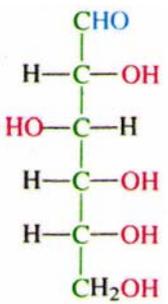
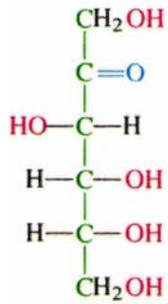
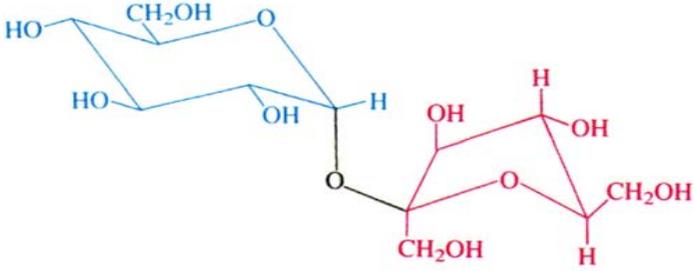
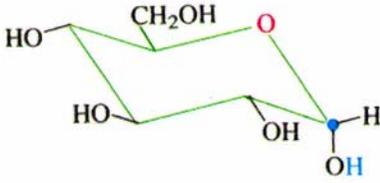
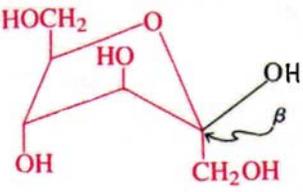
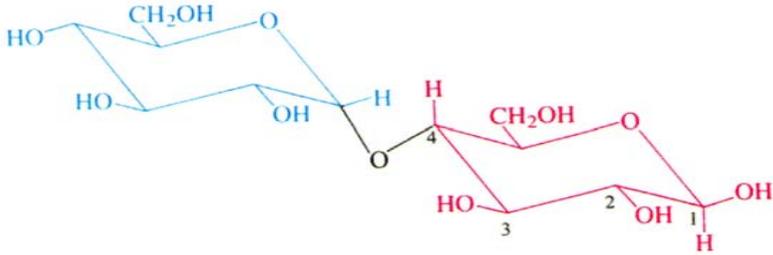
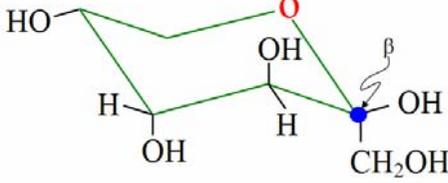
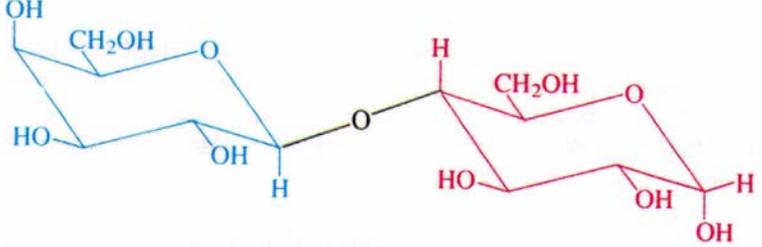
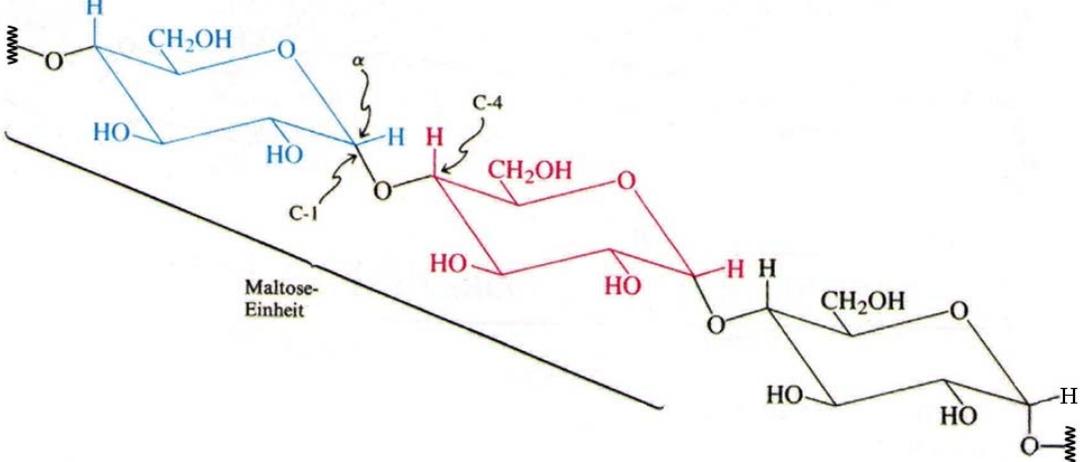
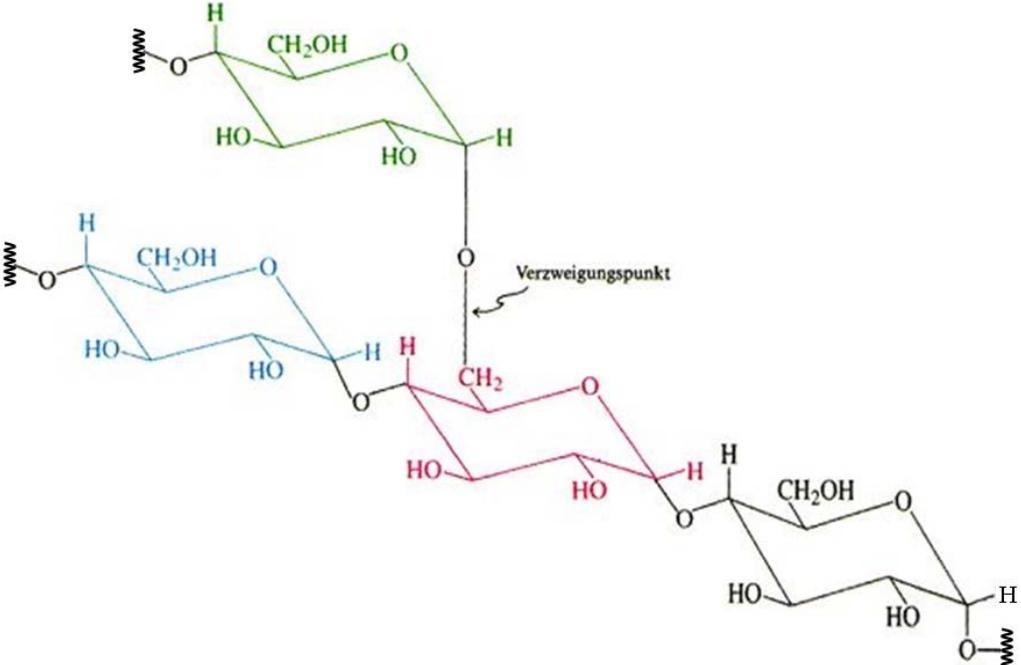


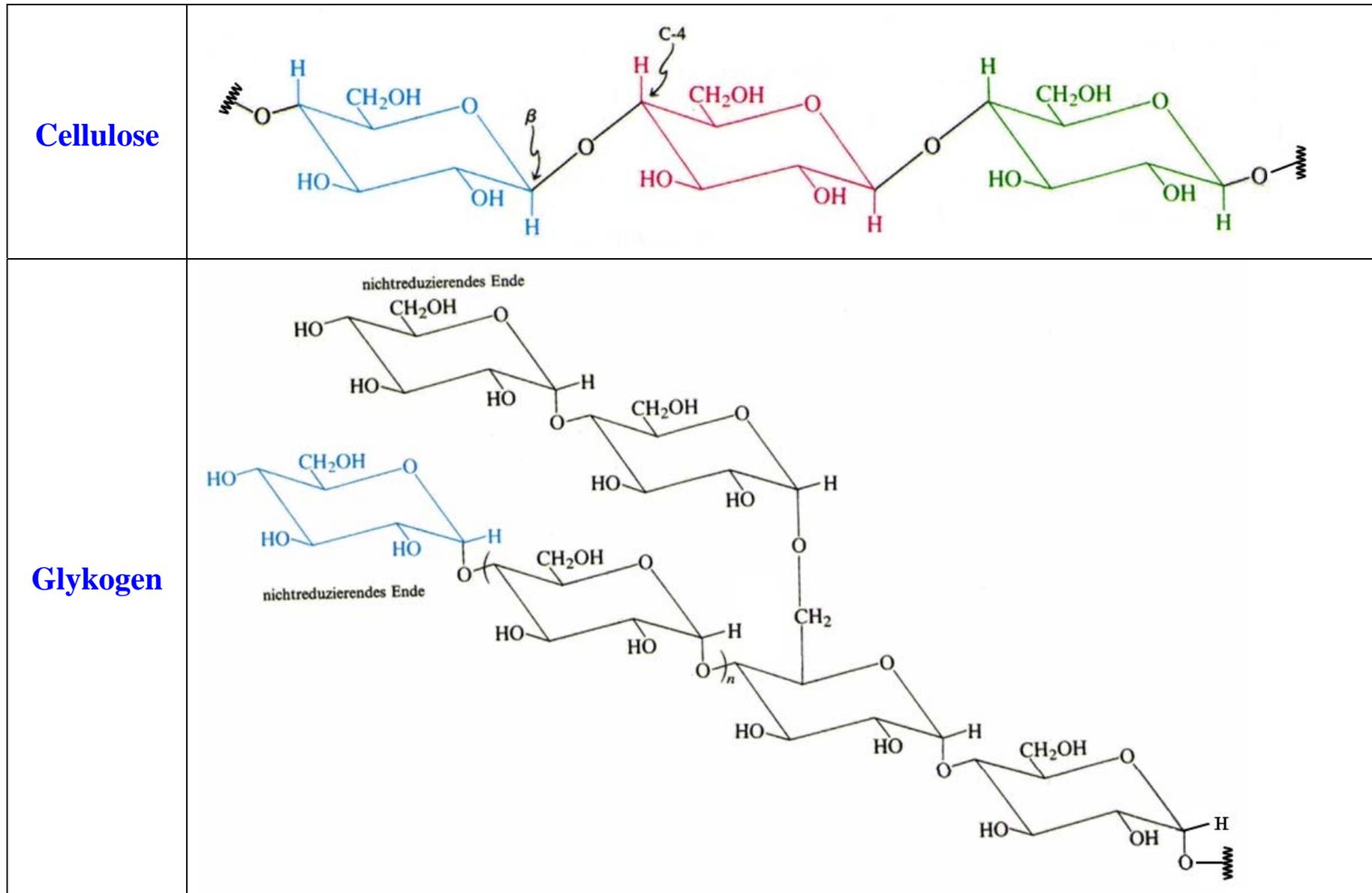
## Grobe Klassifizierung der Kohlenhydrate

<i>Monosaccharide</i>		<i>Disaccharide</i>
<b>Aldosen</b>	<b>Ketosen</b>	
 <p style="text-align: center;"><b>Glucose</b> eine <b>Aldohexose</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Fructose</b> eine <b>Ketohexose</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Saccharose</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b><math>\alpha</math>-D-(+)-Glucopyranose</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Fructofuranose 30%</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b><math>\beta</math>-Maltose</b></p>
	 <p style="text-align: center;"><b>Fructopyranose 70%</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>kristalline <math>\alpha</math>-Lactose</b></p>

## Polysaccharide

	<p><b>Amylose</b></p> <p>20%</p>	 <p>Maltose-Einheit</p>
<p><b>Stärke</b></p>	<p><b>Amylopektin</b></p> <p>80%</p>	 <p>Verzweigungspunkt</p>

## Polysaccharide



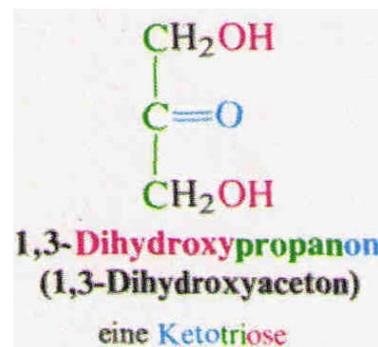
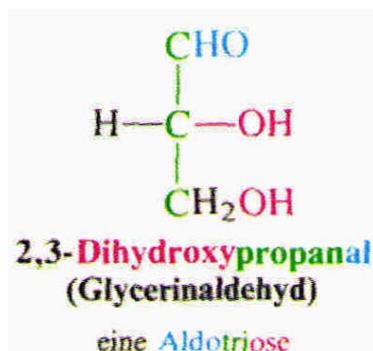
## Einleitung:

- Kohlenhydrate spielen eine wichtige Rolle in der Natur:
  - Gerüststoffe aller pflanzlichen Zellwände
  - wirken als chemisches Energiespeichersystem: Abbau zu  $\text{CO}_2$  + Wasser und Wärme
  - Aufbau von Fetten und Nucleinsäuren aus Kohlenhydratbausteinen
- Allgemeine Summenformel:  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$  → hydratisierter Kohlenstoff  
→ Kohlenhydrate
- Die Klasse der Kohlenhydrate wird je nach der Anzahl der Monomereinheiten im Molekül in Unterklassen eingeteilt:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| <ol style="list-style-type: none"><li>1. Monosaccharide</li><li>2. Disaccharide</li><li>3. Trisaccharide</li><li>4. Oligosaccharide (4-10 Zuckereinheiten)</li><li>5. Polysaccharide</li></ol> | } saccharum, latein.: Zucker |
|--|------------------------------|

## 1. Monosaccharide

- Einteilung in Aldosen und Ketosen, besitzen mind. zwei Hydroxygruppen → einfachste Vertreter:



- Je nach Kettenlänge → Triose, Tetrose, Pentose, Hexose...

### 1.1 Glucose

- stammt vom griech. glykys = süß
- auch unter Dextrose, Blutzucker oder Traubenzucker bekannt
- gehört zu den Aldoheptosen

## 1.2 Fructose

- eine zur Glucose isomere Ketohehexose
- süßeste natürlich vorkommender Zucker
- liegt zu 30% als Fructofuranose und zu 70% als Fructopyranose vor

## 2. Disaccharide

- entstehen durch Verknüpfung zweier Monosaccharide über eine Acetal-Brücke

### 2.1 Saccharose → Haushaltszucker

- besteht aus einer Glucose- und einer Fructose-Einheit  
→ chemische Eigenschaften:
  1. Hydrolyse im Säuren zu Fructose und Glucose
  2. ist ein nichtreduzierender Zucker → Fehling-, Tollens-Probe neg.
  3. zeigt keine Mutarotation
  4. bildet keine Osazone  
→ die beiden Monosaccharide müssen über eine Acetalbrücke zwischen den beiden anomeren C-Atomen miteinander verknüpft sein → gegenseitiger Schutz der beiden cyclischen Halbacetalgruppen  
→  $\alpha$ -D-Glucopyranose verknüpft mit einer  $\beta$ -D-Fructofuranose
- Auch bei der Saccharose beobachtet man eine Art Mutarotation → **Rohrzucker-Inversion**: besteht aus 3 Schritten
  1. (säurekatalyt.) Hydrolyse des Disaccharids in die beiden Monosaccharide
  2. Mutarotation der  $\alpha$ -D-Glucopyranose bis zum Gleichgewicht mit der  $\beta$ -Form
  3. Mutarotation der  $\beta$ -D-Fructofuranose zu der etwas stabileren  $\beta$ -D-Fructopyranose  
→ der Drehwert der Lösung ist insgesamt negativ, also umgedreht (invertiert) zur Ausgangslösung

## 2.2 Maltose → Malzzucker

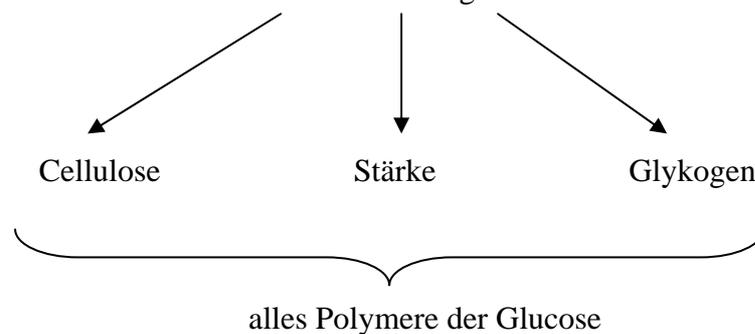
- besteht aus zwei Glucose-Einheiten
  - das Sauerstoffatom der Halbacetalgruppe des einen Glucosemoleküls (in der Form des  $\alpha$ -Anomers) ist an das C<sub>4</sub> des zweiten Moleküls gebunden ist
- eine der beiden Glucoseeinheiten behält ihre ungeschützte Halbacetalgruppe
- ist reduzierender Zucker (Fehling-, und Tollens-Probe pos.)
  - zeigt Mutarotation
  - bildet Osazone
- wässrige Säure oder das Enzym Maltase (greift spezifisch nur  $\alpha$ -Acetal-Einheiten an) hydrolysieren Maltose zu zwei Molekülen Glucose

## 2.3 Lactose → Milchzucker

- besteht aus einer Galactose- und einer Glucose-Einheit  
→ als  $\beta$ -D-Galactopyranosyl-D-glucopyranosid miteinander verbunden
- ist nach Saccharose das häufigste natürliche Disaccharid
- aus Wasser kristallisiert nur das  $\alpha$ -Anomer aus

## 3. Polysaccharide

- Polymere der Monosaccharide: die drei Häufigsten



### 3.1 Cellulose

- $\beta$ -verknüpfte Glucose-Einheiten → 1,4-verknüpftes Poly- $\beta$ -D-Glucosepyranosid
- besteht aus ca. 3000 Monomer-Einheiten → größtenteils linear angeordnet  
→ durch die lineare Anordnung der einzelnen Cellulose-Stränge neigen sie dazu, sich parallel zueinander auszurichten  
→ die Stränge sind durch eine Vielzahl von H-Brücken miteinander verbunden → starre Struktur der Cellulose → dient als Gerüstsubstanz der pflanzlichen Zellwände
- Menschen und Fleischfresser sind nicht in der Lage, Cellulose abzubauen (fehlende Enzyme)

### 3.2 Stärke

- $\alpha$ -verknüpfte Glucose-Einheiten
- Reserve-Kohlenhydrat der Pflanzen
- wird durch wässrige Säure zu Glucose gespalten

#### zwei Bestandteile der Stärke

#### Amylose (20%)

#### Amylopektin (80%)

<ul style="list-style-type: none"><li>• unverzweigtes Polysaccharid</li><li>• <math>\alpha</math>-1,4-glykosidisch verbundene Glucose-Einheiten<ul style="list-style-type: none"><li>→ 300-600 Glucose-Monomere</li><li>→ 1000-2000 bei Getreide</li><li>→ bis zu 4500 bei Kartoffeln</li></ul></li><li>• wegen der <math>\alpha</math>-Konfiguration am anomeren C-Atom nimmt sie eine Helixstruktur ein → ca. 6 Glucose-Moleküle pro Windung</li><li>• Färbung mit Iod: blau</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• verzweigtes Polysaccharid</li><li>• <math>\alpha</math>-1,4 glykosidisch verbundene Glucose-Einheiten<ul style="list-style-type: none"><li>→ Verzweigungen an jeder 20-igsten bis 25-igsten Glucose-Einheit</li><li>→ Verknüpfung <math>\alpha</math>-1,6 glykosidisch</li></ul></li><li>• mehr als 2000 D-Glucose-Einheiten<ul style="list-style-type: none"><li>→ Knäuelstruktur</li></ul></li><li>• Färbung mit Iod: violett</li></ul>
--	---

### 3.3 Glykogen

- ähnlich dem Amylopektin, jedoch ein höherer Verzweigungsgrad → eine Verzweigung auf 10 Glucose-Einheiten
  - ist der menschliche und der tierische Energiespeicher
    - sofort verfügbares Glucosedepot
    - Aufbau unter Einfluss von Insulin (aus den B-Zellen der Langerhansschen Inseln des Pancreas )
    - Abbau durch Glukagon (aus A-Zellen der Langerhansschen Inseln) und Adrenalin (aus der Nebenniere)
- Hauptspeicherorte: Leber (bis zu 10%) und ruhende Skelettmuskulatur (bis zu 1%)

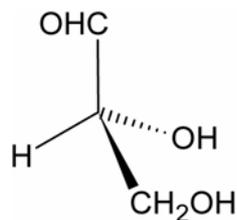
# Kohlenhydrate

## II Eigenschaften und typische Reaktionen von Kohlenhydraten

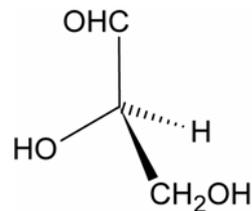
### II.1 Eigenschaften

#### 1. Chiralität/optische Aktivität/Nomenklatur-Systeme

Die meisten Zucker sind chiral und optisch aktiv. Der einfachste chirale Zucker ist 2,3-Dihydroxypropanal (Glycerinaldehyd) mit einem stereogenen Zentrum.



S-2,3-Dihydroxypropanal  
D-(+)-Glycerinaldehyd



R-2,3-Dihydroxypropanal  
L-(-)-Glycerinaldehyd

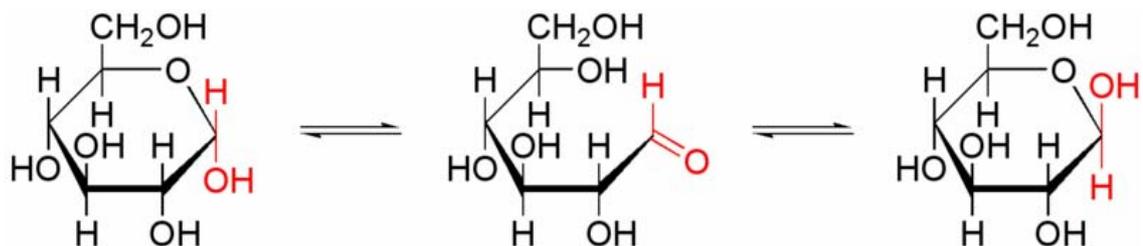
Die R,S-Nomenklatur reicht zur Benennung der Kohlenhydrate eigentlich völlig aus, jedoch ist allgemein ein älteres Nomenklatorsystem üblich. Es wurde entwickelt, bevor die absolute Konfiguration in Kohlenhydraten bestimmt werden konnte. Man verwendet dabei die Vorsätze **D** für das (+)-Enantiomer und **L** für das (-)-Enantiomer des Glycerinaldehyds. Diejenigen Monosaccharide, bei denen das Chiralitätszentrum, das am weitesten von der Aldehyd- oder Ketogruppe entfernt ist, dieselbe absolute Konfiguration wie D-(+)-Glycerinaldehyd hat, bezeichnet man als D-Zucker. (Diese Benennung hat dann nichts mehr mit Rechts- oder Linksdrehung zu tun: es gibt auch D-(-)- und L-(+)-Zucker)

Da die IUPAC-Nomenklatur oft zu langen Namen führt, sind weiterhin viele Trivialnamen für Kohlenhydrate gebräuchlich.

Die alte D,L-Nomenklatur ist auch nicht zuletzt deshalb so weit verbreitet, weil fast alle natürlich vorkommenden Zucker zur D-Reihe gehören.

#### 2. Cyclische und offenkettige Formen von Kohlenhydraten

Hexosen und Pentosen liegen immer im Gleichgewicht zwischen der offenkettigen und der cyclischen Halbacetalform vor, wobei die cyclische Form stark überwiegt.



$\alpha$ -D-Glucose

offenkettige D-Glucose

$\beta$ -D-Glucose

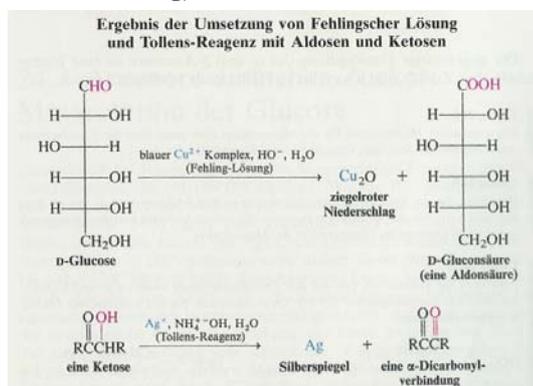
Beim Ringschluss entsteht ein neues Chiralitätszentrum (am anomeren Kohlenstoff-Atom). Hat dieses stereogene Zentrum S-Konfiguration, so spricht man von der  $\alpha$ -Form, hat es dagegen R-Konfiguration, so spricht man von der  $\beta$ -Form.

Die meisten Aldohexosen nehmen die Sesselkonformation ein, bei der die relativ sperrige Hydroxymethylgruppe am C<sub>5</sub> äquatorial steht. (Stichwort: Mutarotation)

## II.2 Typische Reaktionen

### 1. Oxidative Nachweise

Aldosen enthalten die oxidierbare Aldehydgruppe. Die Reaktion mit TOLLENS-Reagenz oder FEHLING fällt also positiv aus (Silberspiegel bzw. Kupfer-Niederschlag)



Zucker, die mit FEHLING oder TOLLENS reagieren, bezeichnet man als reduzierende Zucker.

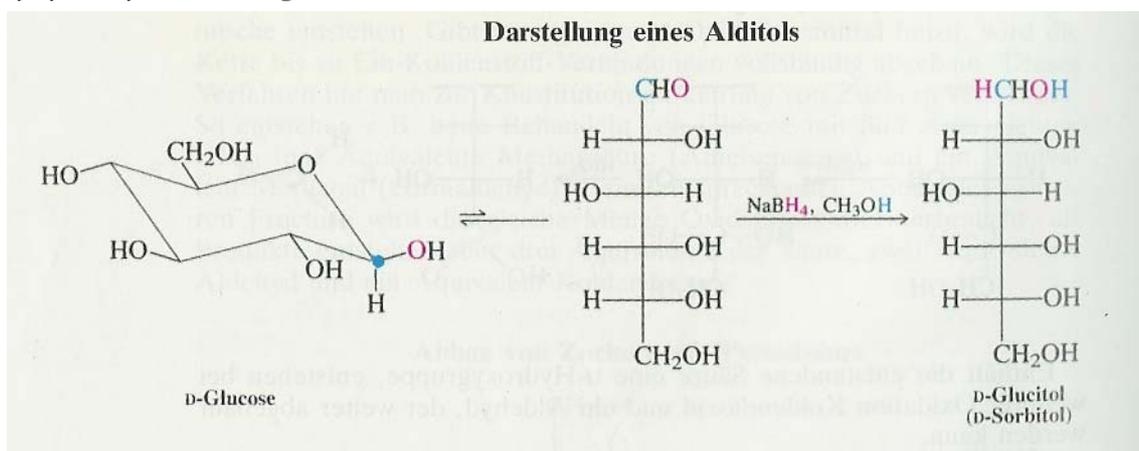
### 2. Oxidative Spaltung von Zuckern

Periodsäure (HIO<sub>4</sub>) baut vicinale Dirole oxidativ zu Carbonylverbindungen ab. Da in den meisten Zuckern mehrere Paare von vicinalen Diolen enthalten sind, können komplexe Produktgemische entstehen. Gibt man genügend Oxidationsmittel hinzu, wird die Kohlenstoffkette bis zur Ein-Kohlenstoff-Verbindung vollständig abgebaut.

⇒ Dieses Verfahren wurde früher zur Konstitutionsaufklärung von Zuckern verwendet.

### 3. Reduktion von Monosacchariden zu Alditolen

Aldosen und Ketosen lassen sich durch dieselben Reduktionsmittel reduzieren, die auch Aldehyde und Ketone in Alkohole überführen. Die dabei entstehenden Polyhydroxyverbindungen bezeichnet man als Alditole.



Viele Alditole kommen in der Natur vor.

Zusatzinformation: D-Glucitol (= Sorbitol, Sorbit) hat 60% der Süßkraft von normalem Haushaltszucker (Saccharose). Es wird zum Süßen von Bonbons und Kaugummi verwendet. Der Brennwert ist zwar genau so hoch wie von Saccharose, aber es ist keine Kariesbildung möglich, da die Bakterien im Mundbereich nicht dazu in der Lage sind, Glucitol zu metabolisieren.

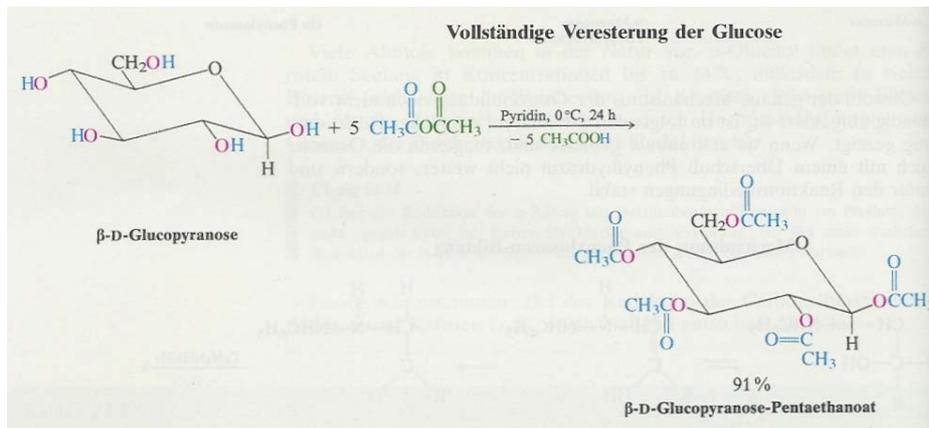
4. Kondensationsreaktionen von Carbonylgruppen mit Aminderivaten

⇒ Bildung von Phenylhydrazonen und Phenyllosazonen (vgl. Übung)

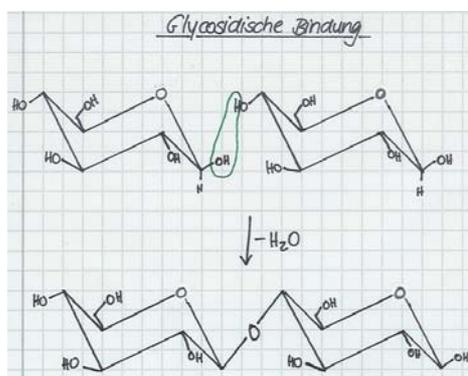
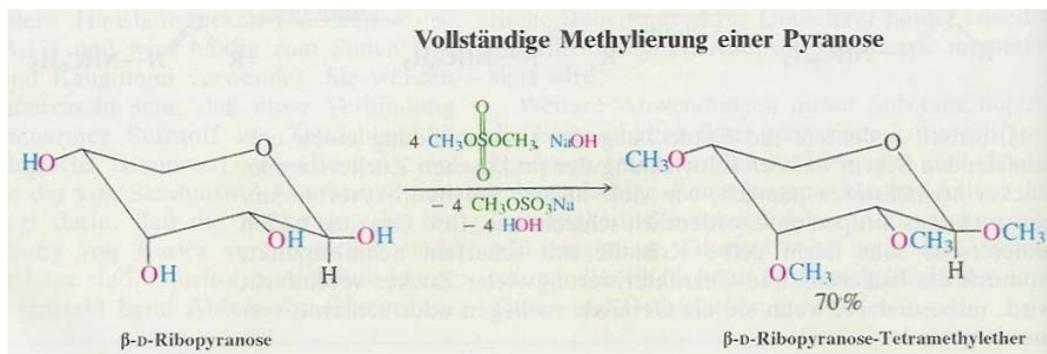
⇒ Diese Reaktion fand in der Analytik breite Anwendung (Osazone haben im Gegensatz zu den jeweiligen Kohlenhydraten scharfe Schmelzpunkte)

5. Bildung von Estern und Ethern: Glycoside

Die Ester der Monosaccharide erhält man nach Standard-Methoden. Ein Überschuss Reagenz verestert alle Hydroxygruppen einschließlich der Halbacetalfunktion.

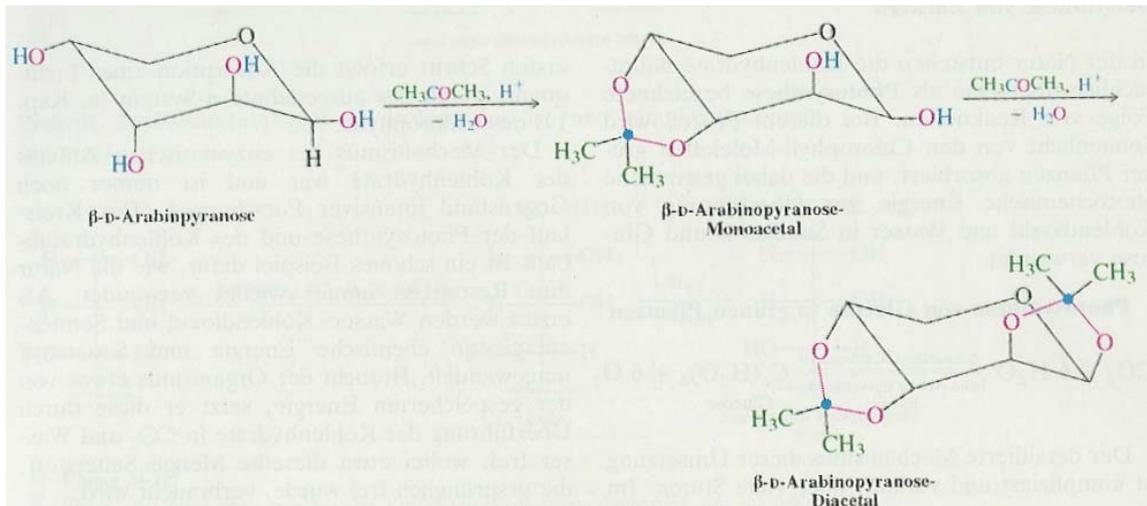


Unter den Bedingungen der Williamson-Ethersynthese wird entsprechend eine vollständige Methylierung erreicht.



Die Halbacetalinheit (in der cyclischen Form) lässt sich selektiv in das Acetal überführen. Die erhaltenen Zuckeracetale bezeichnet man als Glycoside. Auf diese Art und Weise werden die einzelnen Zucker-Einheiten „glycosidisch“ verbunden:

Die Nachbarstellung von Hydroxygruppen ermöglicht die Bildung cyclischer Ether und Esterderivate.



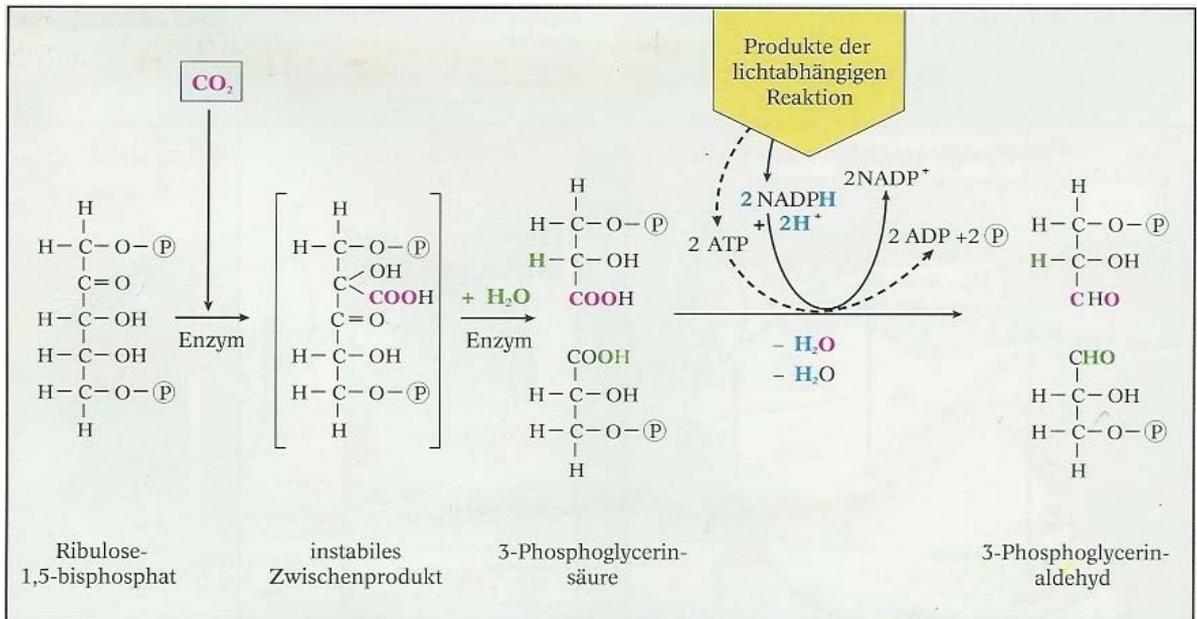
Will man beispielsweise an einer bestimmten Hydroxygruppe eines Zuckers eine selektive Umsetzung (z.B. Oxidation zum Carbonyl, Überführung in eine gute Abgangsgruppe, Eliminierung), so überführt man vorher die übrigen Hydroxygruppen in cyclische Acetale oder Ester, um sie vor dem Angriff des Reagenzes zu schützen.

## IV Biosynthese von Kohlenhydraten

In der Natur wird vor allem Glucose im CALVIN-Cyclus hergestellt. Die Benennung erfolgte nach dem Entdecker Melvin CALVIN (1911-1997). Er baute das Kohlenstoff-Isotop  $^{14}\text{C}$  in Kohlenstoffdioxid ein und leitete dieses durch eine belichtete Grünalgenkultur. Der markierte Kohlenstoff wurde von den Algen aufgenommen und in der Fotosynthese weiterverarbeitet. CALVIN unterbrach die Reaktion zu verschiedenen Zeitpunkten, indem er die Algen in siedendem Alkohol abtötete. Anschließend stellte er Zellextrakte der Algen her und trennte sie chromatographisch auf. Auf das Chromatogramm wurde eine für radioaktive Strahlung besonders empfindliche Fotoplatte gelegt. Hier erzeugten die Substanzen, die den markierten Kohlenstoff enthielten, schwarze Flecken. Diese Stoffe wurden dann chemisch identifiziert. Auf diese Weise konnte er den Weg des Kohlenstoffatoms aus dem Kohlenstoffdioxid im Reaktionsweg der Pflanze verfolgen.

Bevor überhaupt Kohlenstoffdioxid in der Fotosynthese benötigt wird, muss der lichtabhängige Teil der Fotosynthese abgelaufen sein, in dem durch Lichtanregung zahlreiche Elektronenübertragungsreaktionen ablaufen. Die Produkte dieser lichtabhängigen Reaktion – NADPH + H<sup>+</sup> und ATP (NAD<sup>+</sup>: Nicotinamid-adenin-dinucleotid, ATP: Adenosintriphosphat) – werden im CALVIN-Cyclus benötigt.

Der CALVIN-Cyclus ist dann der lichtunabhängige Teil der Fotosynthese. Er lässt sich in drei Abschnitte einteilen.



**78.1 Kohlenstoffdioxid-Fixierung.** Im 1. Schritt des CALVIN-Zyklus wird Kohlenstoffdioxid an einen Akzeptor gebunden. Im 2. Schritt erfolgt die Reduktion von 3-Phosphoglycerinsäure.

### 1. Abschnitt

Zunächst wird Kohlenstoffdioxid an den Akzeptor gebunden, einen Zucker mit fünf Kohlenstoffatomen: Ribulose-1,5-bisphosphat. Durch die Anlagerung von Kohlenstoffdioxid sollte eigentlich ein Molekül mit sechs Kohlenstoffatomen entstehen. Calvin fand aber als erstes Produkt eine Substanz mit drei Kohlenstoffatomen, die 3-Phosphoglycerinsäure. Das durch die Kohlenstoffdioxid-Anlagerung entstehende C<sub>6</sub>-Molekül ist instabil und zerfällt sofort nach seiner Entstehung in zwei Moleküle 3-Phosphoglycerinsäure.

### 2. Abschnitt

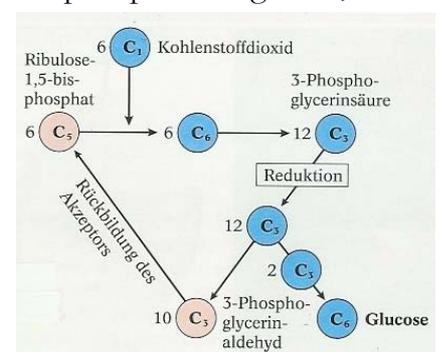
Nun werden die Produkte der lichtabhängigen Reaktion verarbeitet. NADPH + H<sup>+</sup> und ATP reduzieren 3-Phosphoglycerinsäure zu 3-Phosphoglycerinaldehyd. Dies ist der entscheidende Schritt der ganzen Fotosynthese, denn mit Glycerinaldehyd entsteht eine Triose, ein Kohlenhydrat mit drei Kohlenstoffatomen.

Anschließend können sich zwei Moleküle Triose zu einem Molekül Hexose vereinigen. Zuerst bildet sich Fructose-1,6-bisphosphat, das sich dann unter Phosphatabspaltung in Glucose umlagert. Jedoch gehen nur zwei von zwölf Triose-Molekülen diesen Weg.

### 3. Abschnitt

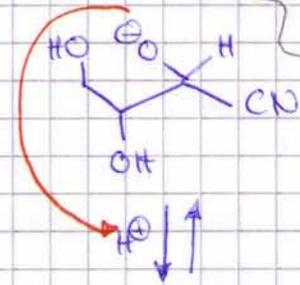
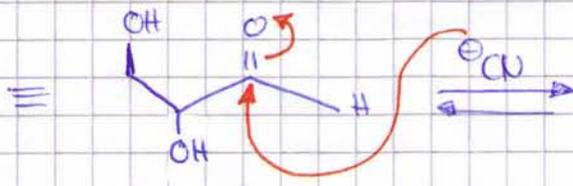
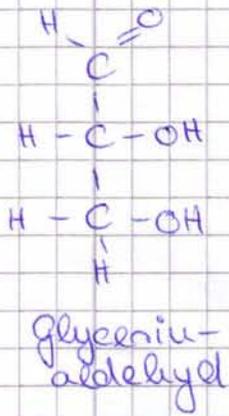
Zum Schluss wird noch der Akzeptor für das Kohlenstoffdioxid zurückgebildet. In einer komplizierten Folge von Reaktionen werden aus den anderen Triose-Molekülen sechs Moleküle des Akzeptors Ribulose-1,5-bisphosphat aufgebaut, wobei sechs ATP verbraucht werden.

Die rechts stehende Graphik liefert einen schematischen Überblick über den CALVIN-Cyclus.



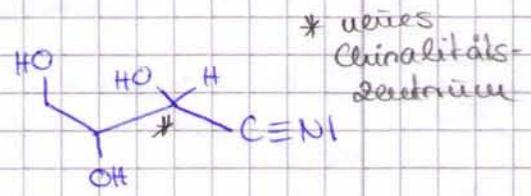
# Kiliani-Fischer-Synthese

Ausgegangen wird von einem Zucker, der an eine H-C-OH-Gruppe verknüpft wird



Aulagerung von Cyanwasserstoff.

Es entstehen zwei Diastereomere

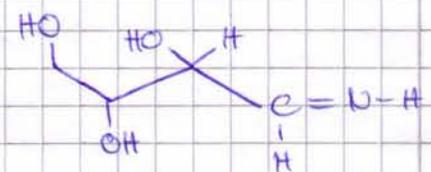
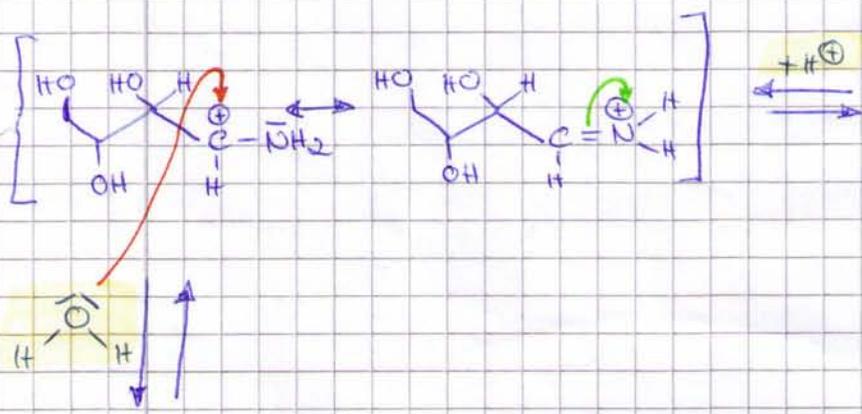


Cyanhydrin

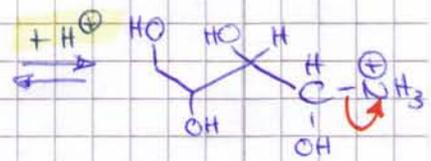
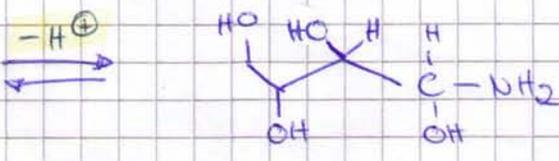
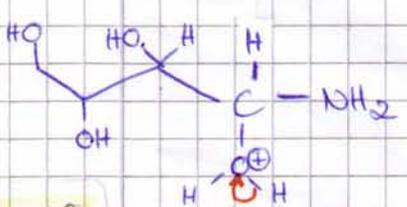
findet in sauren, wässriger Lösung statt

partielle Reduktion der Nitridgruppe

H<sub>2</sub>, Pd/BaSO<sub>4</sub>  
 modifizierter Katalysator  
 anderer Katal.,  
 => Red. bis zum Amm



Amm



Erythrose

