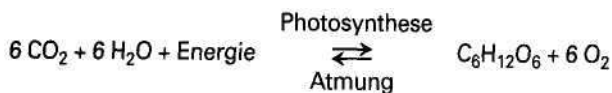


Kapitel 14:

Kohlenhydrate

Die zahlreichen Zuckerarten und ihre Polykondensate der Lebewesen werden als Kohlenhydrate bezeichnet, weil sie formal der Zusammensetzung $C_n(H_2O)_m$ (n und m sind natürliche Zahlen) genügen, d. h. als „Hydrate“ (Produkte einer Wasseranlagerung) des Kohlenstoffs C aufgefasst werden können. Allerdings gibt es beliebig viele Stoffe derselben Bruttozusammensetzung, die man nicht zu den Kohlenhydraten rechnet (z. B. die Essigsäure CH_3COOH , die als $C_2(H_2O)_2$ geschrieben werden könnte). Kohlenhydrate im engeren Sinn sind die Zucker-, Stärke- und Cellulosearten; sie werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Grünpflanzen und Algen, die das magnesiumionenhaltige Molekül Chlorophyll (Blattgrün) enthalten, das Lichtenergie aufzunehmen vermag, sind zur sog. Photosynthese (Licht-Synthese) befähigt, bei der in 32 von Enzymen gesteuerten Teilschritten aus Kohlendioxid und Wasser unter Energieaufnahme (Licht) der Einfachzucker Glucose (Traubenzucker) mit der Summenformel $C_6H_{12}O_6$ und Sauerstoff entstehen:



Den Umkehrvorgang, bei dem die aufgenommene Energie wieder frei wird, bezeichnet man als Atmung (hier nicht das Ein- und Ausatmen von Luft gemeint); es handelt sich um den Vorgang, der Tieren und Pflanzen die für die Stoffwechselfvorgänge (auch für den Aufbau der körpereigenen Proteine, Fette und Kohlenhydrate) notwendige Energie liefert. Während tierische Organismen nur veratmen können, finden in Pflanzen und Algen beide Vorgänge statt.

Letzten Endes sind alle Lebewesen auf die Produkte und Folgeprodukte der Photosynthese angewiesen. So beziehen viele Mikroorganismen ihre Energie aus Abbauvorgängen, die als Gärungen bezeichnet werden. Bei einer Gärung erfolgt der Abbau des organischen Materials nicht vollständig bis zu den beiden Endstoffen CO_2 und H_2O ; dabei wird in vielen Fällen kein Sauerstoff benötigt (anaerobe Gärung). Am wichtigsten sind hier die alkoholische Gärung (Produkte Ethanol und CO_2), die Milchsäuregärung (Produkt Milchsäure $CH_3CH(OH)COOH$) und die Methangärung (Produkte Methan und CO_2).

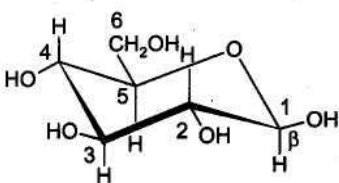
⇒ Ernährung, Photosynthese, Glycolyse-Gärung, Werkstoffe (Celluloid und Derivate),

Das Molekül der β -Glucose

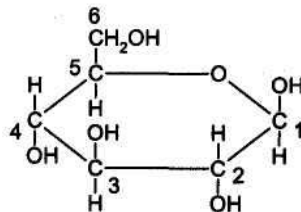
Glucose (Traubenzucker) hat nicht nur als Produkt der Photosynthese (erste Stufe der Bildung organischer Substanz) eine überragende Bedeutung in der Natur, sondern sie stellt - vor allem in Form ihrer Polykondensate Cellulose und Stärke - auch das mengenmäßig dominierende Material in der belebten Welt dar. Daher müssen wir den Bau dieses Moleküls (mit der Summenformel $C_6H_{12}O_6$ sind Milliarden von Isomeren möglich) genau kennen lernen.

Die untenstehenden Abbildungen sind drei gebräuchliche Möglichkeiten, um die gegenseitige Anordnung der Atome im Molekül der sog. β -Glucose anzugeben. Links steht die Stereoformel (Raumformel) des Moleküls in (der beständigsten) Sesselkonformation. Dies ist die beste (aber komplizierteste) Darstellung des Sachverhalts: fünf C-Atome (mit 1 bis 5 nummeriert) bilden mit einem O-Atom einen sechsgliedrigen Ring. An den C-Atomen stehen H-Atome abwechselnd in axialer (senkrechter) Position und Hydroxygruppen (an C5 die Hydroxymethylgruppe - CH_2OH) in equatorialer (waagrechter) Position. Vereinfacht (Sechsering „eingeebnet“) kann dies durch die HAWORTH-Formel angegeben werden. Bei der FISCHER-Projektion endlich bedeuten Bindungen, die von den C-Atomen nach oben und unten wegweisen, dass diese hinter die Schreibe ebene ragen und die links- und rechtsstehenden, dass sie nach vorn aus der Schreibe ebene herausragen. Man schaut dabei sozusagen von der Seite senkrecht auf das C3 in der HAWORTH-Formel, wobei man mit etwas ungewöhnlich dargestellten eckigen Bindungen das dabei versteckt liegende O-Atom nach rechts weggedreht zeichnet (Drehung um C4-C5).

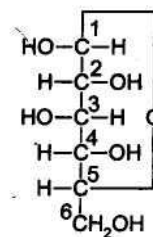
Stereoformel (Raumformel)
der β -Glucose
(beständigste Sesselkonformation)



HAWORTH-Projektion
der β -Glucose



FISCHER-Projektion
der β -Glucose



L 94

Fragen zu L 94

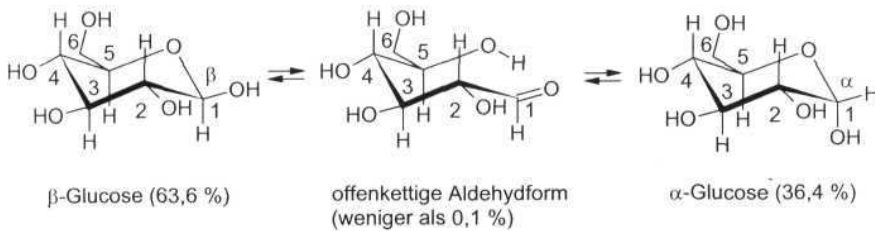
1. Welche Positionen, die axialen oder die equatorialen, gibt die HAWORTH-Formel gut wieder?
2. Wie viele asymmetrische C-Atome hat die β -Glucose?
3. Warum steht bei der FISCHER-Projektion das H an C5 links?

Glucose in wässriger Lösung

In einer wässrigen Lösung von Glucose liegen stets die untenstehend angegebenen drei Molekülarten vor, wobei sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht einstellt.

Glucosemoleküle öffnen sich fortwährend und bilden die offenkettige Aldehydform, weil das Proton der (nicht alkoholischen) Hydroxygruppe an C1 auf das O-Atom des Rings übertritt. Dadurch wird das Elektronenpaar der Bindung zwischen C1 und dem Ringsauerstoff ganz zum Sauerstoffatom gezogen; es bildet sich eine alkoholische Hydroxygruppe an C5. Das C1-Atom füllt seine Elektronenpaarlücke durch Hereinnahme eines Elektronenpaares der ursprünglichen Hydroxygruppe an C1, womit eine endständige Carbonylgruppe, also eine Aldehydgruppe, gebildet wird.

Die Aldehydgruppe ist planar; C1 und seine drei Liganden (O, H und C2) liegen in einer Ebene. Da die Carbonylgruppe zu Additionsreaktionen fähig ist, kann die alkoholische Hydroxygruppe wiederum addiert werden, wodurch es erneut zum Ringschluss kommt. Nun kann aber bei der Addition das C1-Atom von beiden Seiten der Ebene her vom negativ polarisierten O der Hydroxygruppe an C5 angegriffen werden, wodurch einerseits α - und andererseits β -Glucose entstehen kann. Die Gruppierung -O-C(OH)H- wird als Halbacetalgruppe bezeichnet. Weil sich Halbacetalgruppen in wässrigen Lösungen öffnen und neu bilden, schreibt man am C1 in solchen Fällen oft nur HOH hin, was bedeutet, dass sowohl die α - als auch die β -Form möglich sind. Zucker, die sich nur hinsichtlich der Konfiguration am Halbacetal-C unterscheiden, werden Anomere genannt und gehören zur gleichen Zuckerart. Gelöste Glucose ist also immer ein Anomerenmischung, wobei die β -Glucose im Gleichgewicht zu einem größeren Anteil vorliegt. Dies beruht darauf, dass sie in Wasser mit den Wassermolekülen stabilere Verbände bildet (alle Hydroxygruppen equatorial).



L 95

Fragen zu L 95

1. Sind α - und β -Glucose Enantiomere (also Bild und Spiegelbild)?
2. Warum ist die Hydroxygruppe an C1 keine alkoholische Hydroxygruppe?
3. Gehört die Glucose zur Stoffklasse der Ether?

Wichtige Monosaccharide

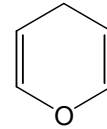
Die Glucose ist ein Beispiel eines Einfachzuckers oder Monosaccharids (sprich: saccharid). Die Namen der Saccharide (Zucker) enden auf -ose. In Tabelle [T 4] sind wichtige Vertreter der Zucker (Saccharide) der sog. D-Reihe aufgeführt, deren „unterstes“ C* die gleiche absolute Konfiguration wie der D-Glycerinaldehyd hat (siehe Tabelle [T 4]).

Je nach dem, ob sich die Ringformen von Monosacchariden vom Pyran oder Furan ableiten, spricht man von Pyranosen oder Furanosen. α - und β -Glucose sind Pyranosen. Nach der Zahl der C-Atome pro Molekül unterscheidet man Tetrosen (4), Pentosen (5) und Hexosen (6). Auch Heptosen (7) haben eine gewisse Bedeutung.

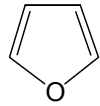
Wichtige Furanosen sind nachstehend aufgeführt. Die β -D-Fructose (Fruchtzucker) kommt in Früchten und im Honig vor und ist Baustein des Haushaltszuckers, dem sie seine große Süßkraft verleiht. Die β -D-Ribose und die β -D-Desoxyribose sind Bausteine der Moleküle, die die Erbinformation beinhalten und die Synthese der Proteine steuern.

Ein weiteres wichtiges Unterscheidungsmerkmal für Zucker ist ihr Reduktionsvermögen unter milden alkalischen Bedingungen. Glucose vermag zum Beispiel Cu^{2+} -Ionen zu Cu^+ , und Ag^+ -Ionen zu elementarem Silber zu reduzieren. Ähnliche Reaktionen zeigen Aldehyde, welche unter diesen Bedingungen zu Carbonsäuren reagieren (vgl. *L Carbonsäuren und Fettsäuren*). Tatsächlich ist die bei der Ringöffnung der Glucose entstehende Aldehydgruppe verantwortlich für die Reduktion. Fructose selbst wirkt nicht als Reduktionsmittel, weil bei Ringöffnung nicht eine Aldehyd sondern eine Ketogruppe entsteht. Er gehört zur Klasse der Ketosen. Monosaccharide, welche sog. Aldosen sind, wirken reduzierend, Ketosen nur wenn sie zuerst in die Aldehydform umgewandelt oder zersetzt werden.

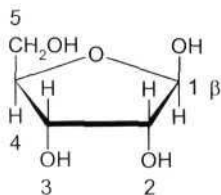
Pyran



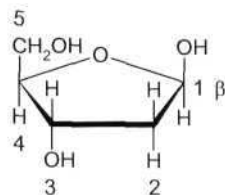
Furan



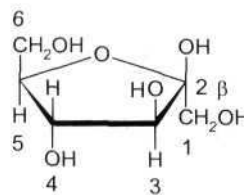
β -D-Ribose



β -D-2-Desoxyribose



β -D-Fructose



L 96

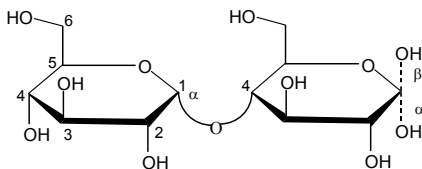
Fragen zu L 96

1. Zeichnen Sie mit Hilfe der Tabelle T4 die HAWORTH-Formel der Galactose, eines Bausteins des Milchzuckers.
2. Worin unterscheiden sich die β -D-Ribose und die β -D-2-Desoxyribose?
3. Reduzierende Zucker werden bei der Redoxreaktion selber oxidiert. Beweisen Sie dies mit Hilfe von Oxidationszahlen am Beispiel der Reaktion eines beliebigen Aldehyds zu einer Carbonsäure.

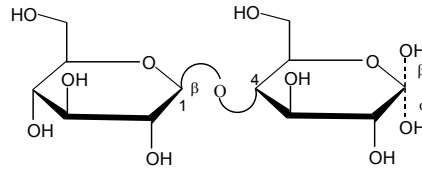
Wichtige Disaccharide

Disaccharide sind Kondensationsprodukte von zwei Monosaccharidmolekülen. Dabei erfolgt die Kondensation in der Natur (enzymatisch gesteuert) sehr oft über die Hydroxygruppen in Stellung 1 und 4. Nachstehend sind wichtige Disaccharide aufgeführt. Die gebogenen Bindungen erlauben die Darstellung von beiden Ringen in derselben Ebene:

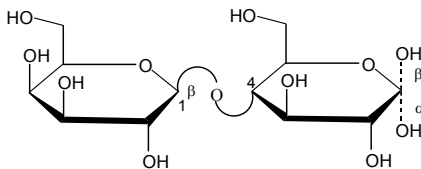
Maltose (Malzzucker)



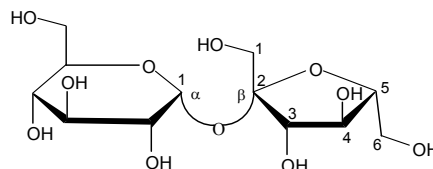
Cellobiose



Lactose (Milchzucker)



Saccharose (Rohr- oder Rübenzucker)



Die Cellobiose kommt allerdings nicht in dieser Form in der Natur vor, ist aber Bauelement des mengenmäßig dominierenden Naturstoffs, der Cellulose (pflanzlicher Gerüststoff), aus der sie auch gewonnen werden kann.

Werden Disaccharide mit Salzsäure gekocht, so erfolgt Hydrolyse zu den Monosaccharid-Bausteinen. Zucker haben ganz verschieden starke Süßkraft. So schmeckt der Milchzucker (Lactose, Massenanteil der Milch 5%) praktisch nicht süß, während Saccharose (Haushaltszucker) stark süßt, was auf seinem Fructosebaustein beruht. Auch die starke Süßkraft von Honig beruht auf der Fructose; Honig ist zur Hauptsache ein gleichteiliges Gemisch von Glucose und Fructose.

L 97

Fragen zu L 97

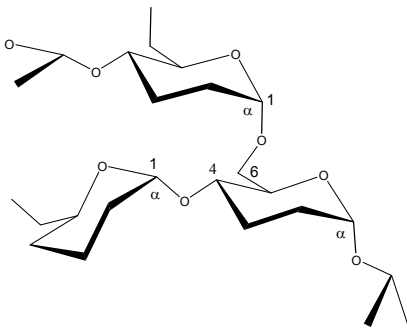
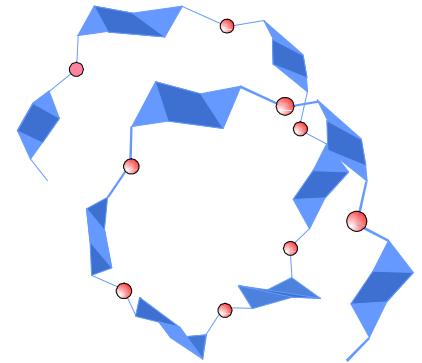
1. Aus welchen Monosaccharid-Bausteinen bestehen die vier Disaccharide in diesem Lernschritt?
2. Welche der vier Disaccharide in diesem Lernschritt sind reduzierend und welche nicht reduzierend?
3. Was erhält man, wenn Maltose oder Cellobiose mit Salzsäure gekocht werden und was, wenn Saccharose mit Salzsäure gekocht wird?

Unter dem Begriff Stärke fasst man eine breite Palette von Naturstoffen zusammen, die Polykondensate der α -Glucose sind. Stärke dient Pflanzen und Tieren als rasch abbaubare Energiereserve; sie gehört damit zu den Reservekohlenhydraten.

Stärke wird in den Zellen in Form von Stärkekörnern eingelagert, deren Durchmesser in der Größenordnung von 0,1 mm liegen. Das Innere (20-30% der Masse) besteht aus Amylose; das sind unverzweigte Kettenmoleküle, Produkte der 1,4-Polykondensation von α -Glucose (siehe Bauprinzip der Maltose). Da bei der α -1,4-Verknüpfung die Ringebenen der Glucosebausteine einen Winkel einschließen, ergeben sich lockere Spiralen, vergleichbar einer aufgeweiteten Spiralfeder mit 6 Glucosebausteinen pro Umfang (Bild rechts). Amylosemoleküle enthalten 300 bis 1200 Glucosebausteine. Mit Iod-Lösung ergeben sich intensiv blau-violette Farbstoffe, weil sich die Moleküle I_2 im Inneren der Spiralen wie Perlen an einer Kette einlagern, was eine Farbänderung des in Wasser ansonsten orangen Iods nach blauviolett bewirkt. Diese Iod-Stärke-Reaktion dient zum Stärkenachweis.

Der äußere Bereich der Stärkekörner von Pflanzen besteht aus sog. Amylopektin, dessen Moleküle aus 2000 bis 12 000 Glucosebausteinen bestehen und stark verzweigt sind. Nach etwa 25 Glucosebausteinen der Hauptkette sind Seitenketten über eine 1,6-Verknüpfung aufgepfropft (untenstehende Abbildung). Sowohl die Hauptkette, als auch die zahlreichen Seitenketten, die ihrerseits verzweigt sein können, sind wie bei der Amylose spiralisiert, was eine lockere, weitgehend amorphe Struktur zur Folge hat. Diese ist Voraussetzung für einen raschen Abbau zu Glucose, wenn letztere für die Atmung benötigt wird. Dabei schlitzen Enzyme bei der Verdauung die Spiralen seitlich auf; die entstehenden Hexasaccharide (weil sechs Bausteine pro Umdrehung in der Spirale vorliegen) werden in das Disaccharid Maltose und dieses endlich zu Glucose hydrolysiert, welche veratmet oder bei der Verdauung über das Blut zu den Körperzellen transportiert wird.

Beim Erwärmen einer wässrigen Suspension von Stärke entsteht eine kolloidale („leimartige“) Lösung, die beim Erkalten zu einem Gel erstarrt. Solche „Stärkekleister“ dienen als Kleber für Papier und zum „Stärken“ von Hemden und Kragen, woher auch der Name „Stärke“ stammt.



L 98

Fragen zu L 98

1. Stärke (z. B. Mehl) ist in kaltem Wasser schlecht löslich, in heißem Wasser bilden sich hingegen kolloidale Lösungen, wo viele Wassermoleküle zwischen die Ketten eingelagert sind? Was könnte der Grund für dieses Verhalten sein?
2. Warum sind ausgerechnet Wurzelknollen oder Getreidekörner (also Pflanzenteile, welche in der Erde ohne Licht gedeihen) besonders stärkereich?
3. Warum verschwindet die durch Iod verursachte Blaufärbung beim Erwärmen?

Pflanzenfasern und -zellwände (Name Zellstoff oder Cellulose) bestehen aus einem 1,4-Polykondensat der β -Glucose. Es handelt sich um die mengenmäßig dominierende Substanz in der belebten Welt, da rund 50% des Gesamtkohlenstoffs einer Pflanze auf Cellulose entfällt. Die jährliche Produktion wird auf 10^{11} Tonnen geschätzt!

Als pflanzliches Gerüstmaterial ist Cellulose wasserunlöslich und chemisch relativ resistent (im Unterschied zur rasch abbaubaren Stärke, dem Reservekohlenhydrat). Dies beruht darauf, dass Cellulose weitgehend kristallin ist (Kristallinitätsgrad 99%); wer würde dies schon beim Betasten von Watte (reine Cellulose) vermuten?

Die Bildung kristalliner Mikrofibrillen, in denen die Makromoleküle längs der Faserachse hochgeordnet beisammen liegen, beruht einerseits auf der β -1,4-Verknüpfung der Glucosebausteine, wegen der die Ringe geradlinig aneinandergereiht sind (im Unterschied zur Spiralenbildung auf Grund der α -1,4-Verknüpfung bei der Stärke) und andererseits darauf, dass Cellulosemoleküle - die 3000 bis 12 000 Glucosebausteine aufweisen - keine Seitenketten haben. Daher können sich die fadenartigen Makromoleküle vollständig berühren. Die hohe Stabilität der kristallinen Fibrillen wird durch die maximal mögliche Zahl von zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken erreicht. Unten sind mit gestrichelten Linien eine Auswahl von ihnen in und zwischen zwei Cellulosemolekülen eingezeichnet.

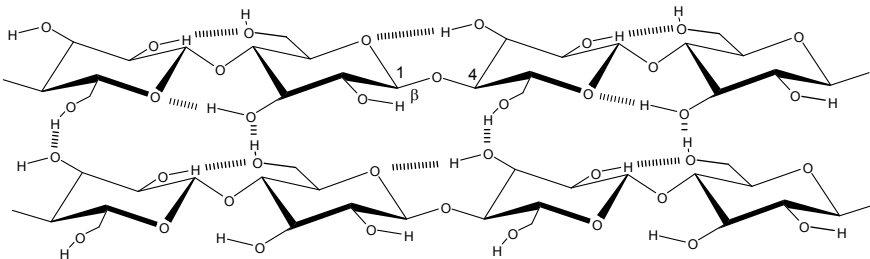
Cellulosefasern - nach dem Prinzip eines Taus gebaut- haben eine große Zugresistenz, jedoch keine Druckresistenz (weichen bei Druck wie eine gespannte Schnur sofort seitlich aus). Holz ist sowohl zug- als auch druckresistent, weil in ihm die Cellulosefasern durch ein aromatenhaltiges Polymer, dem Lignin (Holzstoff) verklebt sind, so dass das seitliche Ausweichen bei Druckbelastung verunmöglicht wird. Holz ist ein natürlicher Verbundstoff.

Viel gebrauchte Verbundstoffe sind z. B. Eisenbeton und faserverstärkte Kunststoffe (Glasfasern, Kohlefasern usw.)

L 99

Fragen zu L 99

1. Cellulose kann vom Menschen nicht verdaut werden, weil ihm das entsprechende Enzym fehlt. Welche Spezifität muss dieses Enzym besitzen, wenn der Mensch in der Lage ist die der Cellulose verwandte Stärke zu verdauen?
2. Welche Komponente bewirkt die Zugresistenz von Eisenbeton (Zement mit Kieselsteinen und Armierungseisen)?
3. Das Außenskelett der Insekten und Krebse besteht aus Chitin. Im Unterschied zur Cellulose haben die Ringe am C2-Atom anstelle der Hydroxygruppe die Aminoacetylgruppe $-NH-COCH_3$. Zeichnen Sie die HAWORTH-Formel des Chitins.

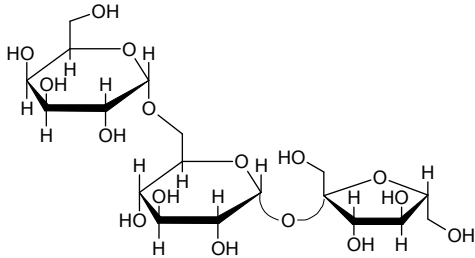


Erfolgskontrolle zu Kapitel 14

1. Welche Stoffarten fasst man unter dem Begriff der Kohlenhydrate zusammen? Welche dieser Untergruppen gehören zu den makromolekularen, welche hingegen zu den niedermolekularen Verbindungen?
2. Aus welchen Elementen (nur Atomsymbole angeben) bestehen die Kohlenhydrate, die Fette und die Proteine?
3. Wie heißt die Umkehrreaktion einer Hydrolyse?
4. Wie viele Halbacetalgruppen hat ein Stärkemolekül?
5. Welche Gemeinsamkeit haben Stärke- und Cellulosearten?
6. Zeichnen Sie die Sesselkonformation der beiden Anomere der Glucose, die sich nur hinsichtlich der Konfiguration am C1-Atom unterscheiden.
7. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure kann Stärke vollständig in Glucose überführt werden, während Cellulose keine Veränderung zeigt. Worauf beruht dieser Unterschied im Reaktionsverhalten, wenn angenommen werden darf, dass Salzsäure bezüglich der Art der Bindung keine Spezifität zeigt?
8. Was bedeutet es, wenn an ein C1-Atom eines Saccharid-Ringes einfach HOH hingeschrieben wird?
9. Die Raffinose ist ein Trisaccharid, das als Abkömmling der Saccharose aufgefasst werden kann, indem am C6-Atom des Glucoserings eine α -Galactose über ihr C1-Atom ankondensiert ist. Zeichnen Sie das Raffinose-Molekül in der Haworth-Formelschreibweise wie in *L. Wichtige Disaccharide*.
10. Welche Polykondensate der Glucose sind sog. Reservekohlenhydrate, welche hingegen sog. Gerüstkohlenhydrate?
11. Warum muss Stärke einen geringen Kristallisationsgrad haben?
12. Stärke gibt mit Iod eine intensive Blau- bis Violett-färbung. Warum zeigt Cellulose mit Iod keine solche Farbreaktion?

Antworten Erfolgskontrolle Kapitel 14

1. Die Zuckerarten sind niedermolekulare Kohlenhydrate, Stärke und Cellulose hingegen makromolekulare.
2. Kohlenhydrate und Fette bestehen aus C, H und O. Proteine enthalten zusätzlich N und S.
3. Unter einer Hydrolyse versteht man die Aufspaltung einer kovalenten Bindung unter Aufnahme von Wasser. Die Umkehrreaktion ist eine Kondensation, bei der Wasser frei wird.
4. Eine einzige, nämlich nur die am C1-Ende der Hauptkette; alle übrigen Hydroxygruppen der C1-Atome sind bei der Polykondensation eliminiert worden (Die geringe Konzentration an Halbacetalgruppen ist dafür verantwortlich, dass Stärke nicht reduzierend wirkt. Kocht man aber Stärke mit verdünnter Salzsäure, so erfolgt Hydrolyse; es entstehen somit Halbacetalgruppen und ab einem bestimmten Hydrolysegrad - wenn genügend Halbacetalgruppen vorliegen - wirkt die Mischung reduzierend.)
5. Es sind Polykondensate der Glucose.
6. Vergleichen Sie Ihre Darstellungen mit denen in *L Glucose in wässriger Lösung*.
7. Hier beruht der Unterschied lediglich auf der Kristallinität der Cellulose, welche auf Grund ihrer Stabilität den Zugang der Säure zu den zu spaltenden Gruppen nicht gestattet. (Bei 160 °C (erhöhter Druck) kann Cellulose mit Schwefelsäure zu Glucose hydrolysiert werden. Diese „Holzverzuckerung“ wurde im letzten Weltkrieg zur Herstellung von Nahrungstraubenzucker durchgeführt.)
8. Dass sowohl die α - als auch die β -Konfiguration in Lösung existiert.
9. In der HAWORTH-Formel:



10. Stärkearten sind Reservekohlenhydrate, Cellulosen sind Gerüstkohlenhydrate.
11. Damit sie rasch abbaubar (hydrolysiert) ist und die anfallende Glucose veratmet werden kann.
12. In den Stärkespiralen sind Iodmoleküle I_2 wie Perlen an einer Kette eingelagert. Bei der Cellulose fehlt die Spiralstruktur zur Einlagerung der Iodmoleküle.

