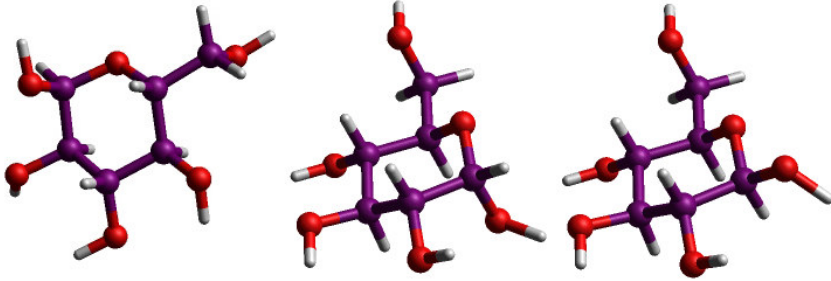


## Die Reaktionen der Zucker



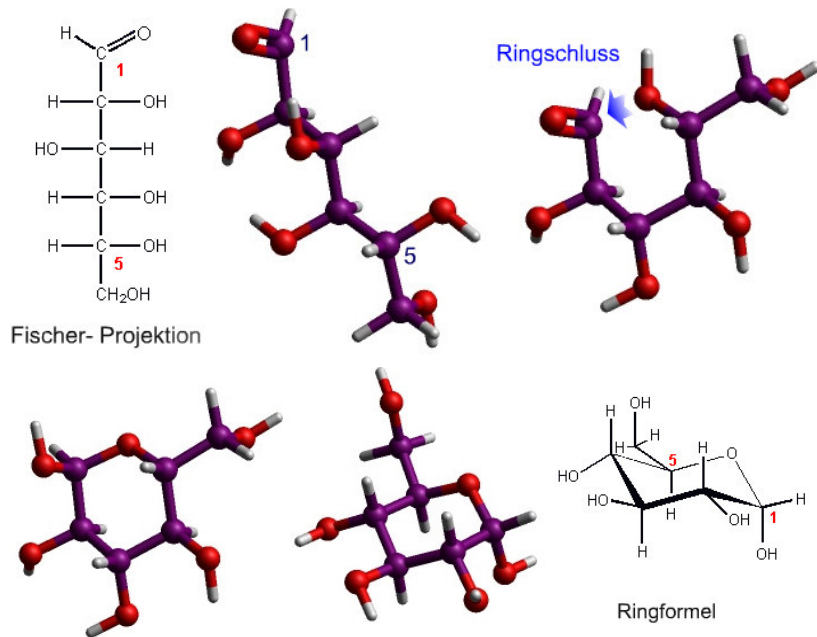
Ringschluss

$\alpha$ - und  $\beta$ -Zucker

### Zuckermoleküle können in verschiedenen Formen auftreten

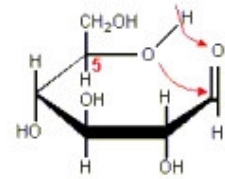
Zuckermoleküle zeigen, da sie in verschiedenen Formen auftreten können, ungewöhnliche Eigenschaften. Da diese auch für den Aufbau der Di- und Polysaccharide entscheidend sind, wollen wir im folgenden Kapitel diese Besonderheiten, die uns zu den Doppelzuckern führen werden, erforschen.

### Zucker bilden innermolekulare Ringe



Fischer-Projektion

Ringformel

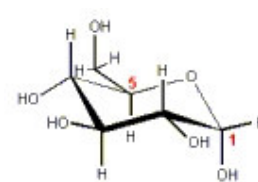


Zucker sind mehrfunktionelle Verbindungen, die sowohl Hydroxy- Gruppen wie die Alkohole, als auch Carbonylgruppen, wie Aldehyde und Ketone, aufweisen. **Alkohole** bilden mit **Aldehyden** jedoch **Halbacetale**. Deshalb bilden Zucker innermolekulare Ringe. In wässriger Lösung liegt die offene Form nur zu 0,2 % vor.

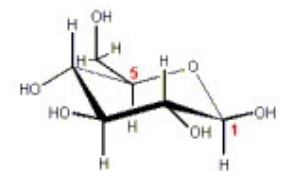
Da **Zucker** sowohl eine **Hydroxy-**, als auch eine **Carbonylgruppe** besitzen, bilden diese ein **innermolekulares Halbacetal** (1,5-Ringschluss). Hierbei findet eine Protonenwanderung unter Aufspaltung der Carbonyl-Doppelbindung statt.

Die **Ringform** liegt zu 64 % in der  **$\beta$ -Form** und zu 36 % in der  **$\alpha$ -Form** vor. Die beiden Formen unterscheiden sich nur durch die Stellung der OH-Gruppe am C1.

Wenn die **Aldehyd- Doppelbindung** der offenen Form aufgeht, so kann die Hydroxygruppe in der Ringform entweder nach *oben* ( $\beta$ ), oder nach *unten* ( $\alpha$ ) schauen. Die Fachausdrücke hierfür sind axial bzw. äquatorial.



Zwischen den beiden Formen besteht in wässriger Lösung, also auch im Zellplasma, ein chemisches Gleichgewicht.

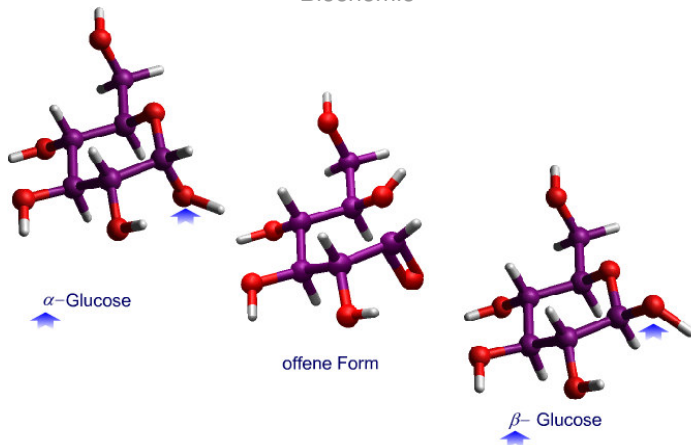


**$\alpha$ -Glucose** ist der Baustein der **Stärke**,  **$\beta$ -Glucose** ist der von **Zellulose**.

### $\alpha$ und $\beta$ Glucose können sich ineinander umwandeln

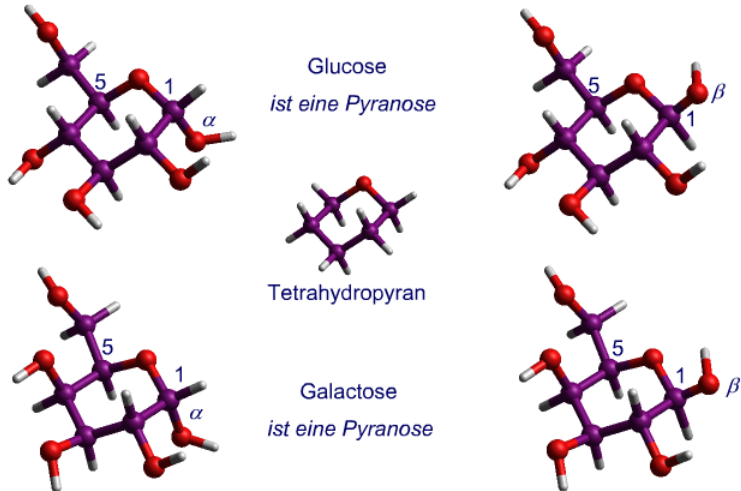
Löst man reine  **$\alpha$ -D- Glucose** in Wasser , so zeigt die Lösung **Mutarotation**. **Optisch aktive Stoffe** drehen den Winkel des **polarisierten Lichtes**. Reine  $\alpha$ -D- Glucose zeigt zunächst einen Drehwinkel  $[\alpha]_D$  von  $+111^\circ$ . Nach dem Lösen nimmt dieser langsam bis auf  $+53^\circ$  ab. Umgekehrt zeigt eine Lösung von reiner  $\beta$ -D-Glucose zunächst einen Drehwinkel von  $[\alpha]_D$  von  $+19^\circ$  der bis zur Einstellung des Gleichgewichts auf  $+53^\circ$  zunimmt.

Die Ursache liegt darin, dass sich die stark rechtsdrehende  **$\alpha$ -D-Glucose** hierbei über die **offene Form** in die nur schwach rechtsdrehende  **$\beta$ -D-Glucose** umwandelt. Die **offene Form**, die nur zu 0,2 % im Gleichgewicht vorliegt, hat eine **Aldehydgruppe**. Die Aldehydgruppe lässt sich mit der Reaktion nach Fehling nachweisen.



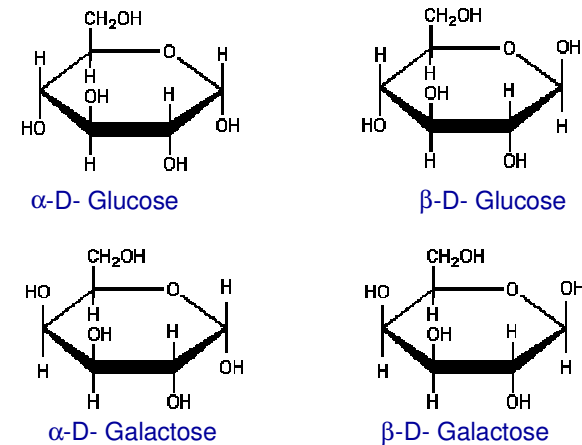
Umgekehrt wandelt sich beim Lösen von  $\beta$ -D- Glucose diese in  $\alpha$ -D- Glucose um. In wässriger Lösung liegt somit ein chemisches Gleichgewicht zwischen diesen beiden Anomeren über die offene Form vor. Anomere sind isomere Zucker, die sich durch die Stellung ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) der Hydroxygruppe am C1 des Furanose bzw. Pyranoserings unterscheiden.

### Zucker, die, wie das Pyran, Sechseringe bilden



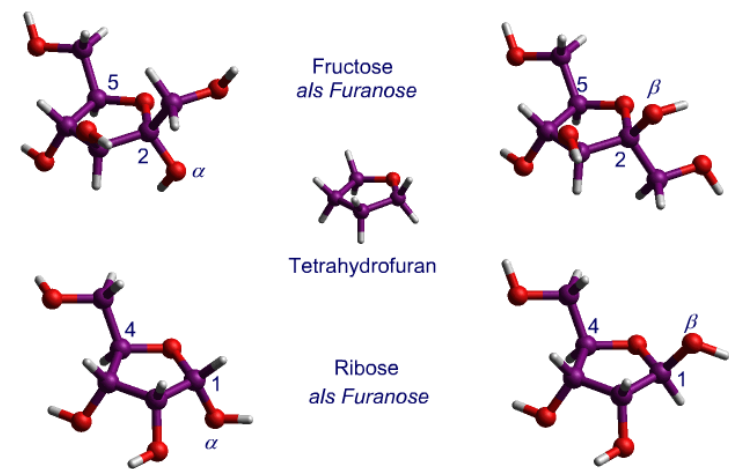
Vom Pyran sich ableitende Zucker

Pyranosen sind Zucker, die, wie das Tetrahydropyran, als Sechser- Ringe vorliegen. Da beim 1,5- Ringschluss zur Halbacetalform die Aldehyd- C=O- Doppelbindung der offenen Form aufgeht, kann die Hydroxygruppe entweder nach oben ( $\beta$ ) oder unten ( $\alpha$ ) schauen.  $\alpha$ -D- Glucose und  $\beta$ -D- Glucose sind Anomere.



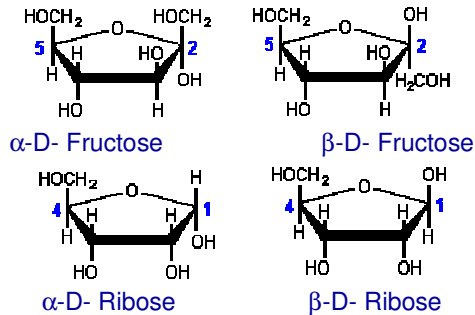
Galactose und Glucose unterscheiden sich einzig durch die Stellung der Hydroxygruppe am C4. Galactose ist im Milchzucker (=Lactose) enthalten.

### Zucker, die, wie das Furan, Fünfer- Ringe bilden



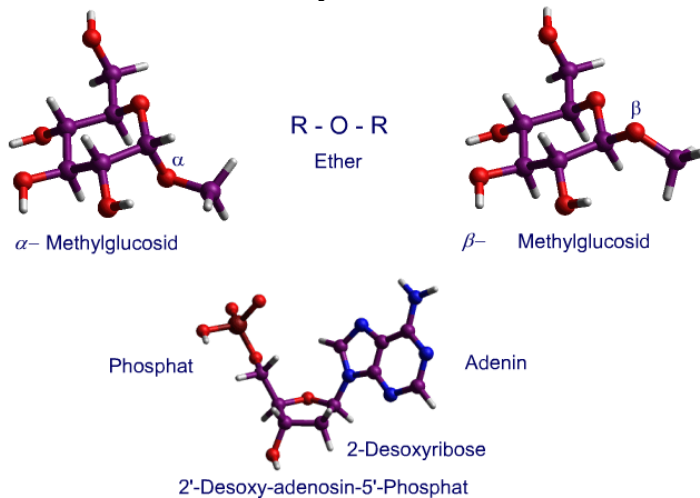
Vom Furan sich ableitende Zucker

**Furanosen** sind Zucker, die, wie das Tetrahydrofuran, als Fünfer- Ringe vorliegen. Da beim 1,4- bzw. 2,5-Ringschluss zur Halbacetalform die Aldehyd- C=O Doppelbindung der offenen Form aufgeht, kann die Hydroxygruppe entweder nach oben ( $\beta$ ) oder unten ( $\alpha$ ) schauen. Hierbei entstehen Anomere.



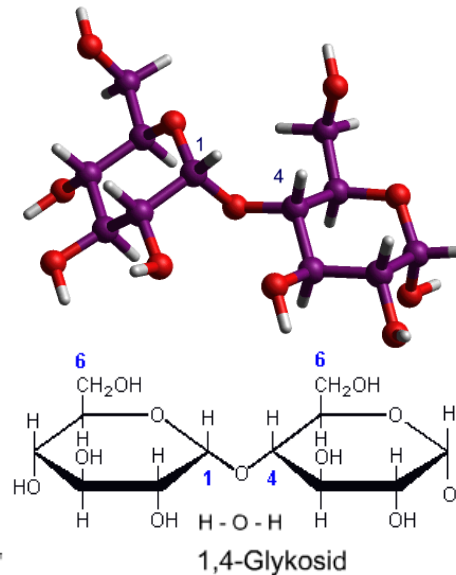
Fructose liegt in der Saccharose und in anderen Glykosiden als Furanose, in wässriger Lösung jedoch als Pyranose, neben einem geringen Anteil der offenkettigen Form, vor. Ribose ist in den Ribonukleinsäuren (=RNA) enthalten.

### Glykoside



In **Glykosiden** bilden Zucker das Grundgerüst, bei dem die Hydroxygruppen wie bei den Ethern (R-O-R) verknüpft sind. Die Glykoside der Glucose werden als Glucoside, die der Galactose als Galactoside usw. bezeichnet. Wichtige Glykoside sind Stärke, Zellulose und die N- Glykoside von DNA bzw. RNA.

### Ein wichtiger Doppelzucker

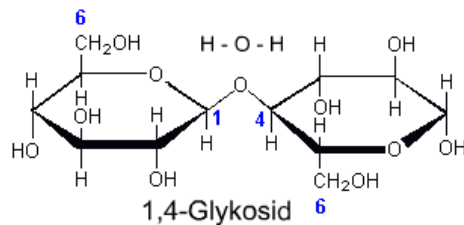
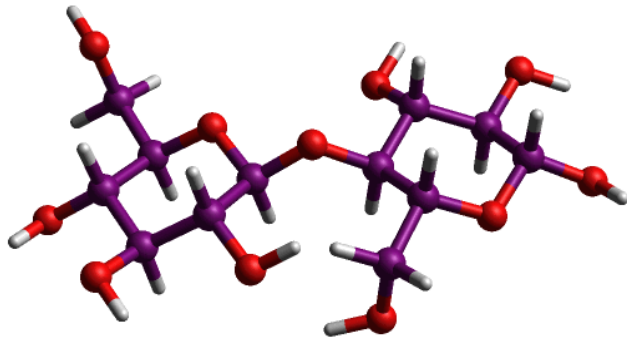


### Maltose

In der **Maltose** sind zwei Moleküle  **$\alpha$ -D-Glucose** in 1,4-glykosidischer **Bindung** miteinander verknüpft. **Maltose** ist bekannt als **Malzzucker**. Bei der Keimung von Getreide, z.B. von Gerste, entsteht aus Stärke Malzzucker. Dieser wird zu Bier vergoren. Maltose ist eine 4- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-glucopyranose. (Pyranosen sind Zucker mit Sechseringen)

**Maltose** ist ein **Disaccharid**. **Disaccharide** sind **Doppelzucker**. Das bekannteste Disaccharid ist der Rohr- oder Rübenzucker, die Saccharose.

**Maltose** ist ein **reduzierender Zucker**, d.h., er gibt eine positive Aldehyd-Reaktion nach Fehling. Wie bei der Glucose steht der rechte Ring in wässriger Lösung im chemischen Gleichgewicht mit der **offenen Aldehydform**, die wir von den Fischer- Projektionen her kennen. Diese gibt den Aldehydnachweis nach Fehling oder eine Silber Spiegelreaktion. Da Maltose ein Glykosid der Glucose ist, kann man diese auch als Glucosid bezeichnen.

Ein Doppelzucker aus  $\beta$ -Glucose

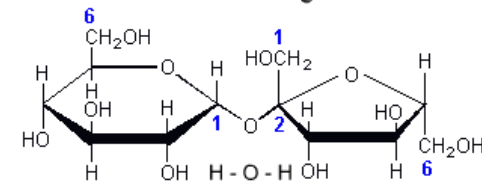
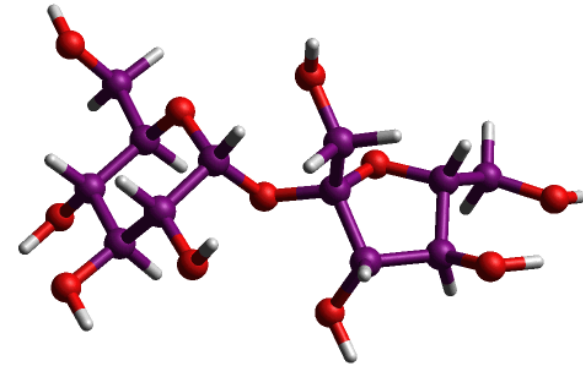
## Cellobiose

**Cellobiose** ist ein **Disaccharid** aus zwei Molekülen  $\beta$ -Glucose, die **1,4-glykosidisch** verknüpft sind. **Disaccharide** sind **Doppelzucker**. Das bekannteste Disaccharid ist der Rohr oder Rübenzucker, die Saccharose.

**Cellobiose** ist der Baustein der **Cellulose**. Kocht man Cellobiose mit Säure, oder setzt man diese mit dem Enzym Cellobiase um, so erhält man D-Glucose. **Cellobiose** ist eine **4- $\beta$ -D-Glucopyranosyl--D-glucopyranose**. (Pyranosen sind Zucker mit Sechseringen)

**Cellobiose** ist ein **reduzierender Zucker**, d.h. er gibt eine positive Aldehyd- Reaktion nach Fehling. Wie bei der Glucose steht der rechte Ring in wässriger Lösung im chemischen Gleichgewicht mit der **offenen Aldehydform**, die wir von den Fischer- Projektionen her kennen. Diese gibt den Aldehydnachweis nach Fehling oder eine Silberpiegelreaktion.

## Das wichtigste Disaccharid im Haushalt



## Saccharose

**Saccharose** ist das alltägliche Süßungsmittel.  **$\alpha$ -D-Glucose** und  **$\beta$ -D-Fructose** sind in **1,2-glykosidischer Bindung** miteinander verknüpft. Je nach der Gewinnung wird **Saccharose** als **Rohr-** oder **Rübenzucker** bezeichnet. Kocht man Saccharose mit Säure oder setzt man diese mit dem Enzym Saccharase um, so entsteht eine Mischung aus Fructose und Glucose.

Da sich hierbei der Drehwinkel des polarisierten Lichtes von  $[\alpha]D = + 66,5^\circ$  auf  $[\alpha]D = -92^\circ$  umkehrt, wird dieser "Kunsthonig" auch als **Invertzucker** bezeichnet. Saccharose ist ein  **$\beta$ -D-Fructofuranosyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid**. (Furanosen sind Zucker mit Fünferingen, Pyranosen sind Zucker mit Sechseringen)

Saccharose ist ein **nicht reduzierender Zucker**, d.h. er gibt z. B. keine Reaktion nach Fehling. Da die beiden Zucker über die **C1- Hydroxygruppe** der Glucose bzw. **C2- Hydroxygruppe** der Fructose miteinander **verknüpft** sind, können diese Zucker nicht in die offenkettige reduzierende Form übergehen. Erst nach der Säurespaltung zeigt die Mischung aus Glucose und Fructose eine Aldehydreaktion nach Fehling.

## Basiswissen

Zucker ...

- ...gehören zu den Kohlenhydraten
- ...haben Carbonylgruppen
- ...haben mindestens zwei Hydroxygruppen

**OK !** Da Zucker die allgemeine Formel  $C(H_2O)_n$  haben, war man in den Anfangszeiten der Organischen Chemie der Ansicht, es seien Hydrate des Kohlenstoffs.

**OK !** Sowohl Aldosen, als auch Ketosen haben eine Carbonylgruppe.

**OK !** Zucker sind gekennzeichnet durch 2 oder mehr Hydroxygruppen und eine Carbonylgruppe. Die einfachsten Zucker sind deshalb Dihydroxyaceton bzw. Glycerinaldehyd.

---

Glucose...

- ...ist eine Pyranose
- ...ist eine Furanose
- ...ist eine Hexose

**OK !** Zucker, die Sechseringe bilden, werden als Pyranosen bezeichnet.

**Nein !** Furanosen sind Zucker, die Fünferinge bilden!

**OK !** Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen werden als Hexosen bezeichnet. Glucose ist eine Aldose, Pyranose und Hexose zugleich.

---

Maltose...

- ...ist ein Disaccharid
- ...ist ein Glycosid
- ...ist ein reduzierender Zucker

**OK !** Maltose besteht aus 2 Molekülen  $\alpha$ -Glucose.

**OK !** Da es ein Glycosid der Glucose ist, könnte man die Maltose auch als Glucosid bezeichnen.

**OK !** Die rechte Halbacetalverknüpfung kann sich öffnen und ergibt z. B. eine Aldehyd-Reaktion nach Fehling.