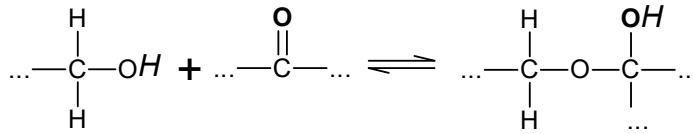


Zur Erinnerung: Beim Ringschluss der offenkettigen Form zu einem Ring kommt es zwischen der *Carbonylgruppe* (...C=O) und einer seiner Hydroxylgruppen zur Bildung eines intramolekularen **Halbacetals**:



Solange die neu entstandene OH-Gruppe, die *anomere OH-Gruppe*, am C₁-Atom vorhanden ist, kann sich der Ring jederzeit auch wieder öffnen und dabei die Carbonylgruppe hervorbringen. Je nachdem in welcher Orientierung der Ringschluss erfolgt kann die anomere OH-Gruppe in der HAWORTH-Formel nach unten (alpha-Konfiguration) oder nach oben (beta-Konfiguration) zeigen.

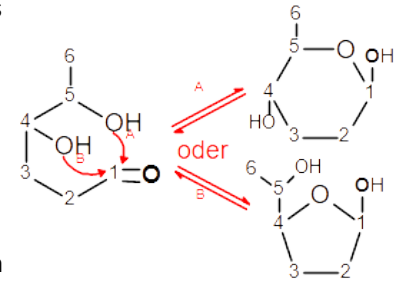


Abb. 1: Ringschluss durch Halbacetalbildung. Q: e.W.

Allgemein kann die Hydroxylgruppe des Halbacetals mit einer Hydroxylgruppe eines anderen Moleküls durch eine **Kondensationsreaktion** ein (**Voll-**)**Acetal** bilden:



Acetale zeichnen sich durch eine *Zwillingsethergruppe* aus: An einem C-Atom sitzen zwei verbrückende Sauerstoffatome. Handelt es sich bei der Halbacetalgruppe um die eines Zuckers, so spricht man auch von einem **Glykosid**. Bildet sich ein *Glykosid* mit einer beliebigen Hydroxylgruppe eines anderen Zuckermoleküls so entsteht ein **Zweifachzucker**

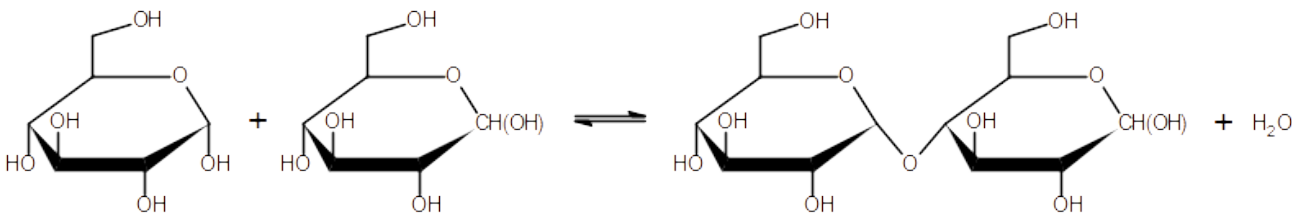
(**Disaccharid**). Die Verknüpfungsstelle, auch **glykosidische Bindung** genannt, kann sich hydrolytisch wieder öffnen. Die Spaltung zu Monosacchariden wird entweder durch Enzyme oder durch Säuren und Basen katalysiert. Ohne solche Hilfsreagenzien, sind die meisten Disaccharide auch in wässriger Lösung relativ stabil.

1. Beispiel: Maltose (Malzzucker)

empfohlenes Video (06:42 min) <https://youtu.be/XJ93pUNKrQA>



Maltose ist ein *Disaccharid*, das aus der glykosidischen Verknüpfung einer α -D-Glucose mit einem weiteren D-Glucose-Molekül entsteht. Es verknüpft sich die anomere OH-Gruppe, also die am C₁-Atom, mit der Hydroxylgruppe am C₄-Atom. Insgesamt liegt so eine **alpha-(1,4)-glykosidische Bindung** vor.



Beim zweiten Ring bleibt die Halbacetalgruppe erhalten. Der zweite Ring kann sich deshalb jederzeit wieder öffnen und anders herum wieder schließen, obwohl er ständig am ersten Ring gebunden bleibt. Deshalb ist in den Strukturformeln oben, die Konfiguration der anomeren OH-Gruppe am zweiten Ring offen gelassen, und als CH(OH) angegeben,

anstatt sich auf alpha-OH oder beta-OH festzulegen. In kristalliner Form existieren die beiden Verbindungen *alpha-Maltose* und *beta-Maltose* getrennt voneinander. In wässriger Lösung hingegen, stehen die beiden Raumisomere aufgrund der Möglichkeit der Ringöffnung hingegen im Gleichgewicht.

2. Beispiel: Cellobiose

Das Disaccharid Cellobiose ist ähnlich gebaut wie Maltose. Auch hier sind zwei D-Glucose-Moleküle *1,4-glykosidisch verknüpft*. Allerdings liegt die anomere OH-Gruppe, die an der Verknüpfung beteiligt ist, in β -Stellung vor. Während die anomere OH-Gruppe nach oben zeigt, zeigt die OH-Gruppe am C₄-Atom nach unten. Um das Molekül widerspruchsfrei als HAWORTH-Formel darstellen zu können, muss man deshalb einen der beiden Ringe drehen. Dabei muss in der HAWORTH-Darstellung zusätzlich auch die Orientierung aller Substituenten an den Chiralitätszentren (oben \leftrightarrow unten) vertauscht werden:

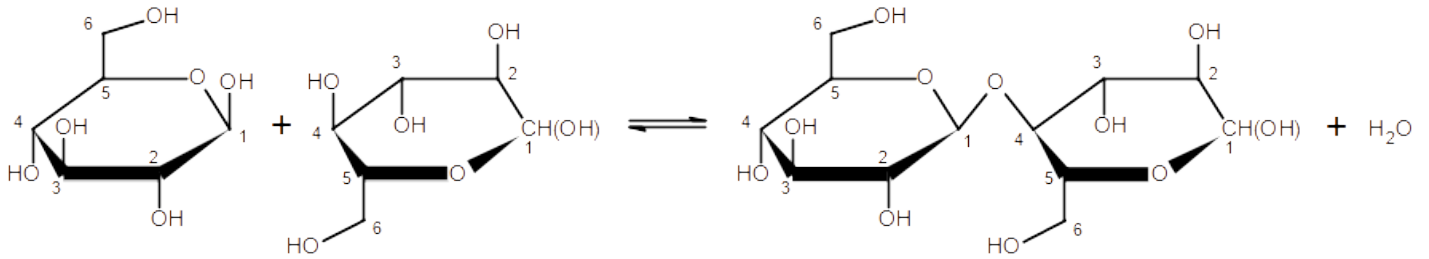


Abb. 2.1: Kondensationsreaktion zur Bildung der Cellobiose. Q: e.W.

2.1 Zeichnen Sie eine alternative Darstellung der Cellobiose, bei der der erste Ring gedreht ist.

Cellobiose ist das natürliche Abbauprodukt der Cellulose, aus dem die Zellwände von Pflanzen bestehen. Die meisten Bakterien, Pilze und höheren Lebewesen sind aufgrund fehlender Enzyme nicht in der Lage, Cellobiose zu spalten. Nur einige Protozoen und Pilze besitzen die notwendigen β -1,4-spaltenden Hydrolyse-Enzyme. Wiederkäuer halten sich solche Helfer beim Aufschließen der pflanzlichen Nahrung in

speziellen Mägen. Bei Termiten machen die einzelligen Helfer bis zur Hälfte des Lebendgewichts des Tieres aus!

Auch bei wässrigen Cellobioselösungen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen α -Cellobiose und β -Cellobiose ein, denn der zweite Ring kann sich aufgrund der freien anomeren OH-Gruppe leicht öffnen und anders herum schließen.

3. Saccharose ist das wichtigste Disaccharid

Saccharose (Haushaltszucker, Kristallzucker, Rohrzucker, Rübenzucker) ist das Glykosid zwischen einer α -D-Glucose und einer β -D-Fructose. Im Unterschied zur Cellobiose und Maltose sind bei diesem Disaccharid hier die beiden anomeren Hydroxylgruppen miteinander verknüpft. Es handelt sich also um eine α,β -1,2-glykosidische Bindung. Damit die beiden anomeren Hydroxylgruppen einander zugewandt sind, muss die β -D-Fructose gedreht werden, diesmal ist die Drehachse vertikal. Dabei muss in der HAWORTH-Darstellung zusätzlich auch die Orientierung aller Substituenten an den Chiralitätszentren (oben \leftrightarrow unten) vertauscht werden:

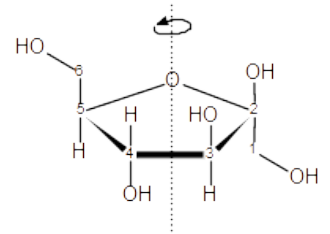


Abb.3.1: β -D-Fructose mit der Drehachse. Q: e.W.

3.1 Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Bildung der Saccharose

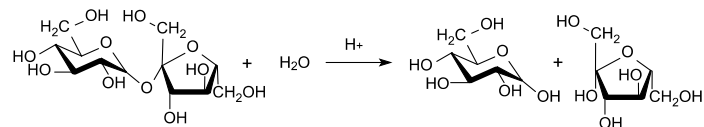
Da beide anomeren Hydroxylgruppen in der glykosidischen Bindung verknüpft sind, lässt sich keiner der beiden Zuckerringe öffnen. In eine Saccharoselösung sind also keine Carbonylgruppen von offenkettigen Aldosen oder Ketosen vorhanden. Die entsprechenden Nachweisreaktionen für der Aldehydgruppe (**FEHLING-PROBE**, **SILBERSPIEGELPROBE**) und die Ketogruppe fallen negativ aus.

Abb. 3.2: Säurekatalysierte Rohrzuckerinversion. Q: wikicommons

Die Spaltung von Saccharose in Glucose und Fructose wird als **Inversion** bezeichnet, da sich der *spezifische Drehwinkel* in die entgegengesetzte Richtung verändert ($+66,5^\circ \rightarrow -20^\circ$). Die Inversion kann entweder mit dem Enzym **Invertase** oder säurekatalytisch erfolgen:

Das 1:1-Reaktionsgemisch aus D-Glucose und D-Fructose wird als **Invertzucker** bezeichnet. Das Gemisch hat bezogen auf die Gesamtzuckermasse ungefähr die gleiche Süßkraft wie Saccharose. Invertzucker wird industriell in großen Mengen hergestellt. Das Gemisch ist hygroskopisch und führt deshalb zu einer cremigen bis sirupösen Konsistenz. Das ist besonders bei Konditoreiprodukten wie Sahnetörtchen sehr beliebt (**Invertzuckercreme**).

Auch Honig ist chemisch weitgehend cremiger Invertzucker. Er wird enzymatisch durch Arbeitsbienen aus **Nektar** gebildet. Meist überwiegt in Honig etwas die Fructose gegenüber der Glucose, weil Nektar neben Saccharose auch schon Fructose enthält. Untersuchungen zeigen, dass „Honig“-Produkte häufig mit billigerer Invertzuckercreme gestreckt sind.



3.2 Lactose ist das Disaccharid aus β -D-Galactose (siehe Formel rechts) und D-Glucose (mit einer β -1,4-glykosidischen Bindung). Geben Sie die Haworth-Formel an.

