

Struktur der Kohlenhydrate



Lerntag 25

1 Bausteine der Kohlenhydrate

1.1 Monosaccharide

1.1.1 Allgemeines

Monosaccharide (Einfachzucker) sind die einfachsten Kohlenhydrate. Wie andere Kohlenhydrate bestehen sie aus **Kohlenstoff** und einer Reihe von **Hydroxygruppen** und besitzen die Grundformel $C_n(H_2O)_n$.

1.1.2 Struktur

Als funktionelle Gruppen enthalten Monosaccharide einen Carbonylkohlenstoff, der entweder als **Aldehyd-** oder als **Ketogruppe** vorliegt. Monosaccharide sind also Aldehyde oder Ketone und lassen sich in **Aldosen** und **Ketosen** einteilen. Außerdem tragen sie mehrere **Hydroxygruppen**.

Bezeichnet werden die Monosaccharide mit Trivialnamen, die bei Aldosen die Endung **-ose** und bei Ketosen die Endung **-ulose** tragen (Ausnahme ist die Ketose Fructose). Eine Einteilung erfolgt nach der Anzahl der Kohlenstoffatome in **Triosen** (3 C-Atome), **Tetrosen** (4 C-Atome), **Pentosen** (5 C-Atome) oder **Hexosen** (6 C-Atome) oder nach der Aldehyd- bzw. Ketogruppe in **Aldosen** und **Ketosen**.

Asymmetrische Zentren

Alle Monosaccharide (mit Ausnahme von Dihydroxyaceton) haben mindestens ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom, das man als **Chiralitätszentrum** (Stereozentrum, stereogenes Zentrum) bezeichnet. Durch die tetraedrische Anordnung der bindenden Orbitale dieses chiralen C-Atoms im Raum und damit auch der Substituenten können Monosaccharide mit genau einem Chiralitätszentrum (Glycerinaldehyd) 2 Konfigurationen annehmen. Es existieren 2 **Stereoisomere** (S.11), die nicht zur Deckung gebracht werden können und sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Es handelt sich also um 2 **Enantiomere** (S.11).

Fischer-Projektion. In der Papierebene verwendet man zur Darstellung der dreidimensionalen Struktur von linearen Monosacchariden häufig die **Fischer-Projektion**, bei der vertikal gezeichnete Bindungen hinter die Papierebene, also vom Leser weg, weisen, horizontale dagegen aus der Ebene auf den Leser zu.

D/L-System. Ein System, das die Anordnung (Konfiguration) der 4 Substituenten am chiralen C-Atom beschreibt, ist das **D/L-System**. Steht die OH-Gruppe in der Fischer-Projektion links vom chiralen C-Atom, dann handelt es sich um das L-Isomer, steht sie rechts, dann ist es das D-Isomer.

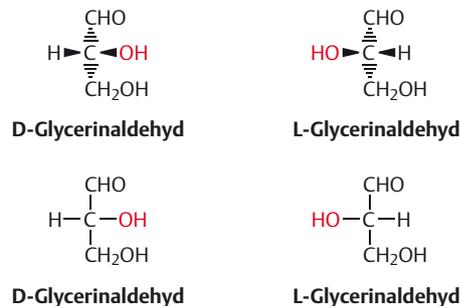


Abb. 1.1 Enantiomere von Glycerinaldehyd. Oben: Perspektivische Darstellung. Unten: Fischer-Projektion.

Für die **Klassifizierung der Monosaccharide** nach dem D/L-System ist die Konfiguration an dem asymmetrisch substituierten C-Atom entscheidend, das am weitesten vom Carbonylkohlenstoffatom entfernt ist. Entspricht diese Konfiguration der von D-Glycerinaldehyd, dann handelt es sich um ein D-Isomer, entspricht sie der von L-Glycerinaldehyd, dann handelt es sich um ein L-Isomer. Vom D-Glycerinaldehyd ausgehend erhält man durch Verlängerung der Kohlenstoffkette also eine Reihe von **D-Aldosen**, vom L-Glycerinaldehyd ausgehend eine Reihe von **L-Aldosen**.

Ein Molekül mit n Chiralitätszentren kann 2^n Stereoisomere bilden. Von den Stereoisomeren verhalten sich je 2 Formen wie Bild und Spiegelbild, sind also Enantiomere, die anderen Stereoisomere dieser Gruppe, die keine Spiegelbilder sind, sind **Diastereomere** (S.12). Die diastereomeren Monosaccharide, die sich nur in der Konfiguration an genau einem chiralen C-Atom unterscheiden, bezeichnet man auch als **Epimere** (S.12). So sind z.B. Glucose und Galactose Epimere, die sich am C4 unterscheiden, Glucose und Mannose sind ebenfalls Epimere, unterscheiden sich aber am C2.

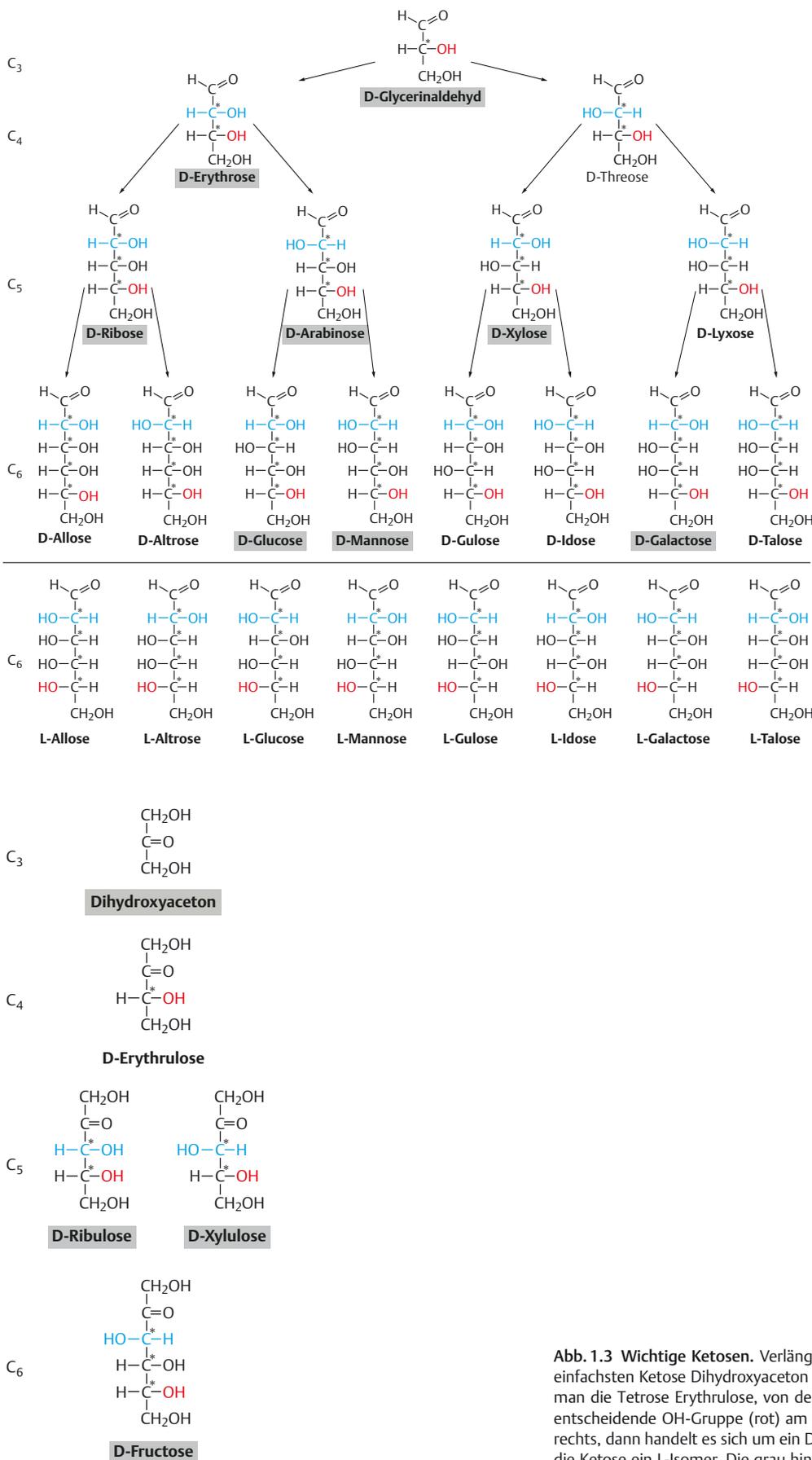


Abb. 1.2 Reihe der D-Aldosen. Verlängert man die Kohlenstoffkette ausgehend vom D-Glycerinaldehyd um eine C(H₂O)-Einheit (blau), erhält man 2 Tetrosen. An dem untersten chiralen C-Atom weist die OH-Gruppe (rot) der D-Aldosen nach rechts, bei den L-Aldosen nach links. Unten ist eine Reihe von L-Aldosen mit 6 C-Atomen dargestellt. Die grau hinterlegten Monosaccharide sind in der Natur sehr häufig. *, Chiralitätszentrum [Quelle: Boeck, Kurzlehrbuch Chemie, Thieme, 2018]

Abb. 1.3 Wichtige Ketosen. Verlängert man die Kohlenstoffkette der einfachsten Ketose Dihydroxyacetone um eine C(H₂O)-Einheit (blau), erhält man die Tetrose Erythrulose, von der es 2 Enantiomere gibt. Weist die entscheidende OH-Gruppe (rot) am untersten chiralen C-Atom nach rechts, dann handelt es sich um ein D-Isomer, weist sie nach links, dann ist die Ketose ein L-Isomer. Die grau hinterlegten Monosaccharide sind in der Natur sehr häufig. *, Chiralitätszentrum

Ketosen leiten sich von der Triose **Dihydroxyaceton** ab, das allerdings kein chirales C-Atom besitzt. Die Verlängerung der Kohlenstoffkette führt zu Erythrose mit einem asymmetrisch substituierten C-Atom, dessen Konfiguration bestimmt, ob es sich um ein **D- oder L-Isomer** handelt. Die Kette lässt sich weiter verlängern.

Lerntipp

In der Prüfung werden dir möglicherweise Strukturformeln von Monosacchariden in der **Fischer-Projektion** präsentiert. In der Fischer-Projektion direkt erkennen musste man bisher z. B. **D-Glucose** und **D-Fructose**.

Lass dich von den vielen Formeln nicht „erschlagen“! Merke dir vor allem die Strukturen, deren Namen in den beiden Bildern grau hinterlegt sind. Mache dir unbedingt den Unterschied zwischen D- und L-Form klar.

Hilfreich sind auch Eselsbrücken, mit denen du dir die Position der OH-Gruppen an C2 bis C5 leicht merken kannst:

D-Glucose: „ta tü ta ta“ steht für rechts, links, rechts, rechts

D-Mannose: „Der erste Mann ist epimer.“ Das bedeutet, dass das erste chirale Zentrum am C2 spiegelbildlich zu dem von D-Glucose ist.

D-Galactose: Ihre Symmetrie ähnelt der eines „galaktischen Raumschiffs“.

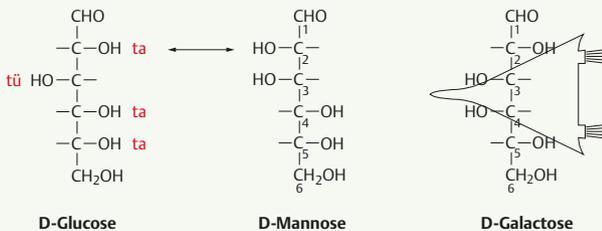


Abb. 1.4 Glucose, Galactose und Mannose im Vergleich. [Quelle: Königshoff, Brandenburger, Kurzlehrbuch Biochemie, Thieme, 2018]

Ringschluss

Aldotetrosen und alle Monosaccharide (Aldosen und Ketosen) mit mehr als 5 C-Atomen bilden in wässriger Lösung eine Ringstruktur. Der Ringschluss erfolgt durch einen nucleophilen Angriff einer **Hydroxygruppe** auf den **Carbonylkohlenstoff**. Im Fall einer Aldose, bei der eine Hydroxygruppe mit der Aldehydgruppe reagiert, entsteht ein intramolekulares **Halbacetal**, im Fall einer Ketose, bei der eine Hydroxygruppe mit der Ketogruppe reagiert, ist es ein intramolekulares **Halbketal**.

Beim Ringschluss können sich fünf- oder auch sechsgliedrige Ringe bilden. Einen fünfgliedrigen Ring bezeichnet man wegen seiner Ähnlichkeit zum Furan als **Furanose**, einen sechsgliedrigen wegen seiner Ähnlichkeit zum Pyran als **Pyranose**.

Auch die offenkettige Form der Aldosen und Ketosen existiert in geringer Menge in wässriger Lösung. Bei ihr liegt die reaktive Aldehyd- bzw. Ketogruppe frei und kann mit anderen Molekülen reagieren. Sobald die reaktive Gruppe eine Bindung eingegangen ist (z.B. in einem Polysaccharid oder in der DNA), kann sich der Ring nicht mehr öffnen.

Aus demselben Monosaccharid können sowohl Furanosen als auch Pyranosen gebildet werden.

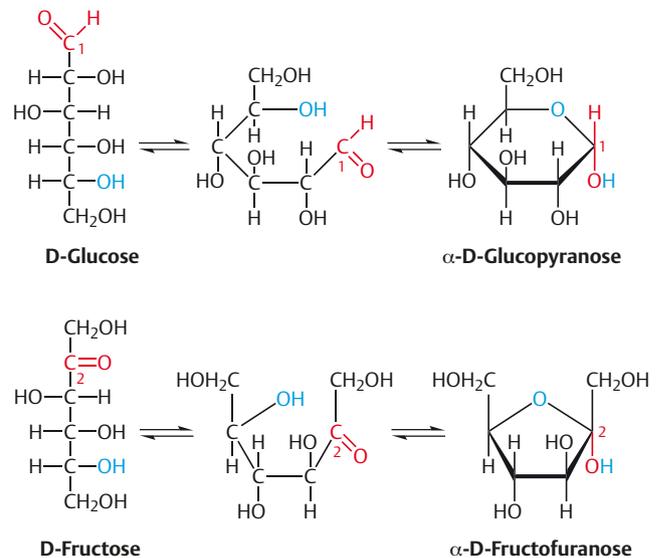


Abb. 1.5 Bildung einer D-Glucopyranose und einer D-Fructofuranose. Oben: Bei der intramolekularen Halbacetalbildung greift die Hydroxygruppe am C5 der D-Glucose den Carbonylkohlenstoff der Aldehydgruppe nucleophil an. Unten: Bei der intramolekularen Halbketalbildung greift die Hydroxygruppe am C5 der D-Fructose den Carbonylkohlenstoff der Ketogruppe an. [Quelle: Rassow et al., Duale Reihe Biochemie, Thieme, 2012]

Anomeres C-Atom. In den offenkettigen Formen gehören das C1-Atom der Aldose und das C2-Atom der Ketose zur Aldehyd- bzw. Ketogruppe und sind keine chiralen Zentren. Das ändert sich jedoch mit dem Ringschluss. Beim Ringschluss der offenkettigen Form zum Halbacetal oder auch zum Halbketal entsteht ein neues asymmetrisch substituiertes C-Atom, das man auch als **anomeres C-Atom** bezeichnet. Die Zahl der Chiralitätszentren erhöht sich daher mit dem Ringschluss um eins. Es sind 2 neue **diastereomere Formen** möglich, die **α- und β-Form**, die sich nur in der Konfiguration am C-Atom der ehemaligen Carbonylgruppe unterscheiden und in diesem Fall als **Anomere** bezeichnet werden.

Die OH-Gruppe am anomeren C-Atom ist sehr reaktiv. Sie verleiht Zuckern ihre reduzierenden Eigenschaften. Außerdem können Zucker über diese Gruppe glykosidische Bindungen zu anderen Molekülen eingehen (s. u.).

Mutarotation. In wässrigen Lösungen wandeln sich die Anomere α- und β-D-Glucopyranose über die offenkettige Struktur ineinander um, bis sich ein Gleichgewicht zwischen beiden eingestellt hat. Mit der Einstellung des Gleichgewichts geht eine **Änderung der spezifischen Drehung** von linear polarisiertem Licht einher, die man **Mutarotation** nennt. Das Verhältnis ist etwa $\frac{1}{3}$ α-D-Glucose zu $\frac{2}{3}$ β-D-Glucose; zu einem geringen Teil liegt auch die offenkettige Form vor.

Haworth-Projektion. Als **Haworth-Projektion** bezeichnet man die Darstellung der Kohlenhydrate als geschlossene Ringe. Zeigt in der Haworth-Formel die OH-Gruppe am anomeren C-Atom nach unten, dann ist sie in der **α-Form** konfiguriert, zeigt sie nach oben, dann ist die **β-Form** dargestellt. Die in der Fischer-Projektion nach rechts weisenden Substituenten werden in der Haworth-Projektion nach unten dargestellt, die nach links weisenden nach oben.

Lerntipp

Welche Stellung die OH-Gruppe hat, kannst du dir leicht merken:

- Schreibt man ein „ α “, wird der Stift von oben **nach unten** geführt – die OH-Gruppe steht **unten**.
- Schreibt man ein „ β “, wird der Stift von unten **nach oben** geführt – die OH-Gruppe steht **oben**.

Der vollständige Name der Ringform beschreibt die stereochemischen Verhältnisse am ersten C- (α oder β) und am untersten asymmetrisch substituierten C-Atom (D oder L). Den Ringtyp kann man aus der Bezeichnung Pyranose (Sechsring) bzw. Furanose (Fünfring) ableiten. Schließlich muss noch klar sein, wie die OH-Gruppen an den anderen asymmetrisch substituierten C-Atomen stehen. Dazu benutzt man die Abkürzungen „gluco“ für Glucose, „manno“ für Mannose, „galacto“ für Galactose, „ribo“ für Ribose usw.

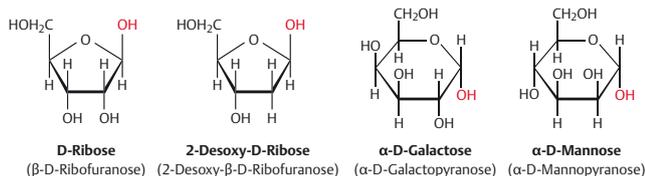
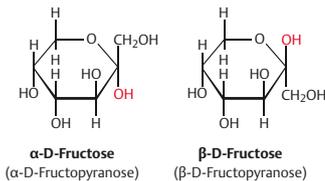
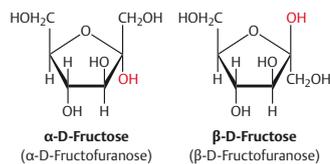
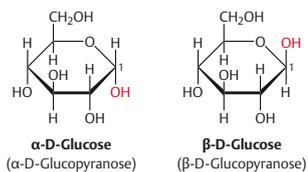


Abb. 1.6 Einige wichtige Monosaccharide in der Haworth-Projektion.

Lerntipp

Eventuell musst du aus der Bezeichnung von Monosacchariden die richtigen Schlüsse ziehen, ohne dass dir eine Strukturformel präsentiert wird. So sind α -D-Glucopyranose und α -D-Galactopyranose Epimere (S. 12), wie auch die offenkettigen Formen D-Glucose und D-Galactose. Da der Ringschluss bei beiden Molekülen am neu entstandenen asymmetrischen C-Atom (dem anomeren C-Atom) zu einer α -Konfiguration geführt hat, ist ihre Konfiguration an diesem C-Atom gleich und sie unterscheiden sich weiterhin nur an einem der chiralen C-Atome – dem C4.

Lerntipp

Möglicherweise werden dir in der Prüfung Strukturformeln von Monosacchariden in der Haworth-Projektion präsentiert und du musst sie erkennen. In der Vergangenheit war dies z. B. bei der β -D-Fructofuranose, der D-Ribose, der Galactose und der D-Glucose der Fall.

Wichtig ist, dass du die Bezeichnung des Monosaccharids richtig deuten kannst. Ob es sich bei den abgebildeten Molekülen um α - oder β -Anomere handelt, kannst du schnell entscheiden. Wenn du dann noch Furanosen von Pyranosen unterscheiden kannst, bist du möglicherweise schon am Ziel.

Du musst also die wichtigsten Monosaccharide in der Haworth-Projektion erkennen und auch in dieser Art der Darstellung Epimere identifizieren können.

Beachte: Nicht alle Moleküle, die in der Haworth-Projektion dargestellt werden, sind Monosaccharide. Das IMPP könnte auch Säuren darunter gemogelt haben. Schau dir die Substituenten also gut an.

Lerntipp

In einer Frage wollte das IMPP schon einmal wissen, welchen Kohlenhydratbaustein der abgebildete Wirkstoff **Azacidin** besitzt. Die Ribose, um die es geht, ist im Azacidin mit Azacytosin N-glykosidisch verbunden.

Hierbei kommt nur eine C₅-Verbindung infrage, weshalb es nicht Fructose, Glucose oder Mannose sein können. Zudem handelt es sich nicht um Desoxyribose, denn die OH-Gruppen am C2 und am C3 sind nicht zu übersehen.

Eine ähnliche Frage wurde auch zu **Ribavirin** gestellt, das als Nucleosidanalogen bei Hepatitis C eingesetzt wird. Es enthält ebenfalls eine N-glykosidisch gebundene D-Ribose.

Konformationsschreibweise. Die Haworth-Projektion beschreibt die räumliche Anordnung eines Pyranose- oder Furanoserings nicht vollständig. **Pyranosen** sind nicht eben gebaut, wie es in der Haworth-Darstellung vereinfachend angenommen wird. Stattdessen nehmen die Ringe eine **Sessel- oder eine Wannenkonformation** ein, die ineinander übergehen können. Aus der Geometrie der Bindungen ergibt sich, dass an jedem C-Atom des Ringes ein Substituent senkrecht zur Ringebene (**axial**) ausgerichtet ist und der andere schräg von der Ringebene weg steht (**äquatorial**).

Es gibt 2 Arten der Sesselkonformation von β -D-Glucopyranose: Das vierte C-Atom kann oberhalb der von den C-Atomen 2, 3 und 5 sowie vom Sauerstoffatom aufgespannten Ebene liegen oder auch unterhalb. Das erste C-Atom befindet sich dann unterhalb bzw. oberhalb der Ebene.

Auch **Furanoserings** sind nicht planar, sondern können sich so falten, dass 4 Atome etwa eine Ebene bilden und das fünfte (meist C2 oder C3) aus dieser Ebene ragt. Diese Konformation wird als **Envelope-Konformation** bezeichnet.

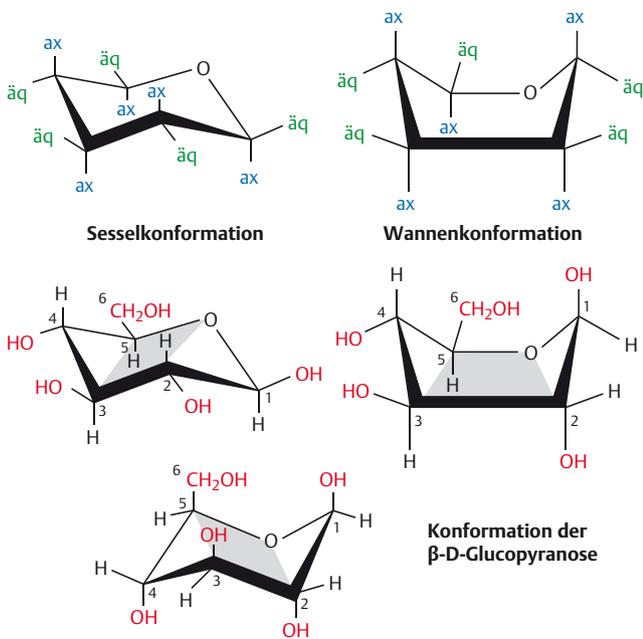


Abb. 1.7 Sessel- und Wannenform der β-D-Glucopyranose. Axiale Bindungen (ax) stehen nahezu senkrecht auf der Ringebene, äquatoriale (äq) befinden sich in etwa in der Ringebene.

Lerntipp

Für die Prüfung musst du erkennen können, ob Moleküle in der α- oder β-Form vorliegen und ob sie der D- oder L-Reihe angehören. Mach dir diese Einteilungen unbedingt klar und übe sie auch an den unterschiedlichen Projektionen, die für Kohlenhydrate üblich sind.

1.1.3 Chemische Eigenschaften und Reaktionen

Die offenen Ringstrukturen, mit denen Halbacetale im Gleichgewicht stehen, sind sehr reaktiv. Daher können Monosaccharide zu komplexen Kohlenhydraten wie Disacchariden (S. 12), Oligosacchariden und Polysacchariden (S. 14) verknüpft sein. Zudem gibt es zahlreiche Zuckerderivate, bei denen eine Hydroxygruppe des Zuckers durch einen Substituenten ersetzt ist oder bei denen ein C-Atom zu einer Carboxygruppe oxidiert wurde. Drei häufige Reaktionspartner sind Alkohole, Amine und Phosphate. Außerdem besitzen Monosaccharide einige Eigenschaften, die typisch für Aldehyde bzw. Ketone sind.

Oxidation

Da der Ringschluss von Aldosen und Ketosen eine Gleichgewichtsreaktion ist, liegen die Moleküle in wässriger Lösung zu einem geringen Teil auch in offenkettiger Form vor. Dies ist die Voraussetzung dafür, dass Monosaccharide über einige chemische Eigenschaften von Aldehyden und Ketonen verfügen. Zu diesen zählt die Fähigkeit des anomeren C-Atoms (bei Aldosen C1, bei Ketosen C2), schwache Oxidationsmittel wie zweiwertige Kupferionen (Cu^{2+}) zu reduzieren. In der offenkettigen Form wird der Carbonylkohlenstoff der Aldosen über ein Endiol zu einer Säure oxidiert (s. u.). Alle Monosaccharide besitzen diese Fähigkeit und werden als **reduzierende Zucker** bezeichnet.

Oxidation von Aldosen. Ein mildes Oxidationsmittel kann den Carbonylkohlenstoff der Aldehydgruppe (anomeres C-Atom) zur Carboxygruppe oxidieren. Es entsteht eine **Aldonsäure** (auch als On-Säure bezeichnet). Ein Beispiel dafür ist die Bildung von Glucuronsäure durch Oxidation von Glucose. Andere Aldosen führen zu anderen Aldonsäuren.

Die Oxidation der primären Hydroxygruppe am anderen Ende der Kohlenstoffkette (bei Glucose, Galactose und Mannose das C6-Atom) führt zur entsprechenden **Uronsäure** (Glucuron-, Galacturon- bzw. Mannuronsäure).

Aldarsäuren (auch Zuckersäuren genannt) entstehen durch starke Oxidationsmittel wie konzentrierte Salpetersäure. Die Oxidationsmittel oxidieren beide funktionellen Endgruppen der Aldose, sodass diese Säuren an beiden Enden der Kohlenstoffkette eine Carboxygruppe tragen. Aus D-Glucose entsteht auf diese Weise D-Glucarsäure.

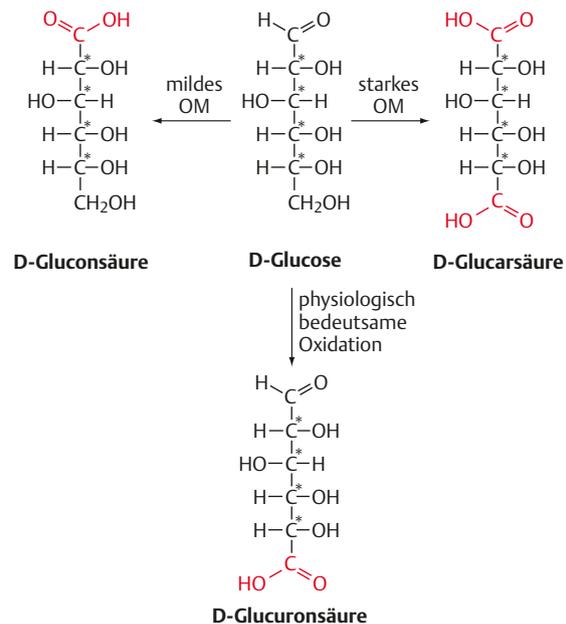


Abb. 1.8 Oxidationsprodukte der D-Glucose. OM, Oxidationsmittel; *, Chiralitätszentrum [Quelle: Boeck, Kurzlehrbuch Chemie, Thieme, 2018]

Ein weiteres **Oxidationsprodukt** von Monosacchariden ist die **L-Ascorbinsäure**. Bei der Herstellung erhält man durch eine Reduktion und mehrere Oxidationen des Ausgangsprodukts D-Glucose die 2-Keto-L-gulonsäure, die eine Keto-Enol-Tautomerie aufweist. Aus der Endiolform entsteht das Ringsystem der L-Ascorbinsäure (2,3-Endiol-L-gulonsäurelacton). Es handelt sich um eine Säure, da eine der OH-Gruppen an der Doppelbindung des Endiols relativ leicht ihr Proton abgeben kann.

Die L-Ascorbinsäure besitzt 2 Chiralitätszentren und kann daher in 4 stereoisomeren Formen vorkommen.

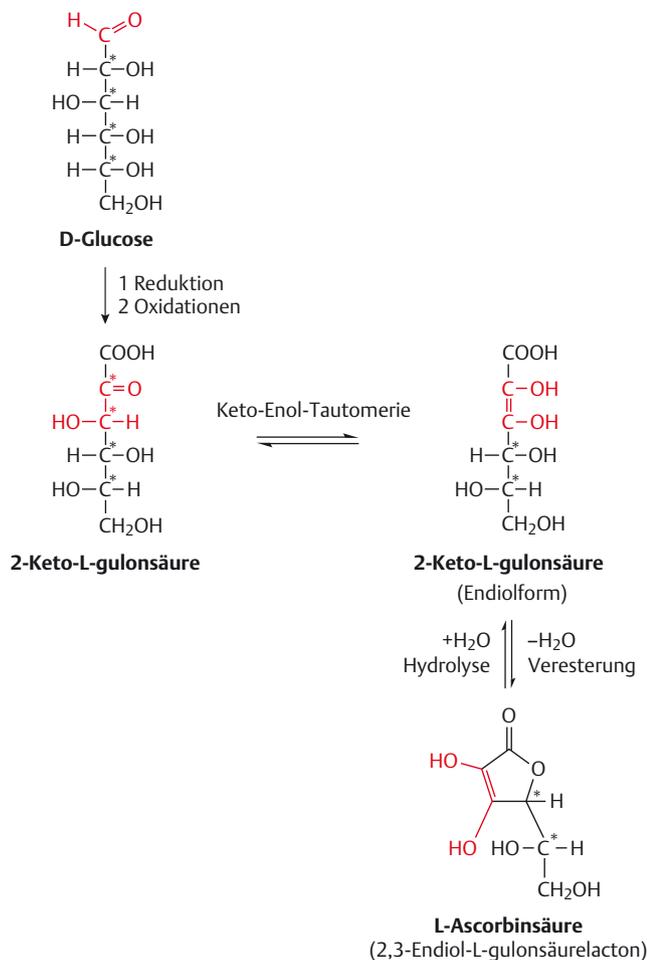


Abb. 1.9 Bildung von L-Ascorbinsäure. *, Chiralitätszentrum [Quelle: Boeck, Kurzlehrbuch Chemie, Thieme, 2018]

Reduktion

Der Carbonylkohlenstoff der **Aldehydgruppe** von Aldosen und der **Ketogruppe** von Ketosen kann mit einem geeigneten Mittel reduziert werden. So entstehen **Zuckeralkohole** (Alditole), die im chemischen Sinne Alkohole und keine Zucker mehr sind. Aufgrund der zahlreichen Hydroxygruppen spricht man auch von Polyalkoholen.

Bei der Reduktion des C1-Atoms der D-Glucose oder des C2-Atoms der D-Fructose entsteht der **Zuckeralkohol D-Sorbit** (Sorbitol). Aus D-Fructose kann aber auch **D-Mannit** (Mannitol) gebildet werden, das ein **Stereoisomer** des Sorbits ist.

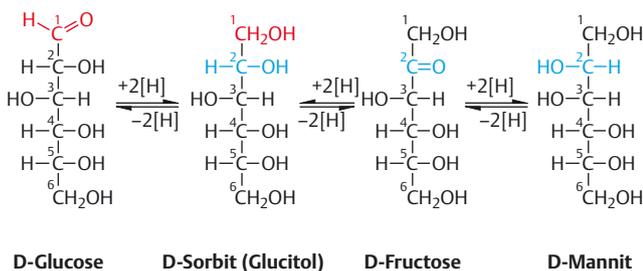


Abb. 1.10 Reduktion von D-Fructose und D-Glucose zu D-Sorbit.

Bildung einer glykosidischen Bindung

Die Hydroxygruppe am anomeren C-Atom eines Kohlenhydrats (**Glykon**) ist reaktiver als die übrigen Hydroxygruppen des Monosaccharids. In Gegenwart von Säuren kann die durch den Ringschluss entstandene halbacetalische OH-Gruppe, die an das anomere C-Atom gebunden ist, mit einer OH- oder der NH-Gruppe eines weiteren Moleküls eine **glykosidische Bindung** ausbilden (dabei wird ein Wassermolekül freigesetzt). Aus dem Halbacetal wird ein Vollacetal (Acetal; bei Sacchariden Glykosid genannt). Besonders häufig sind 2 Arten von glykosidischen Bindungen:

- **O-glykosidisch:** Verbindung zwischen der halbacetalischen Hydroxygruppe am anomeren C-Atom einer Zuckereinheit und einer OH-Gruppe eines anderen Moleküls
- **N-glykosidisch:** Verbindung zwischen der halbacetalischen Hydroxygruppe am anomeren C-Atom einer Zuckereinheit und einer NH-Gruppe eines anderen Moleküls.

Ist das zweite Molekül kein Zucker, dann bezeichnet man dieses als **Aglykon**. Sein Name wird dem Namen des Kohlenhydratbausteins vorangestellt. Die Bezeichnung des Glykosids endet auf **-osid**.

Glykosidische Bindungen sind leicht hydrolysierbar (z. B. durch verdünnte Säuren), aber auch Enzyme können das Aglykon abspalten.

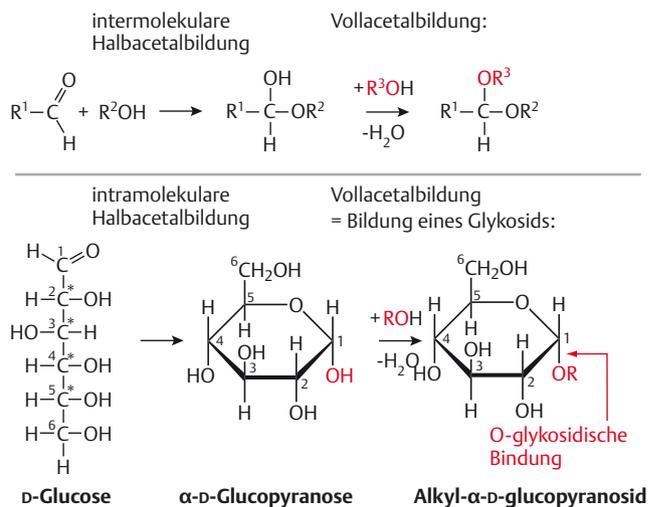


Abb. 1.11 Bildung eines Acetals und eines Glucopyranosids im Vergleich. *, Chiralitätszentrum [Quelle: Boeck, Kurzlehrbuch Chemie, Thieme, 2018]

IMPP-Fakten

!!! Du musst die wichtigsten **Monosaccharide** (z. B. D-Glucose und D-Fructose) in der **Fischer-Projektion** erkennen und wissen, welches die **D- und die L-Form** ist.

! Durch die **Zyklisierung** der offenkettigen Form zum Halbacetal erhöht sich die **Zahl der Chiralitätszentren** um 1.

!!! Beim **Ringschluss** können sich fünf- oder sechsgliedrige Ringe bilden. Ein Beispiel für den sechsgliedrigen Ring ist die Glucose, bei der die Hydroxygruppe am C5 der D-Glucose den Carbonylkohlenstoff der Aldehydgruppe nucleophil angreift und so **D-Glucopyranose** entsteht.

! Einen fünfgliedrigen Ring bezeichnet man als **Furanose**, einen sechsgliedrigen als **Pyranose**.

! Wenn die reaktive Gruppe eines **Halbacetals** eine Bindung mit einem anderen Molekül eingegangen ist, kann sich der Ring nicht mehr öffnen.

! Die beiden **zyklischen Halbacetale** der Monosaccharide, die sich nur in ihrer Konfiguration am ehemaligen Carbonylkohlenstoffatom unterscheiden, werden als **Anomere** bezeichnet.

!! Die Anomere **α - und β -D-Glucose** wandeln sich in wässriger Lösung über die offenkettige D-Glucose ineinander um, bis ein Gleichgewicht eingestellt ist. **Mutarotation** bezeichnet die mit der Gleichgewichtseinstellung einhergehende **Änderung des optischen Drehwerts** der Lösung.

! α -D-Glucopyranose und α -D-Galactopyranose sind **Epimere**.

!!!! Du musst die wichtigsten **Monosaccharide** (z. B. β -D-Fructofuranose, D-Ribose, β -D-Galactose und D-Glucose) in der **Haworth-Projektion** erkennen und wissen, welches die **α - und die β -Form** ist.

! Erkenne **Ribose** (C₅) in Azacitidin.

! **Ribavirin** enthält eine N-glykosidisch gebundene **D-Ribose**.

! Die **Azidität von L-Ascorbinsäure** beruht darauf, dass eine der OH-Gruppen des Endiols relativ leicht ein Proton abgeben kann.

!! **Sorbit** ist ein **Zuckeralkohol**, der durch **Reduktion von Glucose** am C1 entstehen kann.

! Bei der (säurekatalysierten) Bildung einer **glykosidischen Bindung** wird ein Molekül H₂O freigesetzt.

1.2 Stereochemie

Kohlenhydrate mit gleicher Summenformel können unterschiedliche räumliche Anordnungen haben und ihre Atome können verschieden miteinander verknüpft sein. 2 oder mehrere solcher Moleküle nennt man **Isomere**. Die Unterschiede zwischen 2 Isomeren entstehen durch Konstitution, Konfiguration und Konformation der jeweiligen Moleküle.

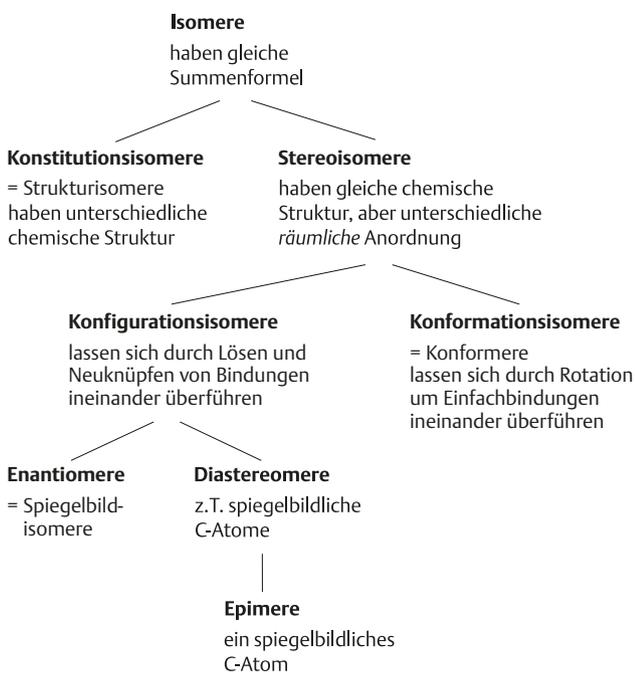


Abb. 1.12 Stereochemie der Kohlenhydrate. Übersicht über die verschiedenen Stereoisomere. [Quelle: Königshoff, Brandenburger, Kurzlehrbuch Biochemie, Thieme, 2018]

1.2.1 Konstitutionsisomere (= Strukturisomere)

Strukturisomere sind Moleküle, die die gleiche Summenformel haben, deren Atome aber unterschiedlich verknüpft sind. Sie haben also eine unterschiedliche chemische Struktur (Konstitution). Die Ausrichtung der Atome im Raum wird dabei nicht berücksichtigt. Ein Beispiel für Strukturisomere sind die Aldose (S.5) D-Mannose und die Ketose D-Fructose.

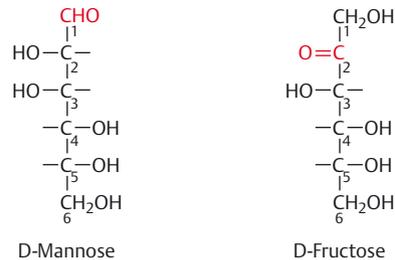


Abb. 1.13 Konstitutionsisomere. Die Aldehydgruppe der Mannose und die Ketogruppe der Fructose sind rot dargestellt. [Quelle: Königshoff, Brandenburger, Kurzlehrbuch Biochemie, Thieme, 2018]

1.2.2 Stereoisomere

Stereoisomere haben die gleiche Summenformel und die gleiche chemische Struktur (Konstitution), d. h., ihre Atome sind auf die gleiche Weise miteinander verknüpft. Sie unterscheiden sich in der **räumlichen Anordnung** ihrer Atome (Konfiguration). Man unterscheidet **Konfigurations-** und **Konformationsisomere**.

Konfigurationsisomere

Die Konfiguration eines Moleküls ist die räumliche Anordnung der Atome ohne Berücksichtigung von Anordnungen, die durch Rotation um Einfachbindungen entstehen (Konformation (S.12)). Moleküle, die sich durch das Lösen und Neuknüpfen von Bindungen ineinander überführen lassen, nennt man Konfigurationsisomere.

Enantiomere. Enantiomere sind Konfigurationsisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Diese Eigenschaft wird als Chiralität bezeichnet. Ein Molekül ist immer dann chiral, wenn es keine Symmetrieebene, kein Symmetriezentrum und keine Drehspiegelachse besitzt.

Merke: Ein **chirales Molekül** besitzt mindestens ein Kohlenstoffatom, das **4 verschiedene Substituenten** trägt. Dieses Kohlenstoffatom wird als **Chiralitätszentrum**, stereogenes Zentrum, Stereozentrum, chirales oder auch asymmetrisch substituiertes C-Atom bezeichnet.

Enantiomere besitzen immer mindestens ein Chiralitätszentrum. Enantiomere mit mehreren chiralen Zentren unterscheiden sich an allen chiralen C-Atomen. In der Fischer-Projektion (S.5) liegen **alle funktionellen Gruppen auf der jeweils anderen Seite**.

Ein wichtiges Beispiel unter den Sacchariden sind die Enantiomere **D-Glucose** und **L-Glucose**.

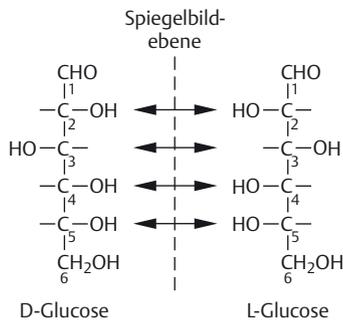


Abb. 1.14 Enantiomere. [Quelle: Königshoff, Brandenburger, Kurzlehrbuch Biochemie, Thieme, 2018]

Diastereomere. Konfigurationsisomere, die keine Enantiomere sind, bezeichnet man als Diastereomere. Bei ihnen gilt die spiegelbildliche Anordnung nicht für alle chiralen C-Atome. Ein Beispiel sind L-Glucose und D-Galactose, bei denen die Spiegelbildanordnung am C4 aufgehoben ist.

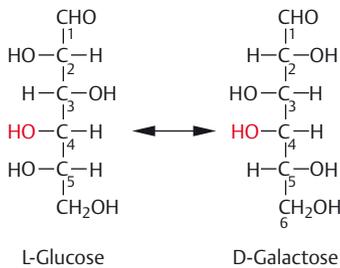


Abb. 1.15 Diastereomere. [Quelle: Königshoff, Brandenburger, Kurzlehrbuch Biochemie, Thieme, 2018]

Befindet sich die Spiegelbildanordnung an nur **einem** von mehreren chiralen C-Atomen, spricht man von **Epimeren**. Ein Beispiel sind die beiden Epimere der D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose. D-Mannose unterscheidet sich von D-Glucose am C2-Atom, D-Galactose am C4.

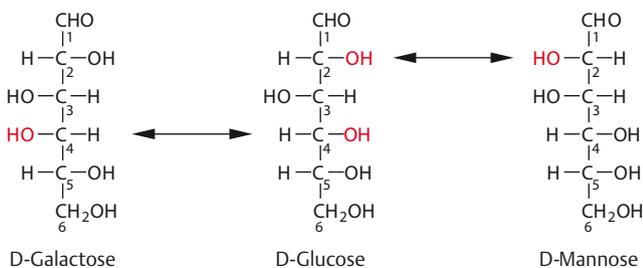


Abb. 1.16 Epimere. [Quelle: Königshoff, Brandenburger, Kurzlehrbuch Biochemie, Thieme, 2018]

Bei Sacchariden verwendet man außerdem den Begriff **Anomere**. Anomere sind ein Sonderfall der Epimere; sie unterscheiden sich am ersten chiralen C-Atom, dem anomeren C-Atom (S.7) oder anomeren Zentrum. Die Konfiguration des anomeren Zentrums wird durch die Präfixe **α** und **β** beschrieben. Auf diese Weise unterscheidet man beispielsweise α -D-Glucose von β -D-Glucose.

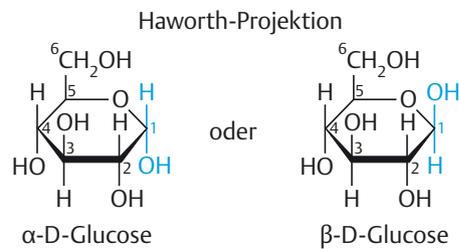


Abb. 1.17 Anomere. [Quelle: Boeck, Kurzlehrbuch Chemie, Thieme, 2018]

Konformationsisomere (= Konformere)

Konformationsisomere sind Stereoisomere, die sich durch **Rotation** um eine oder mehrere ihrer **Einfachbindungen** ineinander umwandeln lassen. Konformere der Monosaccharide werden üblicherweise in der Sessel- oder Wannenform dargestellt (verschiedene Sessel- und Wannenformen der β -D-Glucopyranose siehe Abb. 1.7).

IMPP-Fakten

- ! Strukturisomere sind Moleküle, die die **gleiche Summenformel** haben, deren Atome aber unterschiedlich verknüpft sind.
- ! D-Mannose und D-Fructose sind **Strukturisomere**.
- ! Die **α - und β -Form** eines Saccharids sind Anomere; eine Sonderform der **Stereoisomere**.
- ! **Enantiomere** mit mehreren chiralen Zentren haben an allen chiralen C-Atomen die jeweils **entgegengesetzte Konfiguration**.
- ! Bei **Epimeren** befindet sich die Spiegelbildanordnung nur an einem von mehreren chiralen C-Atomen.

1.3 Di- und Oligosaccharide

1.3.1 Disaccharide

Disaccharide sind Kohlenhydrate aus 2 O-glykosidisch (S.10) miteinander verbundenen Monosacchariden. Die O-glykosidische Bindung bildet sich zwischen der Hydroxygruppe am anomeren C-Atom (S.7) der einen Kohlenhydrateinheit und einer Hydroxygruppe einer zweiten Kohlenhydrateinheit. Die Reaktion entspricht der Bildung eines Vollacetals (Acetals) aus einem Halbacetal (S.7) wie α -D-Glucopyranose und einem Alkohol (die Hydroxygruppe eines zweiten Zuckermoleküls).

Je nach Orientierung der an der Bindung beteiligten Hydroxygruppe am anomeren C-Atom der ersten Zuckereinheit unterscheidet man **α - und β -glykosidische Bindungen**: Zeigt die OH-Gruppe am anomeren C-Atom in der Haworth-Projektion (S.7) nach unten, dann handelt es sich um eine α -glykosidische Bindung, zeigt sie nach oben, dann ist es eine β -glykosidische Bindung.

Nomenklatur von Disacchariden

Gemäß Konvention wird zunächst die **Konfiguration (α oder β)** am anomeren Kohlenstoffatom angegeben, das die erste Zuckereinheit mit der zweiten verbindet. Es folgt die nicht reduzierende Einheit mit der Erweiterung „-furanosyl“ für fünfgliedrige und „-pyranosyl“ für sechsgliedrige Ringe. Anschließend werden die beiden **beteiligten Kohlenstoffatome** angegeben und dann der zweite Rest. Es gibt zahlreiche Kurzformen dieser Vorgehensweise.