

0.1 Kohlen(stoff)hydrate

[Schlussfolgerungen der Versuche:

- Trauben- und Rohrzucker enthalten H_2O .
- Bei Versetzung mit Schwefelsäure entsteht elementarer Kohlenstoff.
- Trauben- und Rohrzucker sind polar.
- Traubenzucker ist oxidierbar (mittels Fehling- und Silber Spiegelprobe) → Traubenzucker enthält eine Aldehydgruppe.
Rohrzucker ist nicht oxidierbar (mittels Fehling- und Silber Spiegelprobe).]



→ Summenformel: $C_m (H_2O)_n$

Beispiele: Glycose, Saccharose, Watte, Mehl

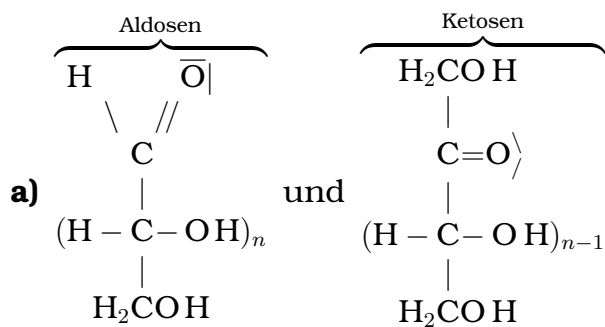
Die verschiedenen Kohlenhydrate werden nach der Anzahl ihrer Bausteine z unterteilt.

- a)** Monosaccharide: Einfachzucker; $z = 1$
- b)** Disaccharide: Zweifachzucker; $z = 2$
- c)** Oligosaccharide: Mehrfachzucker; z von 3–10
- d)** Polysaccharide: Vielfachzucker; z von 10–100.000

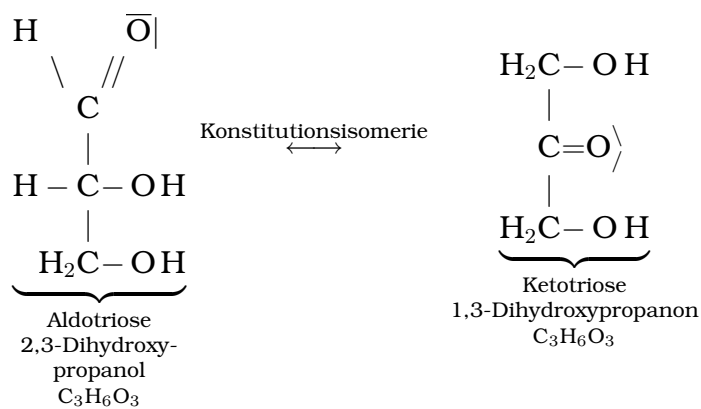
0.1.1 Monosaccharide

[Beispiel: Vollständige Verbrennung von Glycose: $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \longrightarrow 6 H_2O + 6 CO_2$]

Man unterteilt in:



b) Nach der Anzahl der C-Atome

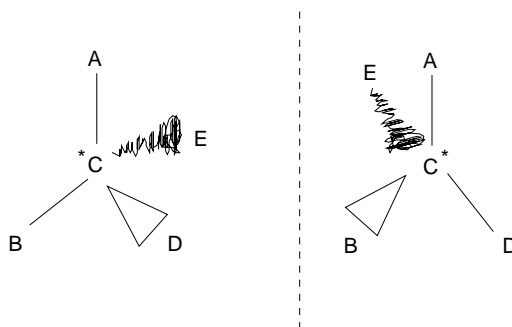


[Wenn das C mit der Nummer 1 (nach der „das C-Atom, was am höchsten oxidiert ist, ist Nummer 1“-Regel), nicht am Kettenende steht, gilt die Regel nicht und die normale Streubert-Regel setzt wieder ein.]

Stereoisomerie

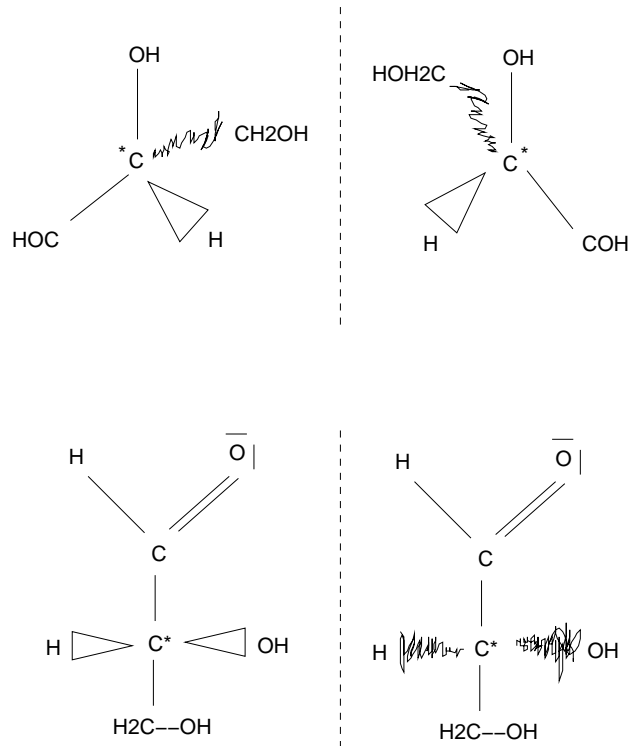
Unterschiedliche räumliche Anordnung der Atomgruppen der Moleküle bei gleicher Reihenfolge und Verknüpfungsart.

Enantiomere:



Die beiden Stereoisomere verhalten sich wie Bild und Spiegelbild.

Glycerinaldehyd:

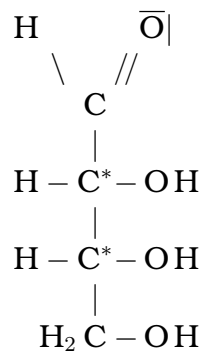


Enantiomere treten auf, wenn das Molekül ein C-Atom mit vier verschiedenen Substituenten enthält.

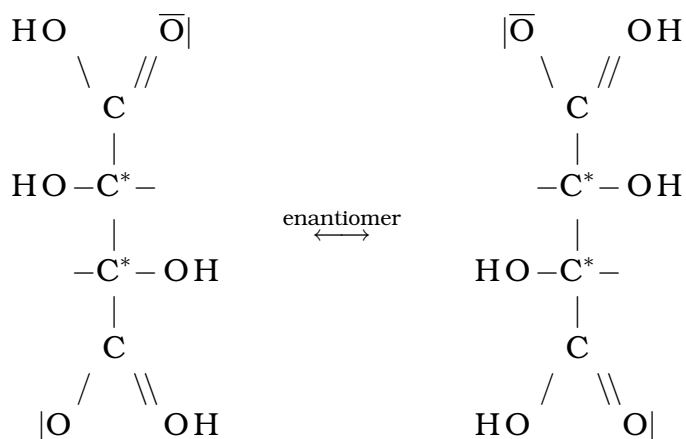
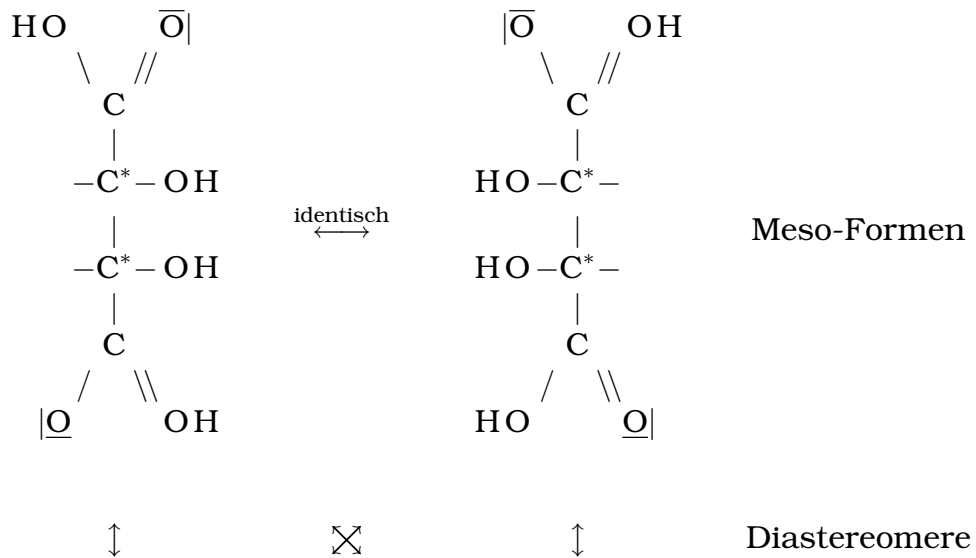
→ Asymmetrisches C-Atom

24.04.2006

- Aldotetraose



• Weinsäure (2,3-Dihydroxy-butandisäure)



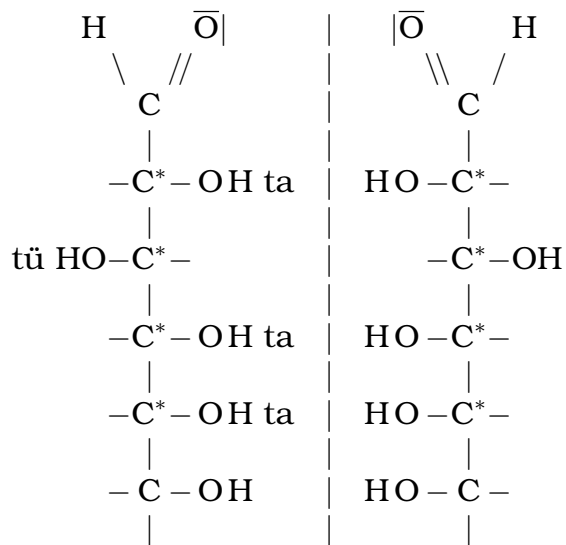
Festlegung: Stereoisomere Moleküle

- Bei n Chiralitätszentren (asymmetrische C-Atome) existieren 2^n Stereoisomere [Enantiomere und Diastereomere]. [Einige der „Isomere“ sind eigentlich identisch. Wenn sie in der Schulaufgabe aber nach der Zahl der Stereoisomere fragt, stimmt 2^n als Antwort trotzdem.]
- Spiegelbildisomerie liegt vor, wenn innerhalb des Moleküls keine Symmetrieebenen vorliegen.

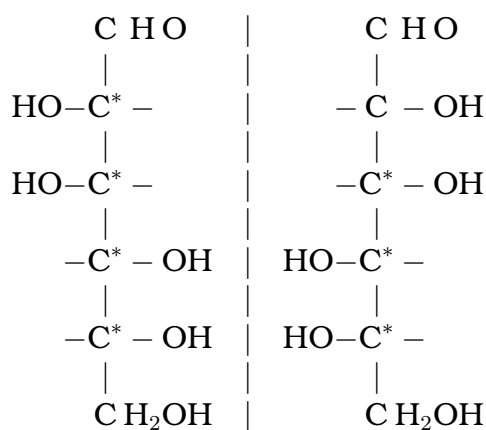
- Diastereomere sind Stereoisomere, die keine Enantiomere sind. Sie haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften.
- Meso-Formen besitzen eine Symmetrieebene innerhalb des Moleküls und sind optisch inaktiv.

03.05.2006

- Glucose



- Mannose [links: D-Mannose, rechts: L-Mannose]



[Spiegelbildisomere (Enantiomere) gibt's (wenn überhaupt) immer nur eins, Diastereoisomere kann's mehr geben.]

0.1.2 Fischerprojektion

[Verwendet man gestrichelte Linien, gilt: Gestrichelte Linien bedeuten „nach hinten“, Keile „nach vorne“. Die punktförmigen Keilenden setzt man an den Zentralatomen an.]

[Bei der Fischerprojektion gilt: Senkrechte Striche bedeuten „nach hinten“, waagrechte „nach vorn“. Bei der Fischerprojektion steht das höchstoxidierte C-Atom oben.]

[Zeigt die Hydroxylgruppe am letzten asymmetrischen C-Atom (in der Fischerprojektion unten) nach rechts, erhält das betreffende Molekül das Prefix „D-“. Zeigt die Hydroxylgruppe nach links, setzt man „L-“ vor den Molekülnamen.]

[Der Drehwinkel ist unabhängig von der „D-“ bzw. „L-Heit“.]

In der Natur kommen nur Zuckermoleküle mit D-Konfiguration vor.

[Fischerprojektion] zur Festlegung der Konfiguration der Substituenten am C*-Atom.

1. C-Kette senkrecht stellen, höchstoxidiertes C-Atom nach oben.
2. C* wird in die Papierebene gelegt.
3. C–C-Bindungen weisen hinter die Papierebene.
4. Bindungen, die nach rechts und links dargestellt werden, weisen aus der Papierebene heraus.

04.05.2006

[Enthält ein Molekül eine Symmetrieebene, ist nicht chiral, auch, wenn es asymmetrische C-Atome an. Diese Symmetrieebene darf auch durch ein C gehen, beispielsweise bei $\text{CH}_3\text{–CHOH–CH}_3$.]

[Die Fischerprojektion gibt's nur bei Zuckern.]

[Ist die Position einer OH-Gruppe nicht im Molekülnamen angegeben, so befindet sie sich an C-Atom 1.]

[Übungsaufgabe:] Durch Oxidation von Glycerin kann man Kohlenhydrate erhalten, die alle die Summenformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ besitzen.
[Lösung: D- und L-Glycerinaldehyd sowie 1,3-Dihydroxypropanon (Aceton)]

10.05.2006

Glucose (Traubenzucker, Dextrose)

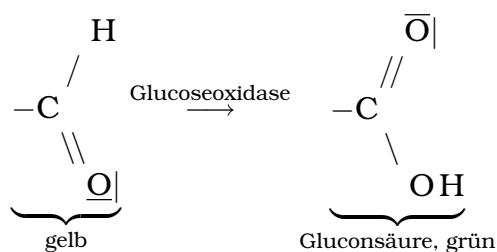
Summenformel: $C_6H_{12}O_6$

- Bedeutung

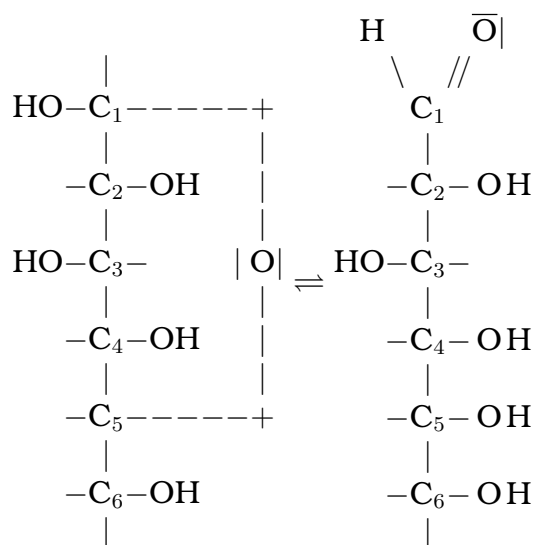
- Fotosyntheseprodukt:
 $6 CO_2 + 6 H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6 O_2$
- Süße Früchte, Honig
- Blutzuckerkonzentration: $120 \frac{g}{l}$
- Energieträger im Körper

- Nachweisreaktionen

1. Tollens-/Fehlingprobe → positiv
unspezifisch
2. GOD-Test



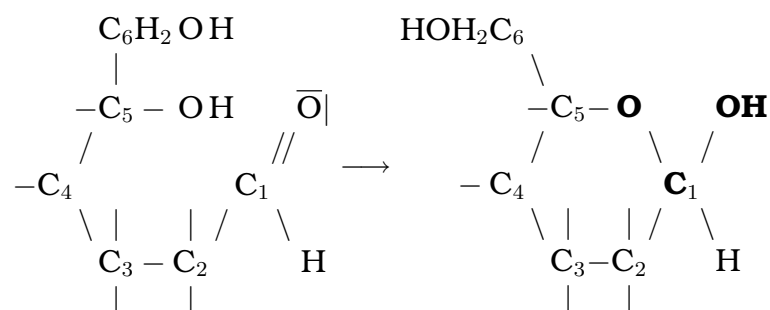
3. SCHIFF'sche Probe [mit farbloser fuchsinschweflige Säure] →
negativ [wegen der Ringbildung der Glucose im Sauren]
Erwärmen → positiv



Zwischen der Aldehydgruppe am C₁-Atom und der Hydroxylgruppe am C₅-Atom kommt es zu einer innermolekularen Halbacetalbildung.

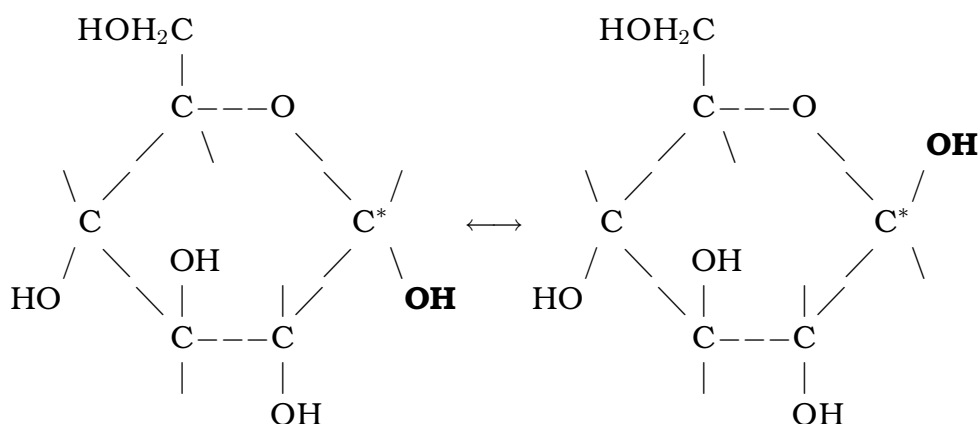
11.05.2006

0.1.3 Haworth-Projektion



[Fett: Halbacetal; die fehlenden Bindungspartner an den Strichen ohne eingezeichneten Bindungspartner sind bei dieser Zeichnung nicht notwendigerweise H-Atome, sondern können auch OH-Gruppen sein.]

[Das O vom C₁ greift das H vom C₅ an. Dann ist das C₁ positiv und das O vom C₅ negativ geladen. Schließlich kommt es dann zum Angriff des Os zum C.]



[Die fettgedruckten OHs sind] glykosidische OH-Gruppe[n.]

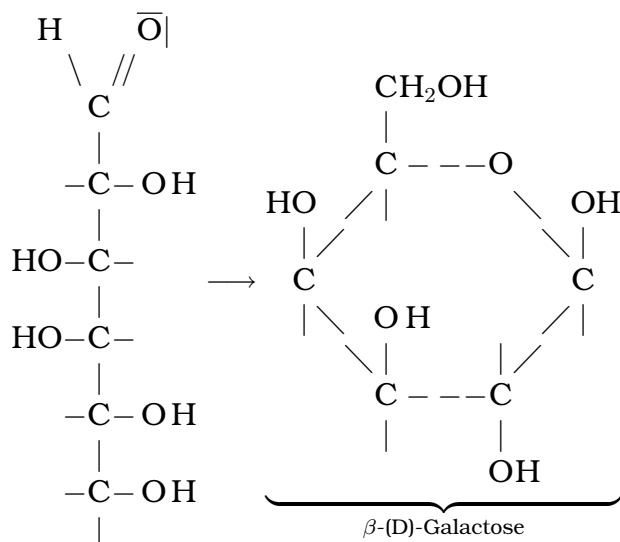
15.05.2006

[Das asymmetrische C-Atom, was über „ α -“ oder „ β -Heit“ bestimmt, nennt man anomeres C-Atom. Moleküle, die sich nur in der Position der glykosidischen OH-Gruppen am anomeren C-Atom unterscheiden, sind Diastereoisomere – oder, spezieller – Anomere.]

Mutarotation: In wässriger Lösung stellt sich zwischen den anomeren Formen ($\alpha_{\alpha\text{-D-(+)Glucose}} = 112^\circ$, $\alpha_{\beta\text{-D-(+)Glucose}} = 19^\circ$) ein Gleichgewicht ein ($\alpha = 52^\circ$). Die Umwandlung eines Anomeres in das andere erfolgt über die offenkettige Form. Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung [durch] pH- oder T-Änderung.

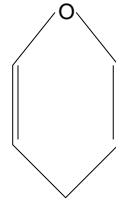
19.05.2006

- Galactose:

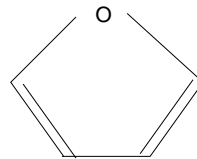


Ringformen:

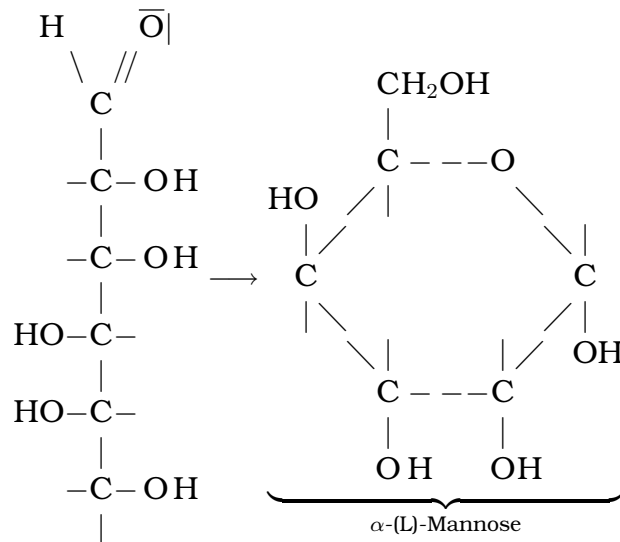
- Pyranose (6-Ring):



- Furanose (5-Ring):



• L-Mannose:



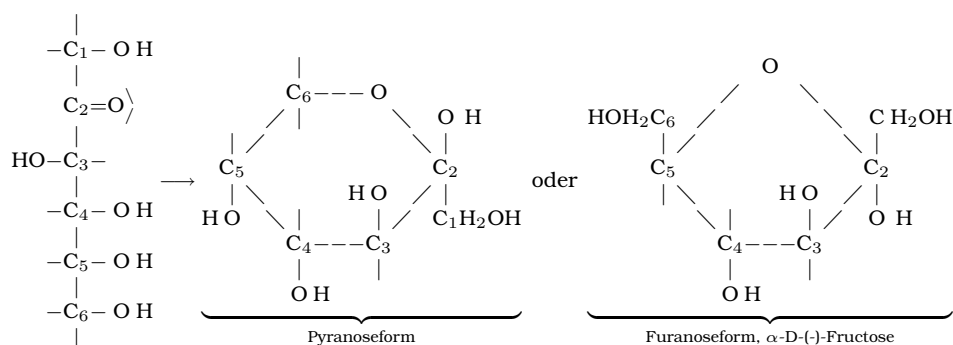
Fructose (Fructzucker)

Summenformel: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow$ Konstitutionsisomer der Glucose

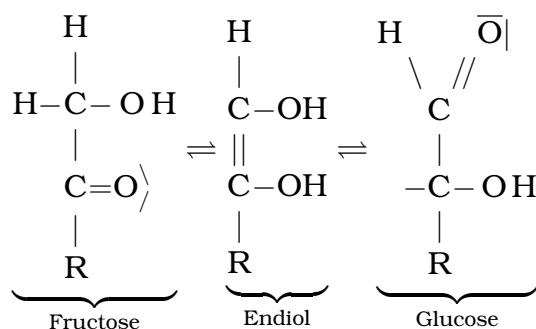
a) Vorkommen: Früchte, Pollen, Honig

b) Struktur: Kethexaose

Halbacetalbildung:



[Ringschluss entweder zwischen dem 2. und 6. C-Atom (\rightarrow Pyranoseform) oder dem 2. und 5. C-Atom (\rightarrow Furanoseform)]



\rightarrow Fehlingprobe positiv

\rightarrow Keto-Enol-Tautomerie [läuft im Alkalischen ab (damit die Fructose nicht in Ringform vorliegt)]

[Spezifischer] Nachweis [der Fructose]: Seliwanow-Reaktion: Fructose, verdünnte Salzsäure, Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) $\xrightarrow{\text{erhitzen}}$

Beobachtung: Rotfärbung

Erklärung: Es bildet sich ein roter Farbstoff.

[Die] Reaktion dient zur Unterscheidung von Glucose und Fructose.

0.1.4 Disaccharide

Maltose (Malzzucker)

Versuch: Untersuchung einer mit Maltose versetzten Maltose-Lösung

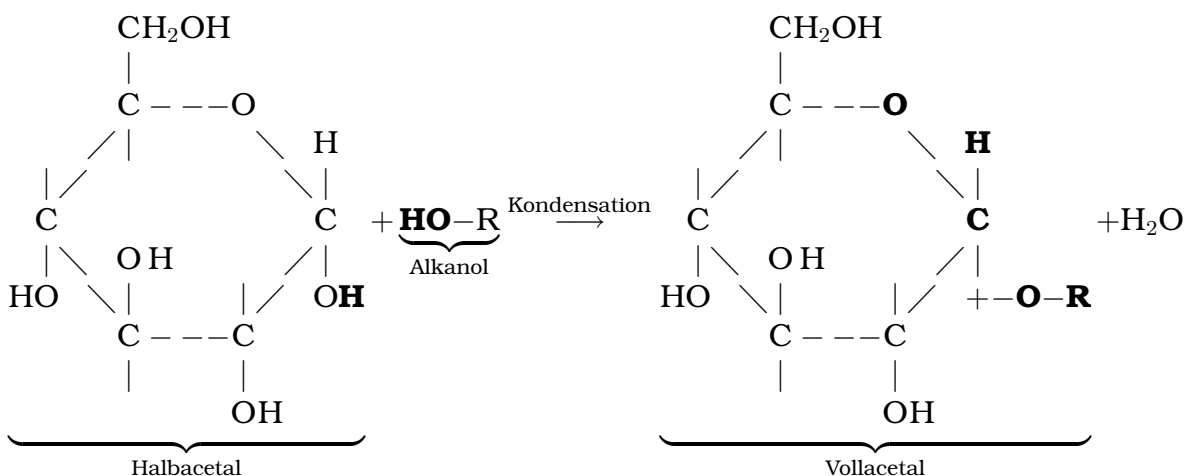
Beobachtung: GOD-Test positiv, Seliwanow-Probe negativ

Erklärung: Maltose muss aus zwei Molekülen α -Glucose aufgebaut werden.

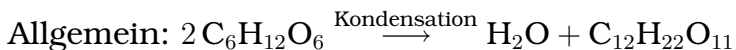
Die glykosidische Bindung

Als glykosidische Bindung wird die Bildung eines Vollacetals aus einer glykosidischen und einer alkoholischen Hydroxylgruppe unter Abspaltung von Wasser bezeichnet:

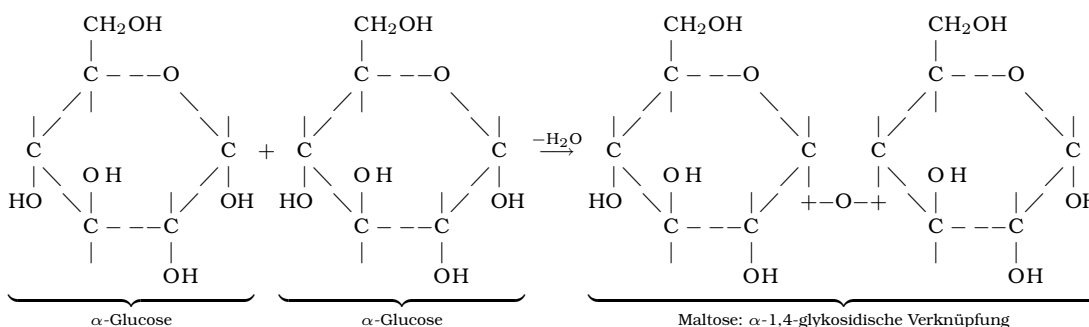
Beispiel:



Erfolgt diese Art der Bindung zwischen zwei Monosaccharid-Molekülen, entsteht ein Disaccharid:



Glykosidische Bindung im Maltose-Molekül

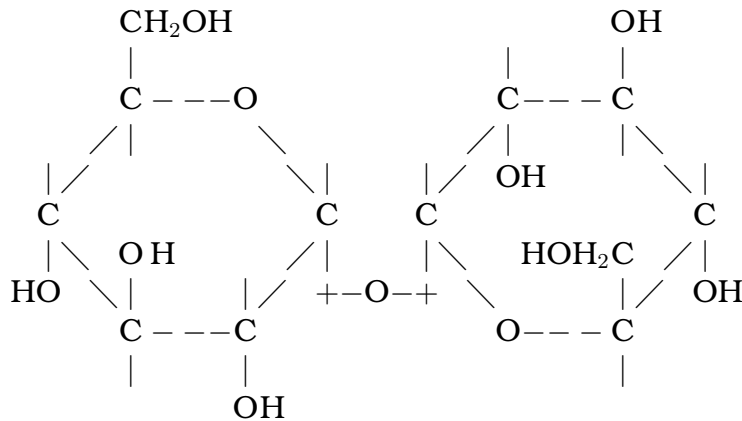


Bei der Maltose handelt es sich um ein reduzierenden Zucker.

[Im Alkalischen können die Ringe (genauer: mindestens ein Ring) aufgehen und damit die Aldehydgruppe freigeben → Fehlingprobe positiv]

Trehalose

[α -1,1-glykosidische Verknüpfung zweier α -Glucose-Moleküle]



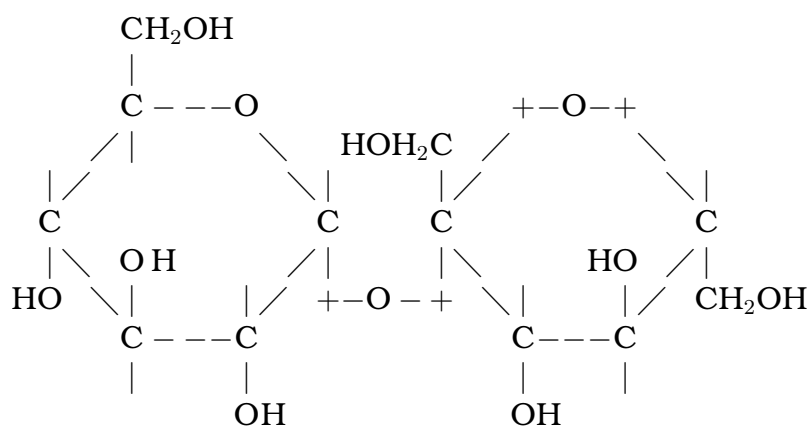
Saccharose (Rohrzucker)

a) Vorkommen: Zuckerrübe/Zuckerrohr

b) Aufbau:

[Fehlingprobe positiv, Fehlingprobe, GOD-Test und Saliwanow-Test der Zerlegung in Monosaccharidbausteine durch Salzsäure ebenfalls positiv.]

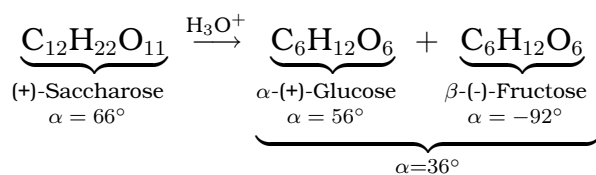
Erklärung: Saccharose enthält ein Molekül Glucose und ein Molekül Fructose. α -Glucose, β -Fructose, 1,2-glykosidisch



Die Saccharose ist ein nicht reduzierender Zucker.

29.05.2006

c) Inversion der Saccharose



22.05.2006

Einteilung der Disaccharide

Reduzierend	Nicht reduzierend
Maltose	Trehalose
Lactose (β -Galactose, α -Glucose, 1,4)	Saccharose
Cellobiose (β -Glucose, 1,4)	

Spaltung der glykosidischen Bindung

Die glykosidische Bindung kann durch Enzyme oder Einwirkung von Säuren gespalten werden.

31.05.2006

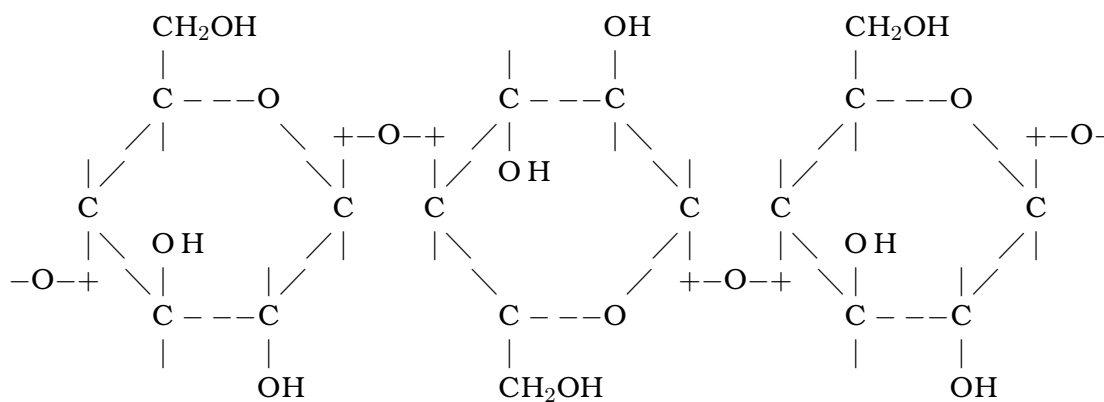
0.1.5 Polysaccharide

Cellulose

a) Eigenschaften:

- Nachweis: Blaufärbung mit Zinkchloridiodlösung
- Unlöslich in Wasser

b) Struktur:



Bausteine:

- Monosaccharid: β -Glucose
- Disaccharid: Cellobiose (β -1,4-Verknüpfung)

Lineare Ketten (6000-18000 Glucose-Moleküle)

c) Vorkommen:

- Zellwand von Pflanzenzellen
- Holz
- Baumwolle, Sisal, Jute, Hanf

[Wir haben kein Enzym, um Cellulose zerlegen zu können.]

d) Bedeutung der Cellulose:

- **Nährstoffquelle:** Hauptnahrungsquelle der Wiederkäuer; Abbau erfolgt im Pansen durch Cellulase produzierende Darmbakterien
→ Sicherung der Fleischversorgung
- **Faserrohstoff:** Rohstoff für Textil- und Faserindustrie
 - Naturfasern aus Baumwolle, Hanf, Sisal, Jute
 - Rohstoff für halbsynthetische Fasern, z.B. Viskose
 → Die Cellulosefasern werden dabei verändert, es entstehen Stoffe mit speziellen Eigenschaften (Festigkeit, Wasserbeständigkeit).
- **Papierindustrie:** Cellulose = Zellstoff
 - Jährlicher Papierverbrauch pro Kopf in Deutschland 2001: 225 kg
 - Papierherstellung: Frischfaser oder Recyclingpapier
Geringerer Energie- und Wasserverbrauch bei Herstellung von Recyclingpapier

01.06.2006

Stärke

a) Vorkommen: Mehl, Kartoffel

b) Nachweis: Iod-Kaliumiodidlösung → [Färbung:] blauviolett

Einlagerungsverbindung

XXX Grafik

c) Struktur: Zwei Bestandteile:

1. Amylose (20 %)

XXX Grafik

250–300 [α -Glucose-Bausteine; unverzweigt; spiralförmig]

2. Amylopektin (80 %)

XXX Grafik; zusätzliche 1,6-Verzweigung

22.000 Bausteine; verzweigt

Glykogen ist der entsprechende tierische Reservestoff.