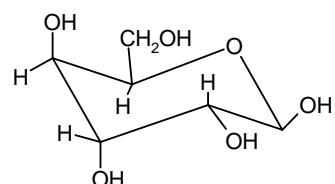
1000-4000 α -D-Glucoseeinheiten sind 1,4-glykosidisch verknüpft. Die unverzweigten Ketten sind helixförmig angeordnet. In die Helices können Fremdmoleküle eingelagert werden, z.B. I_5^- : Kaliumiodid-Iod-Stärke-Komplex

Es liegt die gleiche Hauptkette wie in der Amylose vor, doch sind die Hauptketten über 1,6-glykosidische Bindungen miteinander verknüpft. (Makromolekül mit ca. 10^6 Glucose-Einheiten)

Versuch: Bildung des blauen Kaliumiodid-Iod-Stärke-Komplexes, Entfärbung beim Erhitzen, Wiederbildung des Komplexes in der Kälte.

Glykogen: Energiespeicher bei Menschen und Tieren; ähnliche Struktur wie Amylopektin, aber noch stärkere Verzweigung.

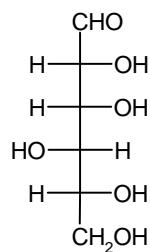
Übung B46-1. Schreiben Sie das nachstehende Kohlenhydrat in der offenkettigen Form an und verwenden Sie dabei die Fischer-Schreibweise.



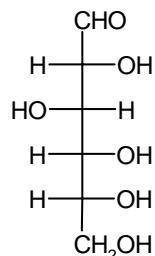
Übung B46-2. Wie viele Stereoisomere offenkettiger Aldohexosen sind möglich? Leiten Sie diese Zahl aus der Zeichnung der D-Glucose in Fischer-Projektions-Schreibweise her.

Übung B46-3. Erklären Sie anhand von Strukturformeln, warum D-Fructose durch Fehlings-Reagenz oxidiert werden kann.

Lösung zu B46-1.



Lösung zu B46-2.



4 Stereozentren, keine meso-Formen möglich $\Rightarrow 2^4 = 16$ Stereoisomere

Lösung zu B46-3.

