2.6. Kohlenhydrate

Die Kohlenhydrate (KH) bilden eine im Pflanzen- und Tierreich weit verbreitete Stoffklasse von Naturstoffen.

Aufgrund ihrer allgemeinen Summenformel $C_x(H_2O)_y$ wurden sie früher als Hydrate des Kohlenstoffs aufgefasst.

Einteilung

Monosaccharide: *KH, die durch Hydrolyse nicht mehr in einfachere Moleküle gespalten werden können.*

Oligosaccharide: *KH, die aus zwei bis acht Monosaccharid Bausteinen aufgebaut sind.*

Polysaccharide: *KH, die durch Polykondensation von mehr als acht Monosacchariden aufgebaut werden.*

Monosaccharide

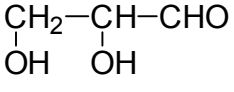
Monosaccharide sind aliphatische, geradkettige Polyhydroxyaldehyde oder -ketone mit 3 - 6 C-Atomen.

Nomenklatur

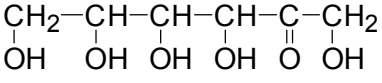
Monosaccharide werden zu den Zuckern gerechnet und meist mit Trivialnamen bezeichnet.

Je nach der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette unterscheidet man Triosen, Tetrosen, Pentosen und Hexosen. Monosaccharide mit einer endständigen Carbonylgruppe werden auch als Aldosen, die andern als Ketosen bezeichnet. Es sind auch kombinierte Bezeichnun-gen üblich.

In der weniger üblichen systematischen Namengebung werden die Monosaccharide als Hydroxyaldehyde oder -ketone bezeichnet. Die Numerierung der Kette erfolgt so, dass das C-Atom der Carbonylgruppe eine möglichst tiefe Ziffer erhält.



Glycerinaldehyd, Aldotriose
2,3-Dihydroxypropanal

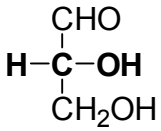


Fructose, Ketohexose
1,3,4,5,6-Pentahydroxy-2-hexanon

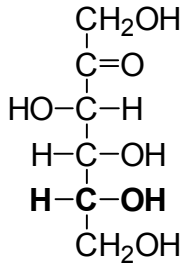
Struktur

Die KH treten sowohl kettenförmig als auch in der cyclischen Halbacetal oder Halbketalform auf. In Lösung stehen beide Formen im Gleichgewicht.

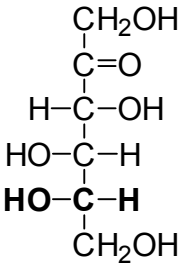
Die offenkettige Form wird meist in der **Fischer-Projektion** dargestellt. Die Kette verläuft von oben nach unten. Die horizontalen Bindungen ragen aus der Papierebene nach vorn, die ver-tikalen nach hinten. **D-Saccharide** weisen am chiralen C-Atom mit der grössten Ziffer diesel-be Konfiguration auf wie D-Glycerinaldehyd, d.h. sie tragen die OH-Gruppe rechts. **L-Saccha-ride** haben an diesem C-Atom eine spiegelbildliche räumliche Struktur.



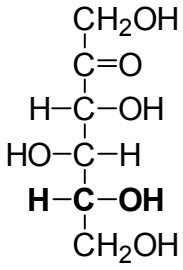
D-Glycerin-aldehyd



D-Fructose

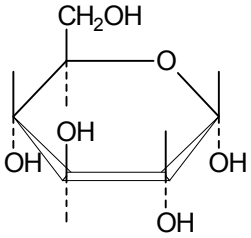


L-Fructose

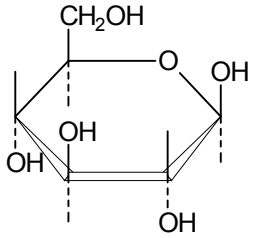


D-Sorbose

Die cyclischen Formen stellt man entweder sterisch richtig als Sesselform oder in der weit verbreiteten **Haworth-Projektion** dar. Die cyclische Form hat gegenüber der kettenförmigen ein chirales C-Atom mehr. Die beiden Isomeren werden als Anomeren bezeichnet und mit α und β unterschieden.



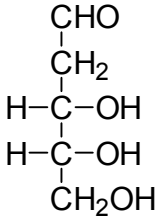
α-D-Glucose



β-D-Glucose

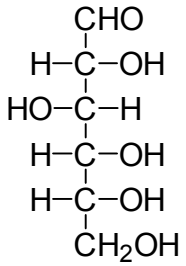
wichtige Vertreter

Die natürlichen, optisch aktiven Zucker werden ausschliesslich mittels Trivialnamen bezeichnet. Oft werden die Symbole der Konfiguration (D- oder L-Konfiguration) und des optischen Drehsinns ((+) oder (-)) vorangestellt.



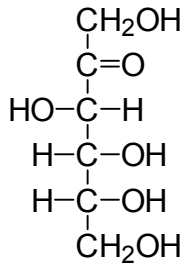
Desoxyribose

Desoxyribose ist eine *Aldopentose*.
Sie ist Baustein der Desoxyribonucleinsäure, aus denen sich die Gene der Chromosomen zusammensetzen.



D-Glucose

D-Glucose ist Traubenzucker und die in der Natur am weitesten verbreitete *Aldohexose*.
Sie kommt frei vor in Früchten und Honig.
Im Blattgrün der Pflanzen entsteht Glucose durch Fotosynthese.
Sie ist der monomere Baustein der Polysaccharide *Stärke und Cellulose.*



D-Fructose

D-Fructose oder Fruchtzucker ist die wichtigste natürliche *Ketohexose*.
In Pflanzen, in süssen, überreifen Früchten kommt sie frei vor, gebunden ist sie mit D-Glucose ein Bestandteil des *Rohrzuckers*.

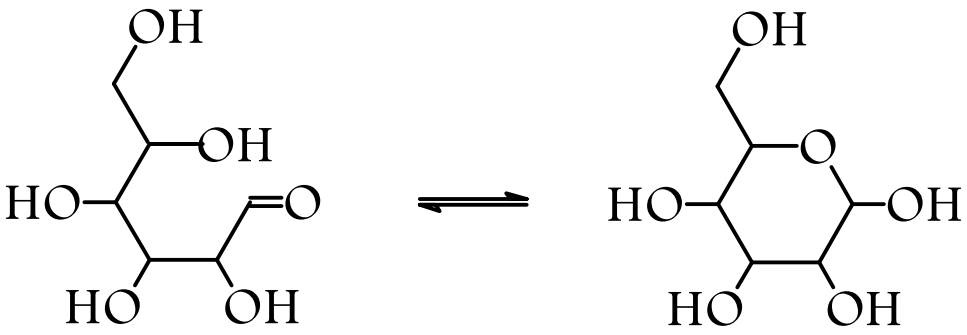
Eigenschaften

Monosaccharide sind optisch aktive, polare, hydrophile, weisse und kristalline Verbindungen von süssem Geschmack.
Sie sind gut wasserlöslich, dagegen schlecht in organischen Lösungsmitteln.
Die vielen hydrophilen OH- und C=O-Gruppen überwiegen gegenüber dem lipophilen KW-Rest.

Reaktionen

Halbacetalbildung

Aldehyde reagieren mit Alkoholen säurekatalysiert zu Halbacetalen. Aldosen, die beide funk-tionellen Gruppen aufweisen, neigen zur intramolekularen Halbacetalbildung
Der Ringschluss von der offenen **Oxoform** in die tautomere cyclische Halbacetalform, **Lactolform** genannt, erfolgt bei der Glucose durch Addition der alkoholischen OH-Gruppe am C_5 an die C=O-Doppelbindung der Carbonylgruppe.

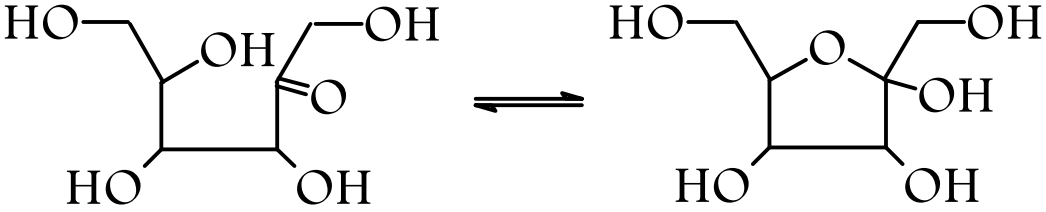


offene Oxoform cyclische Lactolform

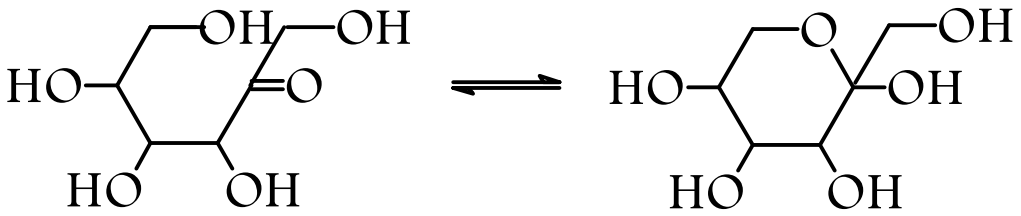
In kristallisiertem Zustand liegt Glucose ausschliesslich in der Ringform vor. In wässrigen Lö-sungen stellt sich ein stark auf der Seite der Lactolform liegendes Gleichgewicht ein.

Halbketalbildung

Die Ketohexosen sind zur intramolekularen Halbketalbildung befähigt. Je nach Ringgrösse des Heterocyclus unterscheidet man zwischen **Furanosen** und **Pyranosen**.



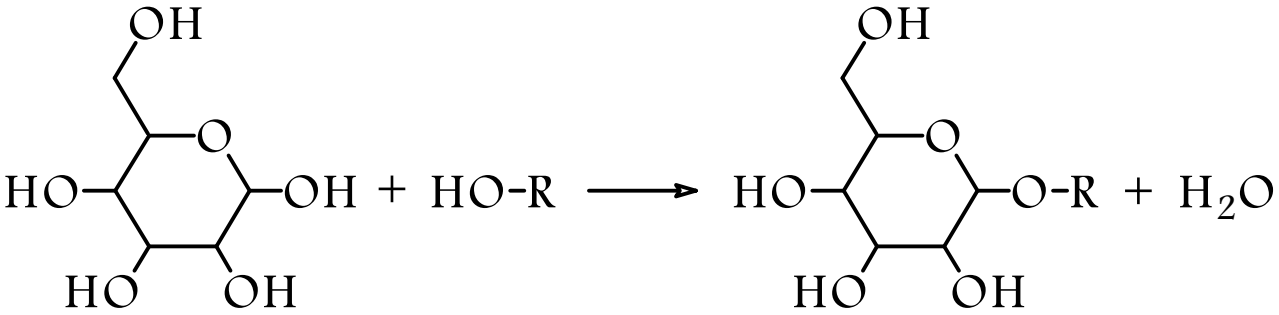
Furanose



Pyranose

Glycosidbildung

In Zuckern sind die OH-Gruppen der Halbacetale und Halbketale besonders reaktiv. Sie kon-densieren mit Alkoholen unter Wasserabspaltung zu Acetalen und Ketalen, den soge-nannten **Glycosiden**.



Die Glycosidbildung ist auch zwischen Monosacchariden möglich. Dabei entstehen die Oligo-- und Polysaccharide.

reduzierende Wirkung

Aldosen und Ketosen reduzieren Fehling'sche Lösung zu rotem Kupfer(I)-oxid, wobei im alka-lischen Medium die Ketosen zuerst zu den tautomeren Aldosen umlagern.

Disaccharide

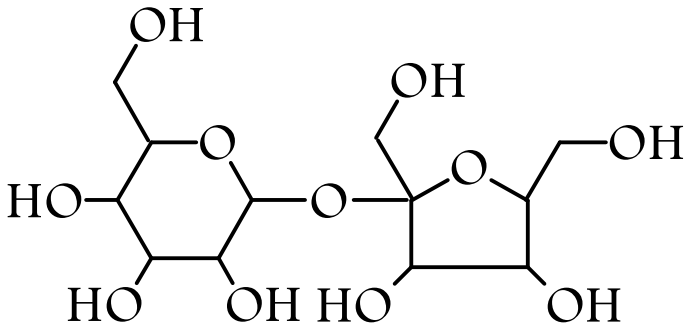
Disaccharide bestehen aus zwei kondensierten Monosaccha-rid-Molekülen.

wichtige Vertreter

Saccharose

Das wichtigste Disaccharid ist die Saccharose (Rohr- oder Rübenzucker), der im Alltag verwendete Zucker.
Die grosstechnische Gewinnung erfolgt durch Auspressen des Zuckerrohrs und durch Extrahieren der Zuckerrüben.

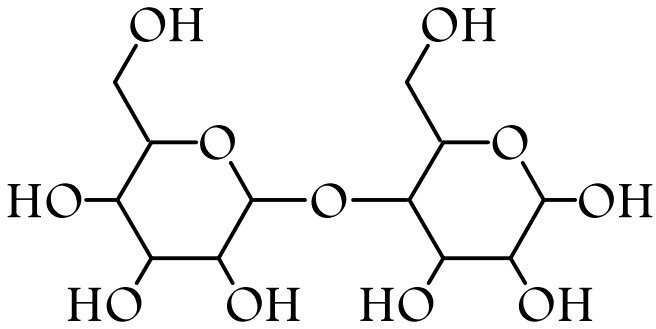
Saccharose ist das **1,2-Glycosid** aus Glucose und Fructose.



Maltose

Maltose (Malzzucker) wird aus keimender Gerste gewonnen.

Sie ist ein **1,4-Glycosid** aus zwei Glucosemolekülen und entsteht beim Abbau von Stärke.



Reaktionen

Hydrolyse

Disaccharide hydrolysieren in saurer Lösung in ihre beiden Monosaccharid-Bausteine. Sie werden in biochemischen Abbauvorgängen durch Mikroorganismen (Fermente) gespalten.

$$Maltose + H_2O \longrightarrow 2\ Glucose$$
$$Saccharose + H_2O \longrightarrow Glucose + Fructose$$

reduzierende Wirkung

Verantwortlich für die reduzierenden Eigenschaften von Disacchariden ist die Art der Glycosid-Bindung.

Maltose wirkt reduzierend:

Sie besitzt noch eine freie Halbacetalgruppe, die im tautomeren Gleichgewicht mit der Oxoform steht.

Saccharose wirkt nicht reduzierend:

Beide Carbonylgruppen sind durch die Glycosid-Bindung blockiert.

Polysaccharide

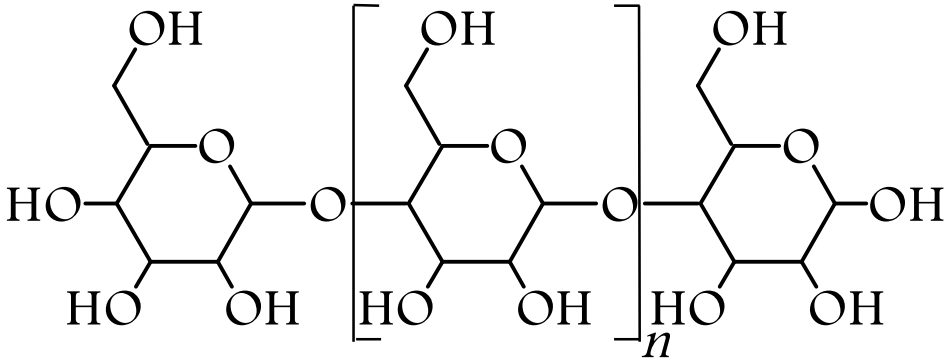
Polysaccharide sind Polykondensationsprodukte aus Monosacchariden.

wichtige Vertreter

Stärke

Stärke ist ein weisses, geruch- und geschackloses Pulver. Sie ist ein wichtiger Naturstoff. Sie bildet sich nach der Fotosynthese in den Blättern aus Glucose und wird als Reservestoff in Samen, Knollen und Früchten der Pflanze gespeichert.

Stärkemoleküle weisen 600 bis 900 Glucose-Einheiten auf, die durch eine α-ständige 1,4-Glycosid-Bindung verknüpft sind.



In kaltem Wasser ist Stärke praktisch unlöslich, in heissem Wasser quillt sie auf und erstarrt gelatinös.

Eine kalte, kolloidale wässrige Stärkelösung bildet mit Iod eine blauviolett gefärbte Einchluss-verbindung (Nachweis).

Cellulose

Cellulose ist der Gerüststoff der Pflanzen. Sie ist wie die Stärke aus Glucose-Bausteinen auf-gebaut, die aber durch eine β-ständige Glycosid-Bindung verknüpft sind. Trotz dieses kleinen Unterschiedes hat sie ganz verschiedene Eigenschaften gegenüber der Stärke.

Die Cellulose besitzt Faserstruktur. Die meiste Cellulose wird aus Holz gewonnen. Fast reine cellulose findet man in der Baumwolle, im Hanf und im Flachs.

Der menschliche Organismus kann Cellulose (im Gegensatz zu Stärke) mangels geeigneter Enzyme nicht spalten.