

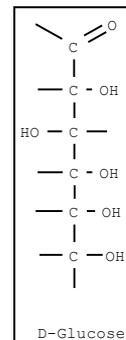
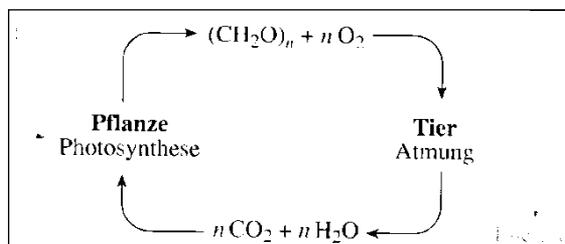
4.2. Kohlenhydrate

4.2.1. Aufbau und Bedeutung

Kohlenhydrate bilden mengenmäßig den größten Teil der auf der Erde vorkommenden organischen Naturstoffe. Neben Kohlenstoffatomen enthalten die meisten Kohlenhydrate Wasserstoffatome und Sauerstoffatome im Zahlenverhältnis 2: 1, ihre Summenformel ist daher $C_n(H_2O)_m$. Diese Zusammensetzung führte zu der historisch bedingten Bezeichnung „Kohlenhydrate“.

Kohlenhydrate dienen in Pflanzen (**Stärke**) und Tieren (**Glykogen**) als **Energiespeicher**. In Pflanzen und Insekten sind Kohlenhydrate außerdem wichtige **Gerüstsubstanzen**. Die Biosynthese der Kohlenhydrate erfolgt in Pflanzen durch die **endotherme Photosynthese** aus **Kohlenstoffdioxid** und **Wasser**.

Die dazu benötigte Energie wird in Form von **Licht** zugeführt. Im tierischen Organismus werden die als Nahrung aufgenommenen pflanzlichen Kohlenhydrate durch die **exotherme Atmung** (Glykolyse, Citratzyklus und Atmungskette) wieder zu **Kohlenstoffdioxid** und **Wasser** abgebaut. Die dabei freiwerdende Energie wird für die Muskelarbeit, die Aufrechterhaltung der Körpertemperatur und die Biosynthese körpereigener Verbindungen bereitgestellt: Chemisch gesehen sind Kohlenhydrate **Polyhydroxycarbonylverbindungen**. Das häufigste und wichtigste Beispiel ist **Traubenzucker** (1, 2R, 3S, 4R, 5R-Pentahydroxy-Hexanal bzw. **D-Glucose**)



Übungen: Aufgaben zu Kohlenhydraten Nr. 1

4.2.2. Physikalische Eigenschaften

Zucker und Mehl erhitzen, Zucker und Stärke in Wasser lösen

Die Polarität der O–H-Bindung führt zu starken zwischenmolekularen Kräften (**Wasserstoffbrücken**) zwischen Molekülen mit Hydroxylgruppen. Die Anziehung von Polyhydroxycarbonylverbindungen untereinander führt zu **hohen Schmelz- und Siedepunkten**; Die meisten Zucker **zersetzen** sich schon beim Schmelzvorgang an der Luft. Die Anziehung zwischen Polyhydroxycarbonylverbindungen und Wasser führt zu der extrem guten **Löslichkeit** und dem hohen **Wasserbindungsvermögen** dieser Stoffe. Diese Eigenschaft lässt sich z.B. in der Viskosität von **Marmelade** und **Honig**, aber auch am **Stärkekleister** sowie bei der Verwendung von Glycerin als **Feuchtigkeitsspeicher** in **Cremes** und **Gebäck** beobachten.

4.2.3. Stereoisomerie und Fischer-Projektion

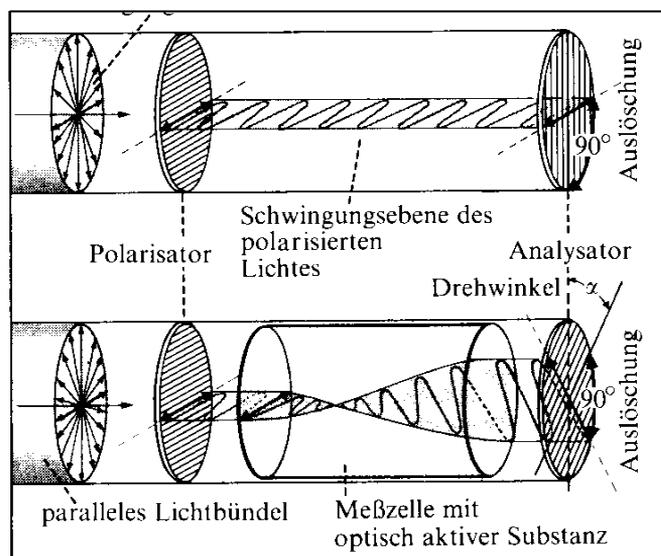
(Wiederholung: siehe 2.2.2. Stereoisomerie und Fischer-Projektion bei Halogenalkanen)

Übungen: Aufgaben zu Kohlenhydraten Nr. 2

4.2.4. Polarimetrie

Glucose-Lösung in Standzylinder mit zwei Polarisationsfolien auf OHP (Vorsicht!) betrachten

Chirale Verbindungen lassen sich durch ihr Verhalten gegenüber **linear polarisiertem Licht** charakterisieren. Linear polarisiertes Licht lässt sich z. B. durch **Polarisationsfolien** erzeugen, die aus parallel angeordneten Makromolekülen aufgebaut sind. Es wird nur solches Licht durchgelassen, dessen Schwingungsebene parallel zur Vorzugsrichtung der Moleküle in der Folie ist. (siehe rechts) Jedes asymmetrische C-Atom dreht die Schwingungsebene des Lichtes um einen kleinen Winkel nach rechts (+) oder links (–), der charakteristisch für dieses Atom ist. Je mehr asymmetrische C-Atome das Licht auf seinem Weg durch die Lösung passiert, desto stärker wird die Schwingungsebene gedreht. Der Drehwinkel ist also proportional zur Konzentration c der asymmetrischen C-Atome in der Lösung und zum Weg l , den das Licht durch die Lösung zurücklegt. Den Proportionalitätsfaktor $[\alpha]_D^{20}$ (siehe unten) bezieht man praktischerweise nicht auf



einzelne asymmetrische C-Atome, sondern auf die ganzen Moleküle wie z.B. D-Glucose, die eine charakteristische Kombination aus 4 asymmetrischen C-Atomen enthält.

Zur Messung des Drehwinkels verwendet man ein **Polarimeter**, das aus einer **Natriumlampe** als monochromatischer Lichtquelle, einem **Polarisator** zur Herstellung von linear polarisiertem Licht, einer **Messzelle** und einem **Analysator** zur Messung des **Drehwinkels** besteht.

Wenn der Analysator parallel zum Polarisator steht, gelangt das linear polarisierte Licht in das Auge des Betrachters. Steht jedoch der Analysator senkrecht zum Polarisator, so findet eine Auslöschung statt. Bringt man in dieser Stellung des Analysators die Lösung einer optisch aktiven Substanz in den Strahlengang zwischen Polarisator und Analysator, so tritt eine Aufhellung ein, weil die Ebene des polarisierten Lichtes gedreht wird. Der Drehwinkel α wird dadurch gemessen, dass man den Analysator so weit dreht, bis wieder Auslöschung eintritt.

Der **Drehwert** α einer optisch aktiven Lösung ist proportional zur **Konzentration** c der Probelösung in $1 \text{ g/cm}^3 = 1 \text{ g/ml}$ und zur **Länge** l der Messzelle in dm (!):

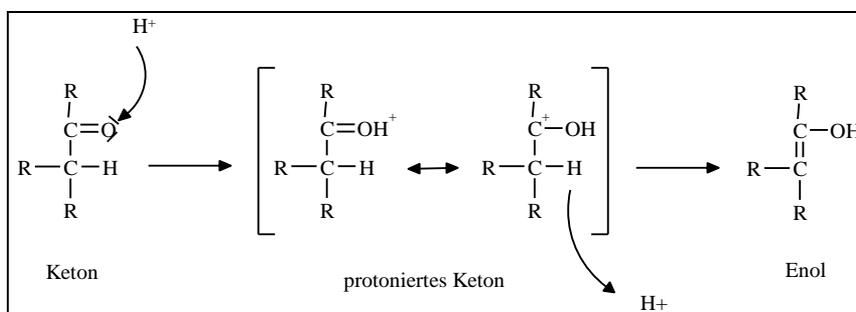
$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot c \cdot l,$$

Der Proportionalitätsfaktor $[\alpha]_D^{20}$ der Einheit $^\circ \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ heißt **spezifischer Drehwert** und bezieht sich auf monochromatisches Licht der Wellenlänge $\lambda = 589 \text{ nm}$, das von der D-Linie des Linienspektrums einer Natriumdampflampe erzeugt wird und eine Temperatur $T = 20^\circ\text{C}$.

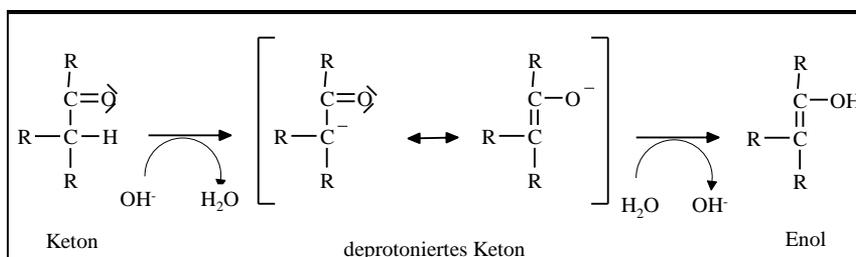
Übungen: Aufgaben zu Kohlenhydraten Nr. 3 - 5

4.2.5. Keto-Enol-Tautomerie

Carbonylverbindungen (**Keton**) können sich durch Protonenaustausch (**Tautomerie**) zwischen Carbonyl-O-Atom und α -C-Atom in einen ungesättigten Alkohol (ein **Enol**) umwandeln. Diese Umwandlung wird durch **Säuren beschleunigt**, die das **Carbonyl-O-Atom protonieren**:

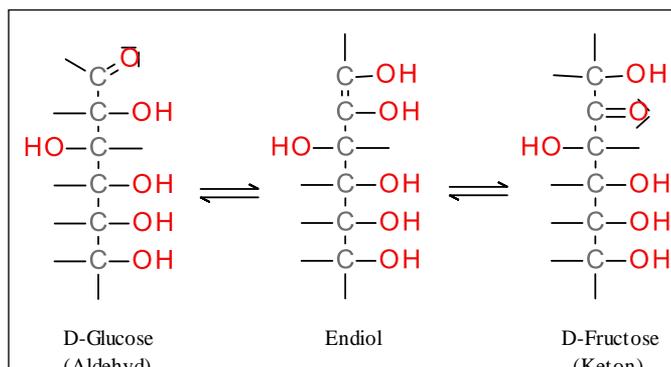


Sie wird aber auch durch **Basen katalysiert**, die das α -C-Atom deprotonieren:



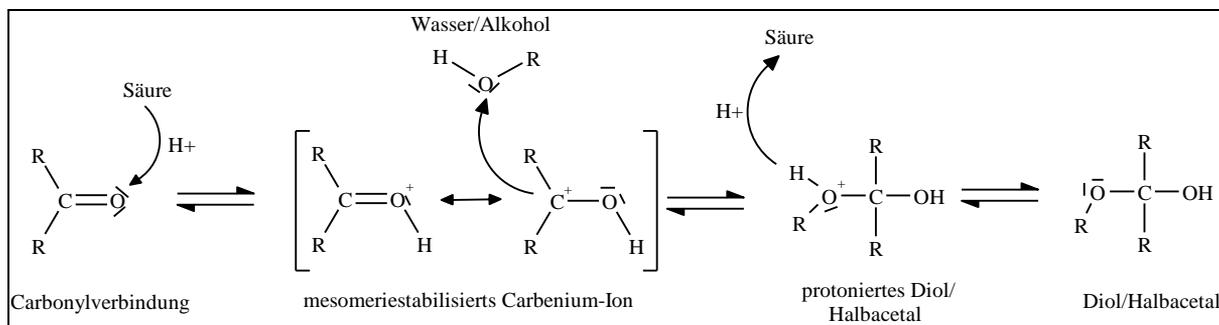
Damit lässt sich z.B. die Umwandlung des bei **Diabetes** unbedenklichen **Fruchtzuckers** (D-Fructose) im Magen zu **Traubenzucker** (D-Glucose) erklären, der bei Diabetes nicht durch die Zellen aufgenommen werden kann und bei erhöhter Konzentration im Blut zu schweren Komplikationen führen kann. (**Aldehyd-Endiol-Keton-Tautomerie**)

Übungen: Aufgaben zu Kohlenhydraten Nr. 6

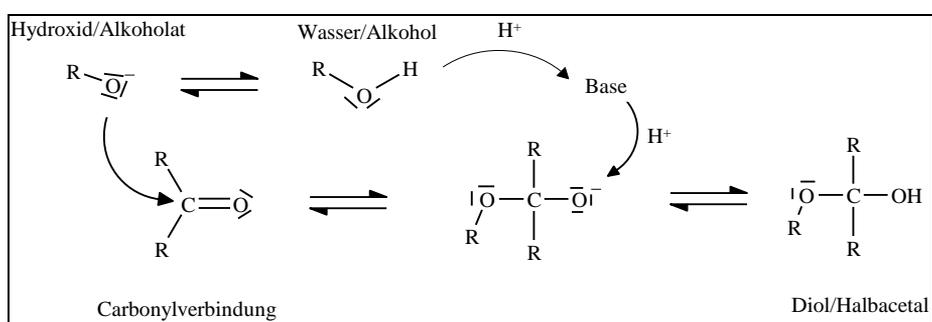


4.2.6. Nukleophile Addition an die C=O-Doppelbindung

Die **Protonierung des Carbonyl-O-Atoms durch Säuren** führt zur Anlagerung (**Addition**) **nukleophiler Teilchen** an das positiviert Carbonyl-C-Atom:

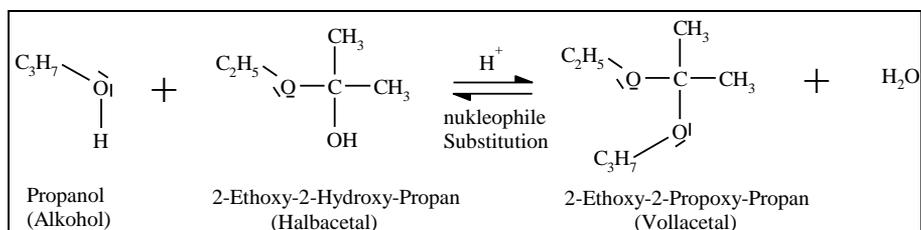
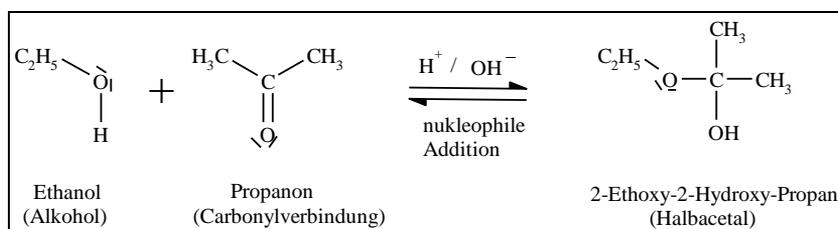


Die nukleophile Addition von Wasser oder Alkohol kann auch durch **Basen** katalysiert werden, die das angreifende Teilchen **deprotonieren** und dadurch seinen nukleophilen Charakter stärken:



Die **Addition von Wasser HOH** führt zu **Diolen**, die nach der Erlenmeyer-Regel instabil sind und nur in wässrigen Lösungen von Methanal und Ethanal beständig sind. Die **Addition von Alkoholen ROH** führt zu **Halbacetalen**, die ebenfalls instabil sind, aber mit einem weiteren Molekül Alkohol zu den stabilen **Vollacetalen** kondensieren können. Die Bildung von Vollacetalen ist eine **nukleophile Substitution** und wird im Gegensatz zur Bildung von Halbacetalen nur durch **Säuren** katalysiert.

Beispiel:



Da alle Reaktionen **umkehrbar** sind, gilt:

Bildung und Zerfall von **Halbacetalen** wird durch **Säuren** und **Basen** katalysiert

Bildung und Zerfall von **Vollacetalen** wird durch **Säuren** katalysiert

Vollacetale sind also im **neutralen** oder **basischen** Medium **stabil**

Die Bildung von Halb- und Vollacetalen bilden die Grundlage für die **Verknüpfung von Einfachzuckern** wie D-Glucose (Traubenzucker) zu **Ring**en und **Mehrfachzuckern** wie z.B. **Saccharose** (Rohrzucker), **Cellulose** (Zellstoff) oder **Stärke**. Insbesondere folgt aus den Eigenschaften der **Vollacetale**, dass **Stärke** und **Cellulose** in Wasser stabil sind, mit **Säuren** aber schnell zerfallen.

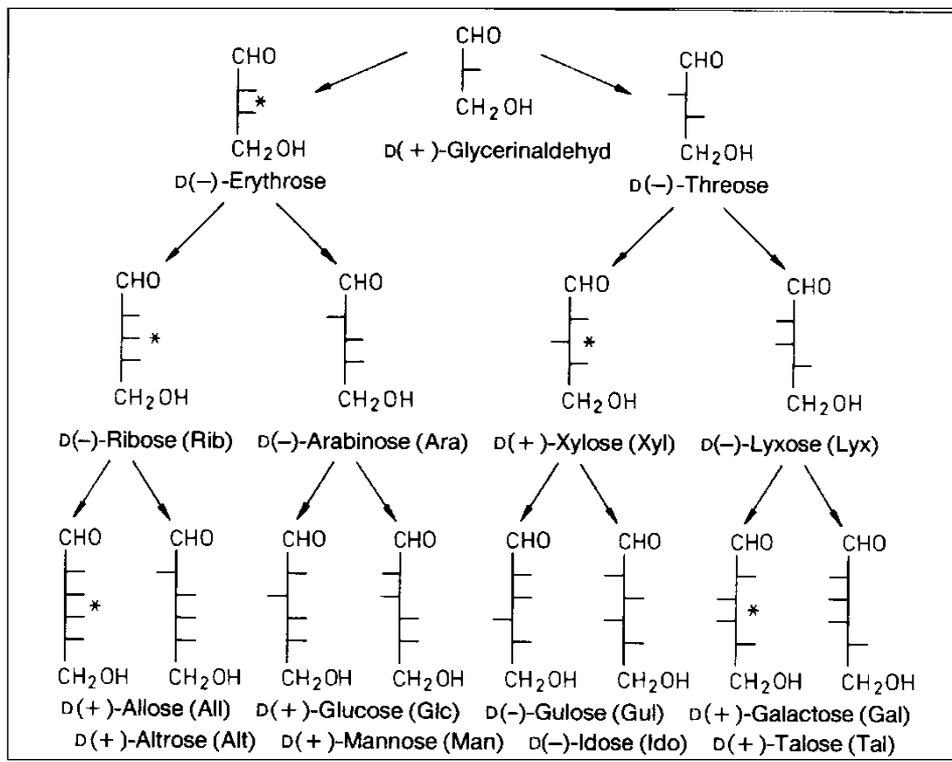
Übungen: Aufgaben zu Kohlenhydraten Aufgabe 7

4.2.7. Monosaccharide

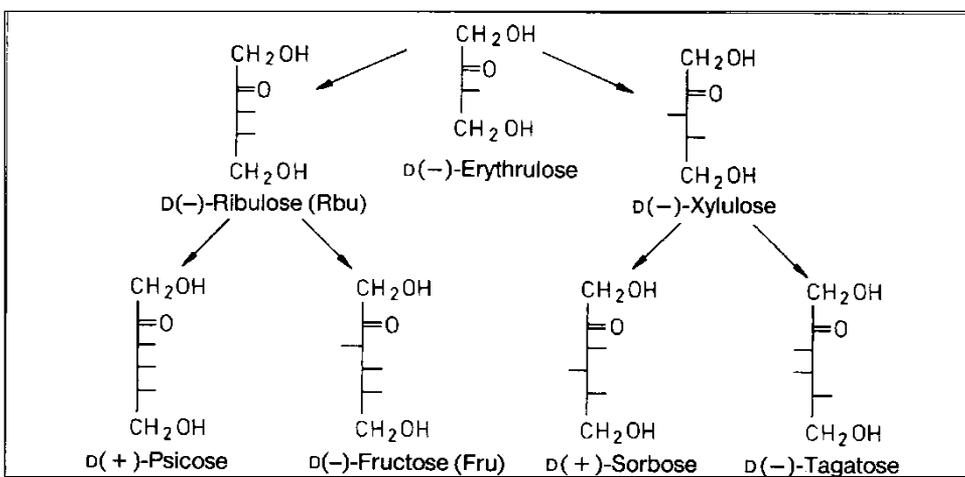
Kettenform der Monosaccharide

Die einfachsten Kohlenhydrate sind die **Monosaccharide**, sie lassen sich nicht weiter hydrolytisch in kleinere Kohlenhydrat-Einheiten spalten. Kohlenhydrate, die bei der Hydrolyse in 2 bis 10 Monosaccharid-Einheiten zerlegt werden, bezeichnet man als **Oligosaccharide**. **Polysaccharide** sind Makromoleküle, die aus einigen tausend Monosaccharid-Einheiten aufgebaut sein können. Mono- und Oligosaccharide werden auch als **Zucker** bezeichnet. Ihre Namen haben in der Regel die Endung -ose. Monosaccharide sind **Polyhydroxycarbonylverbindungen**. Neben alkoholischen OH-Gruppen enthält jedes Molekül eine Aldehydgruppe oder eine Ketogruppe. Man unterscheidet daher **Aldosen** und **Ketosen**. Nach der Anzahl der C-Atome im Molekül unterscheidet man außerdem Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen und Heptosen.

D-Aldosen im Überblick

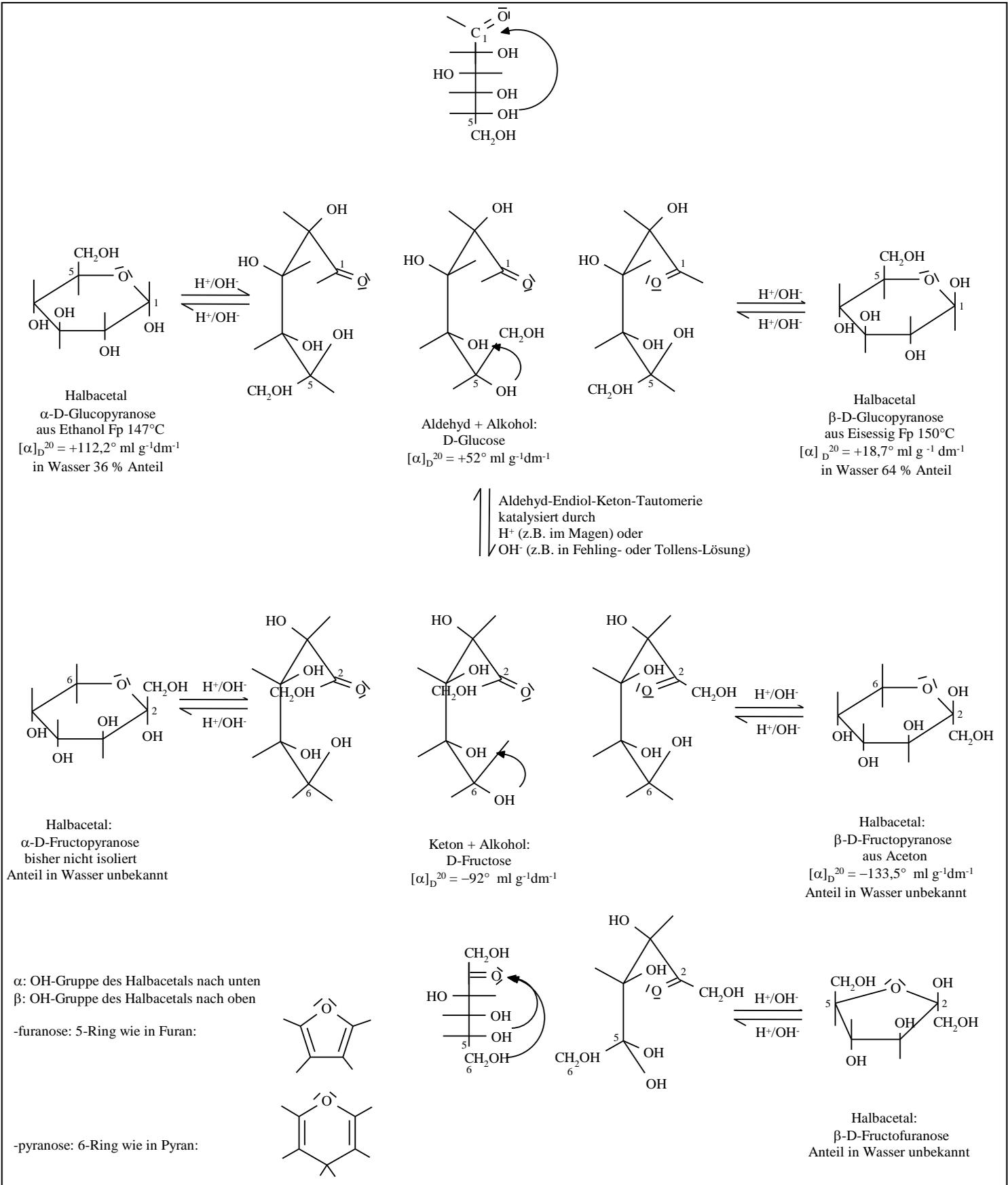


D-Ketosen im Überblick



Übungen: Aufgaben zu Kohlenhydraten Nr. 8

Gleichgewicht zwischen Ketten- und Ringformen der Glucose und Fructose in wässrigen Lösungen



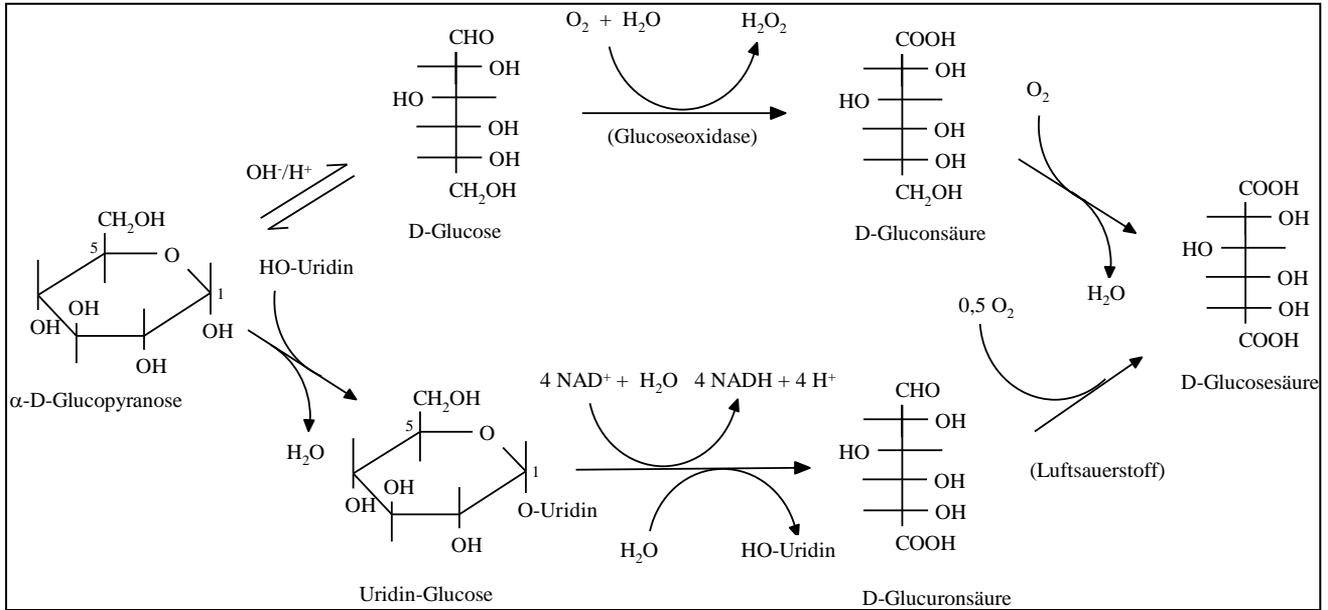
4.2.8. Oxidation der Monosaccharide

Fehling-Test mit Glucose und Fructose

Wiederholung Fehling-Reaktion: siehe 2.6.6. Aldehyde und Ketone/ Mechanismus der Fehling-Reaktion

Die freie Aldehydgruppe der Kettenform lässt sich durch **schwache Oxidationsmittel** wie z.B. Ag^+ (Tollens) oder Cu^{2+} (Fehling) zur Carboxylgruppe oxidieren. Die dabei entstehenden Säuren heißen **-onsäuren** wie z.B. Gluconsäure. Bei Anwesenheit des Enzyms Glucoseoxidase aus dem Schimmelpilz *penicillium notatum* ist diese Oxidation auch durch Luftsauerstoff möglich.

Wird die Aldehydgruppe z.B. durch Bildung eines Vollacetals mit dem Nucleotid Uridin geschützt, so lässt sich die endständige Hydroxylgruppe oxidieren. Die dabei entstehenden Säuren nennt man **-uronsäuren** wie z.B. Glucuronsäure, die bei der Entgiftung von Schadstoffen in der Leber eine wichtige Rolle spielt. Durch stärkere Oxidationsmittel wie z.B. heißes CuO oder längere Einwirkung von Luftsauerstoff werden **beide Gruppen** oxidiert und man erhält **Zuckersäuren** wie z.B. Glucosesäure.



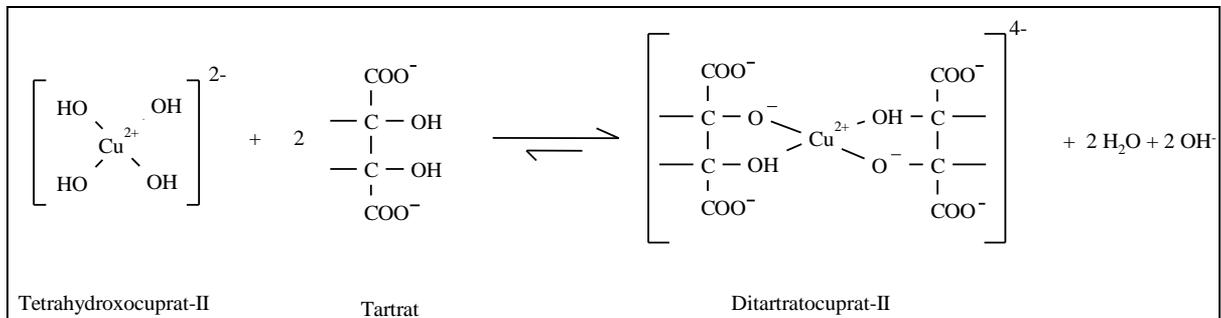
2.6.6. Mechanismus der Fehling-Reaktion

Die Fehling Reagenz besteht aus einer wässrigen Lösung von CuSO_4 (**Fehling I**) und einer basischen Lösung von K-Na-Tartrat. (**Fehling II**). K-Na-Tartrat ist das K-Na-Salz der Weinsäure (2,3-Dihydroxydibutansäure). Die Fehling-Reagenz ist ein **schwaches Oxidationsmittel**, die nicht nur primäre Carbonylgruppen sondern auch Hydroxylgruppen in Nachbarschaft zu Carboxylgruppen oder. Carbonylgruppen oxidiert:

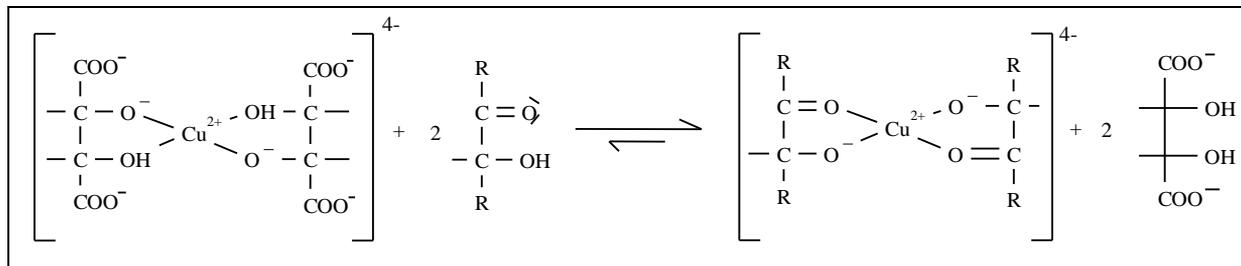
Der Oxidationsvorgang lässt sich an der Entstehung des **ziegelroten Niederschlags von Cu_2O** erkennen. Isolierte Hydroxylgruppen lassen sich nicht so leicht oxidieren und zeigen ebenso wie Carboxylgruppen und sekundäre Carbonylgruppen keine Reaktion.

Der **Mechanismus der Elektronenübertragung selbst** ist wie bei den meisten anderen Redoxreaktionen auch bisher nicht geklärt, da sie so schnell abläuft, dass sich etwaige Zwischenprodukte nur sehr schwer nachweisen lassen. Als Vorstufe der eigentlichen Redoxreaktion bilden sich jedoch **Komplexe**, die über ihre Farbe leicht nachzuweisen sind und zumindest eine teilweise Erklärung für das Verhalten der Fehling Lösung gegenüber den oben erwähnten funktionellen Gruppen erlauben:

Zur schonenden Oxidation von Carbonylgruppen benötigt man OH^- -Ionen, die sich an das positiv polarisierte C-Atom anlagern können und Cu^{2+} -Ionen, um die Elektronen aufnehmen zu können. Cu^{2+} -Ionen bilden mit OH^- -Ionen in genügend hoher Konzentration den **tiefblauen** quadratischen Komplex **Tetrahydroxocuprat-II** $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$. Sinkt aber die OH^- -Konzentration z.B. durch Zugabe der Probelösung, so wird der Komplex zerstört und es bildet sich ein **hellblauer** voluminöser Niederschlag von **Kupferdihydroxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$** . Dadurch werden die Cu^{2+} -Ionen aus der Lösung entfernt und können nicht mehr als Oxidationsmittel wirken. Um die Ausfällung der Cu^{2+} -Ionen bei sinkender OH^- -Konzentration zu vermeiden, gibt man K-Na-Tartrat als weiteren Komplexbildner hinzu. Dabei bildet sich der ebenfalls **tiefblaue** quadratische Komplex **Ditartratocuprat-II**, der auch bei kleineren pH-Werten noch stabil ist:

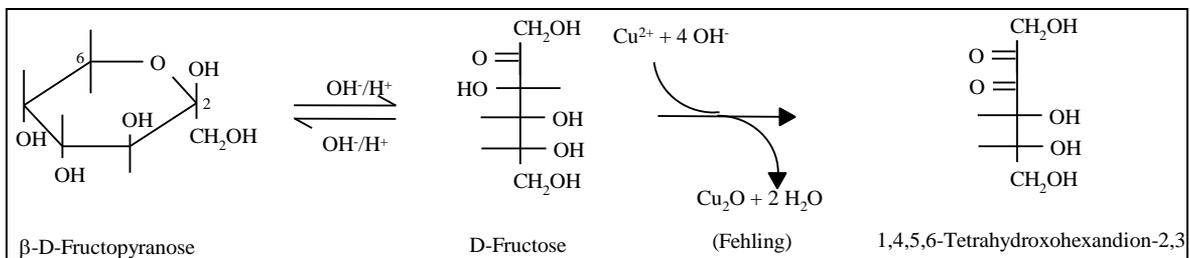


Hydroxylgruppen in Nachbarschaft zu Carbonylgruppen werden jedoch auch durch Cu^{2+} -Ionen schon oxidiert, da sie mit diesen Ionen Komplexe bilden, die die Elektronenabgabe erleichtern:



Diese Erklärung wird u.a. durch die Tatsache belegt, dass der Fehling-Nachweis mit Polyhydroxy-carbonylverbindungen auch ohne K-Na-Tartrat gelingt.

Vergleicht man die Geschwindigkeit der Reaktion mit Fehling-Lösung bei Ethanal, Glucose und Fructose, so reagiert Fructose am schnellsten und Ethanal am langsamsten. Bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte stellt man fest, dass die Ansätze mit Fructose und Glucose nicht nur Gluconsäure, sondern auch **Dicarbonylverbindungen** enthalten. **Hydroxylgruppen in Nachbarschaft zu Carbonylgruppen** lassen sich also **noch leichter oxidieren** als Aldehydgruppen! Beispiel: Reaktion von Fructose mit Fehling:



Daneben findet in Fehling-Lösung natürlich auch die Umwandlung in Glucose durch Tautomerie und Oxidation zu Gluconsäure statt.

Übungen: Aufgaben zu Kohlenhydraten Nr. 10 und 11

4.2.9. Identifizierung der Monosaccharide

GOD- und Seliwanoff-Test jeweils mit Fructose und Glucose

Fehling-Test: Basische Lösung von Cu^{2+} -Ionen werden durch primäre Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen in Nachbarschaft zu Carbonylgruppen zu roten Cu_2O reduziert.

Tollens-Test: Basische Lösungen von Ag^+ -Ionen werden durch primäre Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen in Nachbarschaft zu Carbonylgruppen zu schwarzem Ag reduziert.

Seliwanoff-Test: Eine salzsaure Lösung von Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) bildet mit Fructose einen roten Farbstoff.

SeO_2 -Test: Eine neutrale Lösung von Natriumselenit (Na-Salz der Selenensäure H_2SeO_3) wird durch Fructose zu rotem Selen reduziert.

GOD-Test: Das Enzym Glucoseoxidase (GOD) katalysiert die Oxidation von Glucose zu Glucuronsäure durch Luftsauerstoff. Dabei entsteht H_2O_2 , das eine weitere organische Verbindung zu einem roten Farbstoff oxidiert.

Dünnschichtchromatografie (vgl. Praktikumsversuch)

Polarimetrie: (vgl. 4.2.4..)

Übungen: Aufgaben zu Kohlenhydraten Nr. 12
Experimente mit Monosacchariden

4.2.10. Disaccharide

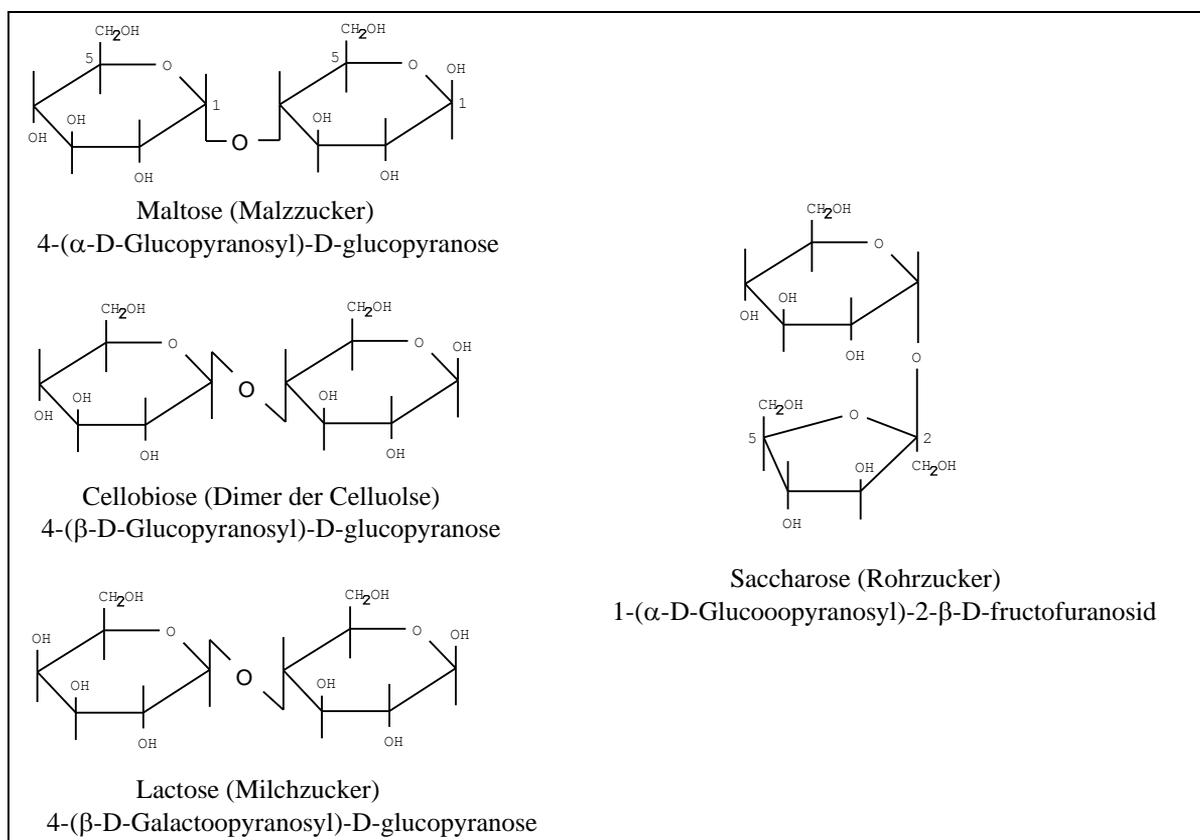
Wiederholung Nukleophile Substitution an Alkoholen und Ethern, siehe 2.5.6.

Bildung von Vollacetalen, siehe 2.6.4.

Monosaccharide können als Halbacetale mit Alkoholen unter Abspaltung von Wasser zu **Acetalen** reagieren. Solche Zuckeracetale bezeichnet man allgemein als **Glykoside**. Je nach Monosaccharid spricht man von **Glucosiden**, **Fructosiden**, **Galactosiden** usw. In der Regel liegt das Gleichgewicht dieser Reaktionen auf der Seite der **Hydrolyseprodukte** Monosaccharid und Alkohol. In Gegenwart von **Chlorwasserstoff**, das als **Katalysator** wirkt und gleichzeitig das freiwerdende Wasser bindet, läßt sich jedoch Glucose mit Methanol zu einem Gemisch der **anomeren Glykoside** α -Methylglucosid und β -Methylglucosid umsetzen. In Glykosiden bezeichnet man das ursprüngliche Carbonyl-C-Atom als **glykosidisches C-Atom** und die von diesem Atom zum Alkohol ausgehende C–O-Bindung als **glykosidische Bindung**. Wie alle Acetale sind auch Glykoside gegenüber Basen stabil.

Vergleich der vier Disaccharide mit Geschmackstest (Süßkraft)

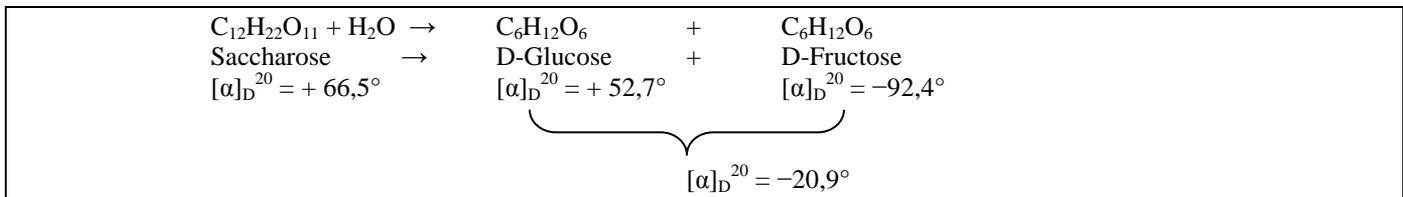
Beispiele



Eigenschaften

Fehling-Test mit Maltose und Saccharose mit und ohne vorherige Hydrolyse durch HCL (anschließende Neutralisation mit Soda nicht vergessen!)

Alle Disaccharide sind durch **Vollacetale** verknüpft und lassen sich daher in **saurer** Lösung hydrolytisch spalten. In neutraler und basischer Lösung sind sie stabil. **Maltose**, **Cellobiose** und **Lactose** enthalten ein **Halbacetal**, das in **saurer** und **basischer** Lösung mit der offenkettigen Aldehydform im Gleichgewicht steht. Diese Disaccharide reagieren daher mit Fehling- und Tollens-Reagenz und heißen **reduzierende Zucker**. In der **Saccharose** sind beide Halbacetale an der Bildung des Vollacetals beteiligt. Da das Vollacetal nur durch Säuren gespalten wird, reagiert Saccharose mit den basischen Fehling- und Tollens Lösungen nicht. Es handelt sich um einen **nichtreduzierenden Zucker**. Bei der sauren Hydrolyse von Saccharose wechselt die Drehung des polarisierten Lichtes ihrer Richtung. Das Hydrolysat wird daher auch **Invertzucker** genannt:



Übungen: Aufgaben zu Kohlenhydraten Nr 13 – 18
 Experimente mit Di- und Polysacchariden

4.2.11. Polysaccharide

Beispiele und Eigenschaften

Lugolsche Lösung mit Stärke, Stärke in heißem und kaltem Wasser, Tyndall-Effekt

Polysaccharid	Amylose	Amylopektin	Glykogen	Pektin	Cellulose	Chitin
Vorkommen	Stärkekörner der Pflanzen (innen)	Stärkekörner der Pflanzen (außen)	Leber	Früchte der Pflanzen	Blätter der Pflanzen	Panzer der Insekten, Algen
Funktion	Energiespeicher	Gerüstsubstanz	Energiespeicher	Gerüstsubstanz	Gerüstsubstanz	Gerüstsubstanz
Primärstruktur	α -1,4 D-Glucose (500 E) unverzweigt	α -1,4 D-Glucose (5000 E) mehrfach α -1,6-verzweigt (25 E)	α -1,4 D-Glucose (100 000 E) einfach α -1,6-verzweigt (10 E)	α -1,4 D-Galacturonsäure, zu 70% mit Methanol verestert (2000 E) unverzweigt	β -1,4 D-Glucose (3000 E) unverzweigt	β -1,4 N-acetyl-D-2-glucosamin (500 E) unverzweigt
Sekundärstruktur	Helix	-	-	Faltblatt	Fibrillen	? (*)
in kaltem Wasser	Gel	-	-	Gel	-	-
in heißem Wasser	Kolloid	Gel	Gel	Kolloid	-	-

(*) Bei der Verpuppung und Häutung den Insekten besteht die Haut zunächst aus reinem elastischen Chitin. Sobald die Haut ihre endgültige Form erreicht hat, wird sie durch Bildung von **Skleroproteinen** (Vgl. Haare und Nägel) ausgehärtet. Im Gegensatz zu der sehr ähnlichen Cellulose kann Chitin auch von höheren Tieren wie z.B. Schnecken verdaut werden.

Nachweis von Amylose mit Iod-Kaliumiodid-Lösung (Lugolsche Lösung)

Bei Anwesenheit von Iod und Iodidionen bilden sich **Polyiodidionen** wie z.B. I_3^- und I_5^- , die in den Hohlraum der Helix eingelagert werden und sich dabei **tiefblau** färben.

Löslichkeitseigenschaften der Stärke.

Stärke ist eine weiße, geruch- und geschmacklose Substanz, die in kaltem Wasser unlöslich ist. Bei etwa 50°C **quillt** Stärke in Wasser unter Bildung von **Stärkekleister** auf. Im Gegensatz zur klaren Lösung (**Sol** von Solution) bezeichnet man Feststoffe, die durch Flüssigkeitsaufnahme erweicht und gequollen sind, als **Gel**. In heißem Wasser geht ein Massenanteil von etwa 20 % **kolloidal** (s.u.) in Lösung. Der **lösliche** Bestandteil der Stärke wird als **Amylose**, der **wasserunlösliche** Anteil als **Amylopektin** bezeichnet.

Kolloidale Lösungen

Als **Kolloide** bezeichnet man Teilchen, deren Durchmesser zwischen 1 nm und 1000 nm liegt. Eine **kolloiddisperse** oder kolloidale Lösung hat im Vergleich zu einer **molekulardispersen**, echten Lösung, in der die gelösten Teilchen kleiner als 1 nm sind, und einer **grobdispersen** Suspension, in der die Teilchen größer als 1000 nm sind, besondere Eigenschaften. Zur Erkennung von solchen kolloidalen Lösungen, die mit dem Auge nicht von echten Lösungen zu unterscheiden sind, eignet sich besonders der **Tyndall-Effekt**: Ein durch eine kolloidale Lösung tretendes Lichtbündel ist bei seitlicher Betrachtung als leuchtende Trübung zu erkennen. Dieser Effekt, der sich auch bei Sonnenstrahlen in staubiger Luft beobachten läßt, beruht auf der Streuung von Licht. Da Teilchen, die viel kleiner sind als die Wellenlänge von Licht, die geradlinige Ausbreitung von Licht nicht beeinflussen, zeigen echte Lösungen keinen Tyndall -Effekt.

Übungen: Aufgaben zu Kohlenhydraten Nr. 18 und 19
 Experimente zu Karamelisierung und Maillard-Reaktion